

ESTIMACIONES
del
INGRESO DE CLORURO EN HORMIGÓN
y de la
DESPASIVACIÓN LOCALIZADA DE ARMADURAS

YURY ANDRÉS VILLAGRÁN ZACCARDI

bajo la dirección de
ÁNGEL ANTONIO DI MAIO y ROBERTO ROMAGNOLI

Tesis
para acceder al grado de
Doctor en Ingeniería
Departamento de Construcciones, Facultad de Ingeniería.
Universidad Nacional de La Plata, 2012.

*“Reinforced concrete is a patient material,
all too tolerant of torture”.*

(El hormigón armado es un material paciente, demasiado tolerante a la tortura)

Elizabeth B. Mock
(The architecture of bridges, 1949)

AGRADECIMIENTOS

Los trabajos que se presentan a continuación fueron realizados en el Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica, más conocido como LEMIT, en el marco de una Beca Doctoral de CONICET.

Las cosas suman valor si se comparten. La compañía en este proceso me ayudó a disfrutar las tareas. Además de compañía, mucha gente colaboró directamente conmigo para conseguir el resultado que presento a continuación y que pretendo llamar "Mi Tesis". A todos, muchas gracias.

Y para hacer un reconocimiento apropiado, cito nombres y apellidos. Ellos son: Ángel Di Maio, Roberto Romagnoli, Luis Traversa, Carmen Andrade, Valeria Taus, Claudio Zega, Alejandra Bértora, Celeste Torrijos, Silvia Zicarelli, Maximiliano Canosa, Víctor Célis, Alejandro Pítori, David Barrena, Javier Miño.

Y.A. Villagrán Zaccardi, Estimaciones del ingreso de cloruro en hormigón y de la despasivación localizada de armaduras. Tesis de Doctorado, Departamento de Construcciones, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2012, 237p.

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 de cloruro se produce por la solución de poro actuando como vehículo, ya sea por difusión iónica, permeabilidad, absorción o migración. La velocidad de ingreso se ve afectada por diversos parámetros relacionados con el medio y con el material.

Pueden aplicarse diversas metodologías en laboratorio para estimar la velocidad de ingreso de cloruro en el hormigón, aunque no existe claridad acerca de la conveniencia de utilizar una u otra. Asimismo, son muy variados los datos que refieren al contenido umbral de cloruro, que ocasiona la despasivación localizada del acero.

En este trabajo de tesis se realizaron estudios para evaluar la velocidad de penetración de cloruro en hormigón por diversos métodos de laboratorio, los cuales son cotejados con perfiles de ingreso de cloruro en atmósfera natural. Se estudiaron variables tecnológicas como la relación a/mc , tipo de cemento, uso de adiciones minerales como escoria de alto horno y *filler* calcáreo. También se presenta un análisis de despasivación de armaduras por cloruro mediante un método acelerado, y los valores de referencia obtenidos.

En último lugar, se plantea un modelo de ingreso que incorpora propiedades de transporte del hormigón para predecir la penetración de cloruro en el mismo.

Los aportes principales que resultan de este trabajo se centran en la determinación de la relación entre resultados de laboratorio y de exposición atmosférica natural marina, y de correlación entre distintos métodos de ensayo de laboratorio. Asimismo, se realizan modelizaciones del ingreso de cloruro relacionadas con la termodinámica del hormigón y sus propiedades higroscópicas. Pudo comprobarse que el desarrollo actual de la industria del hormigón implica la consideración de otros parámetros además de la relación a/mc . Se determinó la baja conveniencia de aplicar el método ASTM C1202 frente a otros métodos por migración, y el potencial del parámetro resistividad para ser aplicado a la durabilidad en ambiente marino. Se presentan valores de contenidos umbrales de cloruro para hormigones con Cemento Portland Normal, en función de la relación a/mc . Por otra parte, los resultados destacan la relación entre el ingreso de cloruro y el grado de saturación del hormigón y su relación con la humedad ambiental. Finalmente se presenta un modelo numérico del ingreso de cloruro en hormigón saturado y no saturado, que es cotejado con los datos experimentales.

Y.A. Villagrán-Zaccardi, *Estimations of Chloride Ingress into Concrete and Reinforcement Pitting. Doctor Thesis, Department of Constructions, Faculty of Engineering, National University of La Plata, Argentina, 2012, 237p.*

ABSTRACT

The period for the onset of corrosion of reinforced concrete in marine environment is defined by the resistance of cover concrete to chloride ingress from the environment. Chloride transport is caused by pore liquid acting as vehicle, either by ionic diffusion, permeability, absorption or migration. The ingress rate is affected by several parameters related to the environment and the material.

Several laboratory methodologies may be applied in order to estimate the rate of chloride ingress in concrete, but there is no clarity about the convenience of one or another. There are also very varied data referred to the chloride threshold content, which causes reinforcement pitting.

In this work, studies were conducted to assess the penetration rate of chloride in concrete by various laboratory methods, which are compared to chloride ingress profiles in the marine natural atmosphere. The studied technological variables were w/c ratio, cement type, and the use of mineral admixtures such as blast furnace slag and limestone filler. An analysis of reinforcement depassivation by chloride by an accelerated method, and the obtained reference values, are presented as well.

Last, a model which incorporates concrete transport properties to predict chloride ingress into concrete is set.

The main contributions are the determination of the relationship between laboratory results and natural marine atmospheric exposure, and correlation between these same laboratory results. Also, chloride ingress was modeled in relation with concrete thermodynamics and its hygroscopic properties. It could be seen that the current development of the concrete industry needs the consideration of parameters further the w/cm ratio. Low suitability of ASTM C1202 method in comparison with other migration methods and the potentiality of resistivity as durability index in the marine environment were determined. Chloride threshold values for Ordinary Portland Cement concrete are presented, in relation with the w/cm. Moreover, the findings highlight the relationship between chloride ingress and the saturation degree of concrete and its relation to the environmental humidity. Finally, a numerical model for chloride ingress into saturated and unsaturated concrete is presented and contrasted to the obtained experimental data.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	V
RESUMEN.....	I
ABSTRACT	II
CONTENIDO.....	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	XII
NOTACIÓN.....	XIII
NOMENCLATURA.....	XVII
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS	3
Capítulo 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
1.1. Enfoque durable.....	5
1.1.1. Enfoques durables prestacional y prescriptivo	5
1.1.2. Solicitación ambiental marina.....	5
1.2. Factores de atenuación del ingreso de cloruro en hormigón	10
1.2.1. Relación agua/material cementíceo (a/mc)	10
1.2.2. Contenido de cemento	11
1.2.3. Consideraciones constructivas.....	12
1.2.4. Curado.....	13
1.2.5. Adiciones minerales	13
1.2.5.1. Escoria de alto horno.....	14
1.2.5.2. <i>Filler</i> calcáreo.....	15
1.2.6. Cemento Pórtland Normal	16
1.2.7. Cemento Pórtland Compuesto	16
1.2.8. Indicadores de durabilidad	18
1.2.8.1. Resistencia	18
1.2.8.2. Succión capilar	18
1.2.8.3. Permeabilidad	20
1.2.8.4. Resistividad eléctrica.....	20
1.2.9. Durabilidad potencial en base a indicadores.....	21
1.3. Transporte de cloruro en hormigón.....	22
1.3.1. Generalidades.....	22
1.3.2. Difusión.....	24
1.3.2.1. Primera ley de Fick.....	24
1.3.2.2. Segunda ley de Fick.....	24
1.3.3. Variable tiempo.....	26
1.3.4. Capacidad de retención de cloruro	28
1.3.5. Grado de saturación y advección	32

1.3.6.	Ecuación de Nernst-Planck.....	35
1.4.	Modelización numérica de ingreso de cloruro	37
1.4.1.	Generalidades.....	37
1.4.2.	Condiciones iniciales y de borde	38
1.4.3.	Modelo de Saetta [Saetta <i>et al.</i> 1993].....	38
1.4.4.	ClinConc [Tang 1996, HETEK 1997, Tang y Nilsson 2000]	41
1.4.5.	Modelo de Boddy [Boddy <i>et al.</i> 1999].....	43
1.4.6.	Modelo de [Samson y Marchand 1999].....	44
1.4.7.	Ms Diff [Truc <i>et al.</i> 2000].....	48
1.4.8.	Modelo de [Martín Pérez 2001]	50
1.4.9.	Modelo de [Meijers 2003]	52
1.4.10.	Modelo de [Johannesson and Nyman 2010].....	55
1.5.	Contenido crítico de cloruro	56
1.5.1.	Generalidades.....	56
1.5.2.	Fenómeno de picado.....	57
1.5.3.	Detección electroquímica de la despasivación de armaduras	58
1.5.3.1.	Potencial de corrosión [Galvele y Duffó 1995].....	58
1.5.3.2.	Corriente de corrosión.....	60
1.5.3.3.	Resistividad del hormigón de recubrimiento	61
1.5.3.4.	Contenido umbral de cloruro.....	63
1.6.	SUMARIO del Capítulo 1	65
Capítulo 2.	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	67
2.1.	Materiales	67
2.1.1.	Agregados	67
2.1.2.	Cementos.....	68
2.1.3.	Adiciones minerales.....	68
2.1.4.	Aditivo químico.....	70
2.1.5.	Dosificación de hormigones	70
2.2.	Determinaciones de propiedades de transporte relacionadas.....	72
2.2.1.	Velocidad de absorción capilar	72
2.2.2.	Resistividad.....	73
2.2.3.	Penetración de agua a presión.....	74
2.2.4.	Isotermas de adsorción de agua.....	74
2.2.5.	Difusión de vapor de agua.....	76
2.3.	Determinaciones de la velocidad de ingreso de cloruro en hormigón....	78
2.3.1.	Métodos difusionales: Inmersión.....	78
2.3.2.	Métodos migracionales	79
2.3.2.1.	Método Multirrégimen.....	80
2.3.2.2.	Método CTH.....	82
2.3.2.3.	Método ASTM C 1202	84
2.3.3.	Ingreso de cloruro en hormigones en atmósfera marina.....	85
2.3.4.	Análisis del contenido de cloruro en hormigón	86
2.3.4.1.	Extracción de cloruro con ácido.....	87
2.3.4.2.	Extracción de cloruro con agua.....	87
2.3.5.	Titulación Mohr [Skoog <i>et al.</i> 2005].....	89

2.3.6.	Titulación Charpentier- Volhard	90
2.3.6.1.	Contenido de cloruro total según IRAM 1857	91
2.3.6.2.	Contenido de cloruro soluble en agua según IRAM 1857	94
2.3.6.3.	Estudio preliminar de los métodos de análisis.....	96
2.3.6.4.	Selección de metodología de análisis.....	99
2.4.	Determinaciones de contenido crítico de cloruro en hormigón armado	100
2.4.1.	Método migracional de ingreso [PrUNE 83992-2 2011]	100
2.4.2.	Método difusional de ingreso	102
2.4.3.	Metodologías aplicadas a cada hormigón estudiado	102
2.5.	SUMARIO del Capítulo 2	103
Capítulo 3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	105
3.1.	Propiedades relacionadas.....	105
3.1.1.	Resistencia a compresión.....	105
3.1.2.	Absorción capilar	108
3.1.3.	Resistividad eléctrica y absorción de agua.....	111
3.1.4.	Penetración de agua a presión	114
3.1.5.	Isotermas de adsorción de agua y resistividad en estado no saturado..	116
3.1.6.	Difusión de vapor de agua	122
3.2.	Migración de cloruro.....	124
3.2.1.	Método CTH.....	124
3.2.2.	Método Integral.....	126
3.2.3.	Método ASTM C1202	128
3.2.4.	Método multirrégimen.....	131
3.3.	Ingreso de cloruro en probetas en inmersión	136
3.4.	Ingreso de cloruro en probetas en exposición atmosférica marina	138
3.5.	Capacidades de retención de cloruro.....	141
3.6.	Consistencia de resultados de propiedades tecnológicas e ingreso de cloruro	145
3.7.	Despasivación de armaduras	151
3.7.1.	Método migracional	151
3.7.2.	Método difusional.....	162
3.8.	SUMARIO del Capítulo 3	163
Capítulo 4.	PREDICCIÓN NUMÉRICA Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL	167
4.1.	Modelo de ingreso de cloruro	167
4.1.1.	Planteo.....	167
4.1.2.	Variable temperatura	168
4.1.3.	Variable contenido de solución de poro.....	170
4.1.4.	Variable contenido de cloruro.....	171
4.2.	Análisis de sensibilidad y adopción de valores para los parámetros utilizados	173
4.2.1.	Parámetros de temperatura.....	173
4.2.2.	Parámetros de humedad.....	177
4.2.3.	Parámetros de cloruro.....	182
4.3.	Modelización numérica y ajuste a datos experimentales.....	185

4.4. SUMARIO del Capítulo 4	193
CONCLUSIONES	195
RECOMENDACIONES DE ESTUDIOS FUTUROS	199
REFERENCIAS	i

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Deterioro del hormigón armado por corrosión de armaduras.	7
Figura 1.2. Evolución de la corrosión de armaduras en hormigón armado [Rostam 2000].	8
Figura 1.3. 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].	17
Figura 1.4. Difusividades en inmersión versus velocidad de absorción capilar [Villagrán Zaccardi et al. 2010a].	19
Figura 1.5. Difusividades atmosférica versus velocidad de succión capilar [Villagrán Zaccardi et al. 2010a].	19
Figura 1.6. Difusividad en inmersión versus difusividad atmosférica [Villagrán Zaccardi et al. 2010] CPC = Cemento Pórtland Compuesto; CPN =Cemento Pórtland Normal; CPF = Cemento Pórtland Fillerizado [IRAM 50000 2000].	35
Figura 1.7. Modelo de corrosión por picado [Broomfield 1997].	58
Figura 1.8. Esquema de medición de potencial de corrosión.	60
Figura 1.9. Relación entre la resistividad y la velocidad de corrosión.	62
Figura 1.10. Relación entre el riesgo de corrosión y el contenido de cloruro.	65
Figura 2.1. Espectroscopía infrarroja de aditivo químico.	70
Figura 2.2. Los seis tipos de isotermas de adsorción físico-química.	75
Figura 2.3. Muestras para determinaciones de adsorción de agua y resistividad en estado no saturado.	76
Figura 2.4. Muestras para determinaciones de difusión de vapor de agua.	77
Figura 2.5. Celdas de migración.	81
Figura 2.6. Concentración de cloruro en celda inferior vs. tiempo.	81
Figura 2.7. Ensayo CTH.	82
Figura 2.8. Muestra ensayada según CTH.	83
Figura 2.9. Esquema de probetas utilizadas y perfil de ingreso a analizar.	85
Figura 2.10. Exposición de probetas para análisis del ingreso de cloruro en Mar del Plata.	85
Figura 2.11. Relación de valoraciones con soluciones AgNO ₃ 0,05N y 0,1N.	96
Figura 2.12. Relación entre los contenidos de cloruros determinados según RILEM TC 178-TMC y según IRAM 1857 Método C.	97
Figura 2.13. Comparación entre aplicaciones de los métodos Volhard y Mohr.	98
Figura 2.14. Ensayo integral de ingreso de cloruro y despasivación de armaduras.	101
Figura 2.15. Frente de penetración en ensayo integral.	101
Figura 3.1. Resistencia cilíndrica característica a compresión en hormigones Nxx: N35, N40, N45 y N50.	105
Figura 3.2. Resistencia cilíndrica a compresión en hormigones E40, EF40 y F40 (en comparación con N40).	107

Figura 3.3. Resistencia cilíndrica a compresión en hormigones N41, C41, NP, NC, C45, N61 y C61 (en comparación con N40 y N45).	107
Figura 3.4. Absorción capilar en hormigones Nxx.....	108
Figura 3.5. Absorción capilar en hormigones EF40, E40 y F40.	109
Figura 3.6. Absorción capilar en hormigones N41, C41, N61 y C61.....	109
Figura 3.7. Absorción capilar en hormigones NP, NC y C45.	110
Figura 3.8. Absorción de agua 24h en inmersión.	111
Figura 3.9. Resistividad eléctrica en hormigones saturados Nxx, EF40, E40, F40, C41, C61, N41 y N61.....	112
Figura 3.10. Porosidad volumétrica determinada mediante absorción de agua 24h.....	113
Figura 3.11. Relaciones entre resistividad y porosidad medida por absorción de agua 24h en hormigones Nxx (N35, N40, N45 y N50), E40, EF40, F40, C41, C61, N41 y N61.	114
Figura 3.12. Resultados de penetración media de agua a presión.....	115
Figura 3.13. Resultados de penetración máxima de agua a presión.....	115
Figura 3.14. Permeabilidades de hormigones estimados en base al ensayo de penetración de agua a presión.	116
Figura 3.15. Relaciones porcentuales entre contenidos máximos de agua evaporable determinados en probetas de 10x20cm y en rebanadas para determinaciones de isotermas de adsorción de agua.	117
Figura 3.16. Relaciones entre resistividades determinadas en rodajas de 10x5cm y en rebanadas para determinaciones de isotermas de adsorción de agua.	118
Figura 3.17. Isotermas de adsorción de agua en hormigones Nxx.	119
Figura 3.18. Relación entre resistividad y humedades relativas para hormigones Nxx. ..	120
Figura 3.19. Relación entre resistividad y los contenidos de agua evaporable para hormigones Nxx.	121
Figura 3.20. Resistividades de acuerdo a método estándar en hormigones Nxx saturados y resistividades medidas en rodajas en hormigones Nxx no saturados, en función de la fracción volumétrica de agua evaporable.....	121
Figura 3.21. Difusión de vapor de agua en hormigones Nxx, HR interna = 11%.	122
Figura 3.22. Difusión de vapor de agua en hormigones E40, EF40 y F40, HR interna = 11%.	123
Figura 3.23. Difusión de vapor de agua en hormigones Nxx, HR interna = 75%.	123
Figura 3.24. Difusión de vapor de agua en hormigones E40, EF40 y F40, HR interna = 75%.	124
Figura 3.25. Coeficientes D_{CTH} en hormigones Nxx, E40, EF40, F40, C41, C61, N41 y N61.	125
Figura 3.26. Relación entre la conductividad y el coeficiente D_{CTH}	126
Figura 3.27. Relación entre el coeficiente D_{INTE} y la relación a/mc	127
Figura 3.28. Relación entre coeficientes D_{INTE} y D_{CTH}	128
Figura 3.29. Resultados ensayo ASTM C1202.....	129
Figura 3.30. Relación entre coeficientes D_{CTH} y carga Q_e de ASTM C1202.....	129
Figura 3.31. Relación entre resistividad y carga Q_e de ASTM C1202.	130
Figura 3.32. Evolución del contenido de cloruro en ensayo multirrégimen, hormigón N35.	131

Figura 3.33. Evolución del contenido de cloruro en ensayo multirrégimen, hormigón N40.	132
Figura 3.34. Evolución del contenido de cloruro en ensayo multirrégimen, hormigón N45.	132
Figura 3.35. Evolución del contenido de cloruro en ensayo multirrégimen, hormigón N50.	133
Figura 3.36. Coeficientes de migración no estacionarios en ensayo multirrégimen.....	134
Figura 3.37. Coeficientes de migración en régimen estacionario en ensayo multirrégimen.	134
Figura 3.38. Relación entre coeficientes de migración en ensayo multirrégimen, en estado estacionario y estado no estacionario.	135
Figura 3.39. Capacidades de retención de cloruro obtenidas a partir del ensayo multirrégimen.	135
Figura 3.40. Perfiles de ingreso de cloruro en hormigón Nxx en inmersión solución NaCl 3%, 6 meses.....	136
Figura 3.41. Perfiles de ingreso de cloruro en hormigón Nxx en inmersión solución NaCl 3%, 12 meses.....	137
Figura 3.42. Coeficientes D_{imm} obtenidos de los perfiles de ingreso en inmersión para hormigones Nxx.....	138
Figura 3.43. Perfiles de ingreso de cloruro en hormigón Nxx en exposición en atmósfera marina natural, 16 meses.	139
Figura 3.44. Coeficientes D_{atm} obtenidos de los perfiles de ingreso en atmósfera marina para hormigones Nxx.....	139
Figura 3.45. Relación de coeficientes D_{atm}/D_{imm} para hormigones Nxx.....	141
Figura 3.46. Relaciones entre cloruro libre y cloruro retenido en hormigones Nxx.....	142
Figura 3.47. Perfiles de cloruro retenido en hormigones Nxx en inmersión NaCl 3%.....	143
Figura 3.48. Perfiles de cloruro retenido en hormigones Nxx en exposición marina.....	144
Figura 3.49. Relación entre coeficientes aparentes de difusión en hormigones Nxx.....	145
Figura 3.50. Relación entre coeficientes de difusión aparente y velocidades de succión capilar, para hormigones Nxx.....	146
Figura 3.51. Relación entre la velocidad de succión capilar y el método ASTM C 1202....	147
Figura 3.52. Relación entre D_{imm} y resistencia a compresión a 28d para hormigones Nxx.	148
Figura 3.53. Valores relativos de parámetros evaluados para hormigones Nxx.....	149
Figura 3.54. Valores relativos de parámetros evaluados para hormigones E40, EF40 y F40.	150
Figura 3.55. Valores relativos de parámetros evaluados para hormigones N41, N61, C41 y C61.	150
Figura 3.56. Valores relativos de parámetros evaluados para hormigones NP, NC y C45.	151
Figura 3.57. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N35 saturadas.....	152
Figura 3.58. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N40 saturadas.	152
Figura 3.59. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N45 saturadas.....	152
Figura 3.60. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N50 saturadas.	153
Figura 3.61. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N35 no saturadas.	153
Figura 3.62. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N40 no saturadas.	153

Figura 3.63. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N45 no saturadas.....	154
Figura 3.64. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N50 no saturadas.....	154
Figura 3.65. Contenidos de cloruro respecto al peso del hormigón, determinados en probetas saturadas, luego de ensayo integral.....	155
Figura 3.66. Contenidos de cloruro respecto al peso del hormigón, determinados en probetas no saturadas, luego de ensayo integral.....	155
Figura 3.67. Contenidos de cloruro respecto al peso de cemento, determinados en probetas saturadas, luego de ensayo integral.....	156
Figura 3.68. Contenidos de cloruro respecto al peso de cemento, determinados en probetas no saturadas, luego de ensayo integral.....	156
Figura 3.69. Evolución de la resistividad de los hormigones Nxx en el ensayo integral, probetas saturadas en vacío.....	158
Figura 3.70. Evolución de la resistividad de los hormigones Nxx en el ensayo integral, probetas no saturadas.....	158
Figura 3.71. Resistividades mínimas de los hormigones Nxx en el ensayo integral, probetas saturadas en vacío.....	159
Figura 3.72. Resistividades mínimas de los hormigones Nxx en el ensayo integral, probetas no saturadas.....	159
Figura 3.73. Picaduras en barras ensayadas por método integral en probetas saturadas.	160
Figura 3.74. Picaduras en barras ensayadas por método integral en probetas no saturadas.....	161
Figura 3.75. E_{corr} en probetas en contacto con solución NaCl 0,5N, series N35 y N40.....	162
Figura 3.76. E_{corr} en probetas en contacto con solución NaCl 0,5N, series N45 y N50.....	163
Figura 3.77. Relación entre contenidos umbrales por método difusivo y contenidos umbrales por método migracional.....	163
Figura 4.1. Evolución de la temperatura ambiente media diaria en Mar del Plata, 2005-08.....	173
Figura 4.2. Evolución de temperaturas ambiente máxima y mínima diarias en la ciudad de Mar del Plata, 2005-08.....	174
Figura 4.3. Evolución de la temperatura durante 3 días en capa de hormigón de 0,15m.	174
Figura 4.4. Evolución de la temperatura durante 3 días a profundidades de 0, 2,5, 5 y 15cm.....	175
Figura 4.5. Variación del rango de temperatura relativo con la profundidad, para un período de 3 días.....	175
Figura 4.6. Evolución de la temperatura durante 3 años en capa de hormigón de 0,15m.	176
Figura 4.7. Evolución de la temperatura durante 3 años a profundidades de 0, 2,5, 5 y 15cm.....	176
Figura 4.8. Variación del rango de temperatura relativo con la profundidad, para un período de 3 años.....	177
Figura 4.9. Isotermas según regresiones a equilibrios higroscópicos.....	177
Figura 4.10. Capacidades de humedad de los hormigones.....	178
Figura 4.11. Evolución de la humedad relativa ambiente en Mar del Plata, 2007-10.....	179
Figura 4.12. Evolución de la humedad relativa en el interior de hormigón N35.....	180
Figura 4.13. Evolución de la humedad relativa en el interior de hormigón N40.....	180
Figura 4.14. Evolución de la humedad relativa en el interior de hormigón N45.....	181

Figura 4.15. Evolución de la humedad relativa en el interior de hormigón N50.....	181
Figura 4.16. Incidencia de la profundidad de la cara mojada, p_i	182
Figura 4.17. Influencia de la capacidad de retención en la modelización.....	184
Figura 4.18. Incidencia de valores de parámetros de retención en la modelización.	184
Figura 4.19. Incidencia del potencial de membrana en la modelización.....	185
Figura 4.20. Modelización para N35 en inmersión, 6 y 12m.	187
Figura 4.21. Modelización para N40 en inmersión, 6 y 12m.	187
Figura 4.22. Modelización para N45 en inmersión, 6 y 12m.	187
Figura 4.23. Modelización para N50 en inmersión, 6 y 12m.	188
Figura 4.24. Modelización para N35 en exposición atmosférica, 16m.....	189
Figura 4.25. Modelización para N40 en exposición atmosférica, 16m.....	189
Figura 4.26. Modelización para N45 en exposición atmosférica, 16m.....	190
Figura 4.27. Modelización para N50 en exposición atmosférica, 16m.....	190
Figura 4.28. Modelización para N35 en exposición atmosférica.	191
Figura 4.29. Modelización para N40 en exposición atmosférica.	192
Figura 4.30. Modelización para N45 en exposición atmosférica.	192
Figura 4.31. Modelización para N50 en exposición atmosférica.	193

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Características requeridas para el hormigón de recubrimiento.....	6
Tabla 1.2. Clases de exposición del hormigón armado en ambientes con cloruro [CIRSOC 201, 2005].....	9
Tabla 1.3. Requisitos a cumplir por el cemento Pórtland Compuesto [IRAM 50000, 2000].	14
Tabla 1.4. Contenidos mineralógicos del clínquer fabricado en Argentina [Priano 2011]. .	16
Tabla 1.5. Clases asociadas a indicadores de durabilidad (*) en ambiente marino [Baroguel-Bouny 2002].	22
Tabla 1.6. Algunos requisitos prescriptivos por durabilidad en ambiente marino según diferentes reglamentaciones.	22
Tabla 1.7. Probabilidad de corrosión de acuerdo al potencial de corrosión en ambientes con cloruro.	59
Tabla 1.8. Período esperable de deterioro.	61
Tabla 2.1. Propiedades de los agregados utilizados.	67
Tabla 2.2. Propiedades químicas y físicas de los cementos.	68
Tabla 2.3. Propiedades químicas y físicas de las adiciones minerales.	69
Tabla 2.4. Proporciones de los materiales y propiedades de hormigones estudiados.	71
Tabla 2.5. Soluciones salinas utilizadas y <i>HR</i> correspondientes a 23°C.....	77
Tabla 2.6. Procedimientos de extracción y análisis de cloruros solubles en ácido.	92
Tabla 2.7. Procedimientos de extracción y análisis de cloruro soluble en agua.	95
Tabla 2.8. Evaluaciones realizadas sobre los hormigones estudiados.	102
Tabla 3.1. Contenidos umbrales de cloruro determinados mediante ensayo integral.	157
Tabla 4.1. Coeficientes de difusión de humedad de hormigones <i>Nxx</i>	179
Tabla 4.2. Coeficientes de Freundlich de retención de cloruro.	183
Tabla 4.3. Valores para coeficientes a introducir en el modelo numérico.	186
Tabla 4.4. Valores para condiciones de borde a introducir en el modelo numérico.	186

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
$\partial w/\partial h_w$	capacidad de humedad del hormigón
α, β	constantes de adsorción de Freundlich
α_{OH}	factor de alcalinidad para la retención de cloruro
α_w	factor de capacidad de retención de cloruro
β_t	constante de heterogeneidad temporal de la difusividad
β_x	constante de heterogeneidad espacial de la difusividad
γ_w	densidad de líquido
δ	densidad de la solución de poros
ε	constante dieléctrica
$\Delta\phi$	voltaje efectivo aplicado en ensayo de migración [V]
γ^c	actividad iónica
ϕ	potencial eléctrico intrínseco
λ	conductividad térmica del hormigón
ρ	densidad del hormigón
φ	variable de campo
θ	ángulo de contacto sólido-líquido
μ	viscosidad del líquido
τ_{+0}	números de transferencia catiónica
τ_{-0}	números de transferencia aniónica
a_c	constante de evolución de C_s con \sqrt{t}
$[OH^-]$	concentración de iones hidróxido en la solución de poro
$[OH^-]_{ini}$	concentración inicial de iones hidróxido en la solución de poro
A	sección transversal del hormigón
b	variable de Boltzman
c_q	calor específico del hormigón
C	concentración de cloruro
C_{BET}	constante de fijación de BET
C_a	contenido establecido de cloruro
C_b	cantidad de cloruro retenido
$C_b^{(vol)}$	contenido de cloruro inmovilizado por unidad de volumen de hormigón
C_{bm}	cantidad de cloruro adsorbido en una monocapa saturada
C_{Cl}	concentración de cloruro en la celda catalítica [mol/m ³]
C_f	contenido de cloruro libre en la solución de poros
$C_f^{(vol)}$	contenido de cloruro libre por unidad de volumen de hormigón

C_s	contenido de cloruro superficial aparente
C_{sat}	concentración de cloruro de saturación
C_{sol}	concentración del solvente
C_o	contenido inicial de cloruro
C_e	contenido superficial de cloruro estabilizado
C_t	contenido de cloruro total
$C_{t(vol)}$	contenido de cloruro total por unidad de volumen de hormigón
C_1	contenido de cloruro en la capa superficial
C_2	contenido de cloruro superficial en la capa interior
$C_{(x,t)}$	contenido de cloruro a la profundidad x , en el tiempo t
D	coeficiente de difusión en régimen no estacionario considerando solamente el contenido de cloruro libre [m ² /s]
D_{atm}	coeficiente de difusión aparente en régimen no estacionario determinado en exposición atmosférica
D_{ap}	coeficiente de difusión aparente [m ² /s]
D_{Cl}	coeficiente de difusión de cloruro a través de la solución de poro [m ² /s]
D_{CTH}	coeficiente de difusión experimental obtenido por método CTH [m ² /s]
$D_{CTH,0}$	coeficiente de difusión experimental obtenido por método CTH a temperatura T_o [m ² /s]
D_e	coeficiente de difusión a una temperatura T [m ² /s]
D_i	coeficiente de difusión para un tiempo igual a un segundo [m ² /s]
D_{imm}	coeficiente de difusión aparente en régimen no estacionario determinado en inmersión en solución NaCl 30g/l [m ² /s]
D_{int}	coeficiente de difusión intrínseco del hormigón [m ² /s]
$D_{int,0}$	coeficiente de difusión intrínseco del hormigón, para T_o [m ² /s]
D_{INTE}	coeficiente de migración obtenido en el ensayo integral [m ² /s]
D_m	coeficiente de difusión en régimen no estacionario obtenido por método multirrégimen [m ² /s]
D_{ns}	coeficiente de difusión en régimen no estacionario [m ² /s]
D_{OH}	coeficiente de difusión de iones hidróxido en la solución de poro [m ² /s]
D_p	coeficiente de difusión a una temperatura T_o [m ² /s]
D_p	coeficiente de difusión del hormigón parcialmente saturado [m ² /s]
D_{ref}	coeficiente de difusión para un tiempo de referencia t_{ref} [m ² /s]
D_s	coeficiente de difusión en régimen estacionario o efectivo [m ² /s]
D_{sm}	coeficiente de migración en régimen estacionario [m ² /s]
D_{sol}	coeficiente experimental de difusión en régimen no estacionario de cloruro soluble en agua [m ² /s]
D_{tot}	coeficiente experimental de difusión en régimen no estacionario de cloruro total [m ² /s]
D_u	coeficiente de difusividad del hormigón afectado por la presencia de cationes y actividad iónica [m ² /s]
D_w	función de difusividad de vapor de agua
$D_{w,ref}$	difusividad de vapor de agua de referencia
D_1	coeficiente de difusión en la capa superficial [m ² /s]
D_2	coeficiente de difusión en la capa interior [m ² /s]

$D_{(t)}$	coeficiente de difusión para el tiempo t [m^2/s]
$D_{ns} \cdot \partial C / \partial x$	variación del flujo de materia con la profundidad
e	espesor de la capa superficial [m]
E_a	energía de activación de la difusión de cloruro
E_b	energía de activación de la retención de cloruro
E_w	energía de activación de la difusión de humedad
erf	función error
f	coeficiente del efecto de la difusión de cationes sobre la difusividad de cloruro
F	constante de Faraday [96484 C/mol]
h	carga hidráulica [m]
h_2	difusividad térmica [m^2/s]
h_w	relación de presión de vapor respecto a la presión de vapor de saturación
HR	humedad relativa
HR_c	humedad relativa para la cual D_w tiene el valor promedio entre D_w máximo y D_w mínimo, determinada experimentalmente $HR_c=0,75$
HR_o	humedad relativa para la cual D_p tiene el valor promedio entre D_p máximo y D_p mínimo
J	flujo del difusante
J_l	flujo neto de cloruro libre
J_{Cl}	flujo en ensayo multirrégimen [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]
k	constante de Boltzmann
k_h	conductividad hidráulica
k_s	constante de evolución de la concentración superficial
k_L	constante de Langmuir
K_τ	efecto total de potencial contra eléctrico
$K_{\neq m}$	efecto del potencial de membrana
$K_{\neq 0}$	diferencia entre números de transferencia aniónica y catiónica
K_b	factor de retención de cloruro en el ensayo CTH [$\text{m}^2_{\text{solución}}/\text{kg}_{\text{gel}}$]
$K_{b(OH)}$	factor de retención de hidróxido [$\text{m}^2_{\text{solución}}/\text{kg}_{\text{gel}}$]
K_s	coeficiente convencional de permeabilidad [m/s^2]
L	espesor total de elemento a través del cual penetra el cloruro [m]
m	coeficiente de disminución de la difusividad en el tiempo
M	masa difundida al tiempo t
n	número de monocapas adsorbidas
n_w	parámetro que caracteriza la expansión de la gota en la función de difusividad
p	porosidad [m^3/m^3]
p_i	profundidad de la interfase seco/mojado [m]
q	carga elemental [$1,602 \cdot 10^{-19}$ C]
Q	caudal de flujo de solución
Q_e	carga eléctrica medida según ASTM C1202 [C]
Q_{CTH}	carga eléctrica que atraviesa la muestra según método CTH [C]
R	constante universal de los gases [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
r	radio capilar [m]
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 [s]
t_e	tiempo de espera [s]
t_D	tiempo luego del cual la difusividad puede considerarse constante [s]
T	temperatura absoluta [K]
T_o	temperatura absoluta de referencia [K]
t_{ref}	tiempo de referencia [s]
U	diferencia de potencial eléctrico [V]
\bar{v}	velocidad lineal media de flujo de solución de poros
W_{gel}	contenido volumétrico de gel del hormigón [$\text{kg}_{gel}/\text{m}^3_{hormigón}$]
w	contenido de solución de poros [$\text{m}^3_{solución}/\text{m}^3_{hormigón}$]
w_l	concentración del vapor en la cara seca
w_x	concentración del vapor saturado
x	profundidad [m]
x_d	penetración media del perfil de migración de cloruro en ensayo CTH [m]
x_m	profundidad desde la cara mojada [m]
x_{Ca}	profundidad con concentración C_a [m]
x_s	espesor de zona superficial [m]
x_1	profundidad de penetración de agua a presión [m]
z	valencia iónica
ϕ_e	variable de campo
$\{\Phi^{(e)}\}$	vector de grados de libertad nodales
Ω	dominio
$[N]$	vector de funciones de interpolación
$W_i(x,y)$	función de ponderación
\bar{q}	vector de condiciones de borde

NOMENCLATURA

<i>a/mc</i>	relación agua/material cementíceo
<i>AC₃</i>	aluminato tricálcico
<i>AFm</i>	fase aluminio ferrito
<i>AMA</i>	adiciones minerales activas
<i>ASF</i>	arena sílicea fina
<i>ASG</i>	arena sílicea gruesa
<i>CPC</i>	cemento Pórtland Compuesto
<i>CPN</i>	cemento Pórtland Normal
<i>CSH</i>	silicato de calcio hidratado
<i>E_{corr}</i>	potencial de corrosión
<i>ESC</i>	electrodo de sulfato de cobre
<i>I_{corr}</i>	corriente de corrosión
<i>MRS</i>	moderadamente resistente a los sulfatos
<i>pH</i>	potencial hidrógeno
<i>PPC</i>	piedra partida cuarcítica
<i>PPG</i>	piedra partida granítica
<i>R_p</i>	resistencia de polarización

INTRODUCCIÓN

El hormigón armado es el material compuesto de mayor uso a nivel ingenieril, surgiendo como resultado de la eficiente unión existente entre el hormigón de cemento Pórtland y el acero. La adherencia entre ambos le otorga integridad a esta unión, y además una protección frente a la corrosión de las armaduras, ofrecida por el hormigón de recubrimiento, que asegura una determinada vida útil de la estructura [Tuutti 1982].

La corrosión de las armaduras empotradas en el hormigón es la patología más asidua en las estructuras de hormigón armado. Es también responsable de graves deterioros en la infraestructura urbana, industrial y marina, afectando la seguridad y funcionalidad de las estructuras. El grado de protección de las armaduras frente a la corrosión es definido por la calidad y el espesor del hormigón de recubrimiento. El período de vida útil de la estructura respecto a la corrosión de armaduras es definido por este nivel de protección. Prolongar la vida útil de las estructuras, o concebirla para períodos extensos, contribuye a la disminución del empleo de recursos no renovables para la ejecución de hormigones. Esto origina reducciones indirectas de los costes de mantenimiento y reparación.

En las estructuras de hormigón armado ubicadas en atmósferas marinas, el cloruro es el principal 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. La permeabilidad y la capilaridad se vinculan con los poros capilares y macro poros del hormigón ($> 0.1\text{mm}$), mientras que la difusión depende también de los poros mayores del gel ($> 0.01\text{mm}$) [Halamicckova *et al.* 1995]. El contenido de cloruro incorporado con los constituyentes, en particular los agregados y aditivos, es fácilmente limitado mediante el control de los mismos. Respecto a la penetración al hormigón endurecido por cualquiera de los procesos mencionados, debe procurarse una estructura poco porosa tal que minimice la velocidad de ingreso. El picado, la forma localizada de corrosión, se produce al alcanzarse un contenido umbral de cloruro en la superficie del acero empotrado.

Entonces, resultan necesarios medios adecuados para predecir confiablemente el ingreso de cloruro al hormigón endurecido, con un enfoque en el período de iniciación. Existe una gran necesidad de profundizar los conocimientos sobre los mecanismos de ingreso de cloruro en el hormigón endurecido para poder desarrollar metodologías y tecnologías que permitan predecir e incrementar la vida útil de las estructuras en servicio en ambiente marino. Algo similar podría decirse acerca de los factores de retardo del proceso, tales como la capacidad de retención de cloruro en la matriz cementícea.

El hormigón de recubrimiento actúa como una protección física y química de las armaduras frente al ataque de cloruro, y la velocidad de ingreso de cloruro desde la atmósfera al interior del hormigón determina el período de iniciación de la corrosión [Tuutti 1982]. Este período es el requerido para que las condiciones necesarias para la corrosión sean incubadas y comience el proceso de deterioro. La porosidad del hormigón es uno de los principales factores incidentes [Collepari *et al.* 1972, Traversa *et al.* 2003], además tienen importancia el tipo de cemento [Collepari *et al.* 1970, Glass y Buenfeld 2000], el uso de adiciones minerales, tipo de agregado [Collepari *et al.* 1972, Halamickova *et al.* 1995], y naturalmente el grado de exposición de la estructura de acuerdo a su cercanía a la línea de costa [Di Maio *et al.* 2004]. El comportamiento de hormigones elaborados con cementos adicionados argentinos y expuestos en atmósfera marina natural no ha sido suficientemente estudiado hasta el momento.

A nivel internacional hay tendencias hacia modelos de predicción probabilísticos [Engelund y Sørensen 1998, Gharaibeh y Hanai 2000, Kirkpatrick *et al.* 2002, Kong *et al.* 2002, Duprat 2007], y hacia modelos analíticos [Liu 1996, Samson *et al.* 1999, Cordero 2005, Villagrán Zaccardi *et al.* 2006, Tang y Gulikers 2007]. Actualmente, no todas las variables que afectan a la velocidad de ingreso de cloruro en el hormigón están completamente definidas, y los modelos existentes no consideran integralmente a factores como la temperatura, contenido de humedad, efecto membrana, y proporciones de los materiales constituyentes. En el ámbito internacional no existe aún consenso sobre la aplicabilidad de ningún modelo de predicción, pero son numerosos los esfuerzos de avance. En esto debe considerarse que cada modelo fue desarrollado para situaciones locales particulares y no es directamente extrapolable a otros ámbitos. Asimismo, tampoco hay coincidencia en valores de contenidos umbrales de cloruro para la despasivación de armaduras [Glass y Buenfeld 1997, Alonso *et al.* 2002]. Por lo tanto, no es posible la predicción del tiempo de iniciación requerido para la corrosión en estructuras marinas con suficiente exactitud.

Particularmente, en Argentina no se aplican métodos de evaluación del hormigón que permitan el diseño de sus características con un punto de vista prestacional por durabilidad, y en cambio sí se utilizan enfoques prescriptivos [Traversa 2001]. Por otro lado, tampoco existen evaluaciones integrales del ingreso de cloruro en ambiente marino natural y por métodos acelerados de laboratorio de hormigones elaborados con materiales locales. Finalmente, debe mencionarse la inexistencia de determinaciones que muestren la correlación entre velocidades de ingreso de cloruro en ensayos acelerados de migración, con patrones de ingreso de cloruros en atmósfera marina.

OBJETIVOS

El objetivo general es analizar los mecanismos de ingreso de cloruro en hormigón de cemento Pórtland y ponderar los factores de atenuación que intervienen en el proceso. Este objetivo tiende a incrementar el conocimiento sobre la durabilidad del hormigón armado y favorecer su mejor aprovechamiento como material de construcción.

Específicamente, se desea evaluar la velocidad de ingreso de cloruro en hormigones de uso habitual bajo condiciones de exposición simulada en laboratorio y en condiciones de exposición natural.

Asimismo, se persigue implementar métodos acelerados de laboratorio de determinación de la velocidad de ingreso de cloruro por migración. También, determinar su relación con la velocidad de ingreso de cloruro en atmósfera natural. Adicionalmente, se buscó determinar contenidos umbrales de cloruro para hormigón, tanto mediante métodos acelerados como naturales.

Finalmente, se planteó desarrollar modelos numéricos complementarios, analizando mediante modelos de predicción del ingreso de cloruro a los resultados de ensayos en laboratorio respecto al comportamiento en atmósfera natural marina. Esto implica incorporar adecuaciones en los modelos existentes, basados en la cinética de ingreso de cloruro en el hormigón, a condiciones de borde más fidedignas, evitando numerosas simplificaciones que implica una solución analítica cerrada.

Capítulo 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. Enfoque durable

1.1.1. Enfoques durables prestacional y prescriptivo

El diseño por durabilidad puede ser desarrollado en distintos niveles de especificidad. En general, se conciben dos enfoques diametralmente opuestos, que pueden ser matizados en la aplicación de métodos mixtos. Por un lado, se tiene el diseño prescriptivo por durabilidad, que proporciona un listado de requisitos a cumplir con la finalidad de obtener una estructura durable, para la que se pronostica niveles de desempeño superiores a un determinado valor mínimo durante un período preconcebido. Por otro lado, el diseño prestacional se basa en coeficientes que permiten calcular el desempeño futuro de la estructura y el tiempo de vida útil, o a la inversa, definidos un nivel de desempeño requerido y un período de vida útil, calcular el valor requerido para los parámetros de diseño. En este último caso, la estructura se concibe como una solución individual. En el diseño prescriptivo, la estructura se concibe como perteneciente a un conjunto.

Para el caso de durabilidad de hormigón armado en ambiente marino, ambas concepciones, prescriptiva y prestacional, deben incluir a los factores de atenuación del ingreso de cloruro en el hormigón sobre el desempeño futuro de la estructura. La diferencia resulta en que, mientras el diseño prescriptivo considera leyes de variación establecidas mediante estudios de campo o de laboratorio previo, el diseño prestacional requiere medir directamente los parámetros sujetos a esta incidencia.

Por lo tanto, el diseño por durabilidad requiere, entre otros requisitos, el conocimiento de los factores de atenuación y su importancia. La incidencia de los factores de atenuación es determinada a través de indicadores de durabilidad, que miden propiedades afectadas del hormigón y que se relacionan directa o indirectamente con los mecanismos de deterioro. Dependiendo del enfoque que se utilice, se considerarán y analizarán indicadores prescriptos, o indicadores que permitan calcular la vida útil de la estructura.

1.1.2. Solicitación ambiental marina

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 ex-

posición a las que la estructura va a estar sometida. 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. Los valores para hormigón pretensado y hormigón armado con curado normal son los mismos introducidos en la guía ACI 201 en 1977 [ACI 201.2R 1977] y actualmente considerados por el código ACI 318 [ACI 318M 2002]. 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. Algunas de estas variables, entre las referidas al período requerido para la despasivación de las armaduras, se describen en capítulos posteriores. Los parámetros son definidos cualitativamente, y para el cálculo de la vida útil es necesaria su cuantificación [Anoop *et al.* 2002].

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 la formación de depósitos en la interfase acero/hormigón debido a la precipitación de los mismos por el elevado pH. El segundo aspecto es que el óxido no es denso, adquiriendo un gran volumen.

Tabla 1.1. Características requeridas para el hormigón de recubrimiento.

Parámetros respecto al material		Tipos de exposición				
		M1*	M2 aire*	M2 sum*	M3*	CL*
máxima razón a/mc		0,50	0,45	0,40		0,45
resistencia mínima especificada (MPa)	Armado Pretensado	30 35	35 40	40 45		35 40
tipo de cemento		-	-	MRS o CPN + AMA (exp.<0,1 a 6m) o CPN ($AC_3 < 8\%$ y AMA<5%)		-
Absorción capilar máxima ($g/m s^{1/2}$)		4,0				
Contenido mínimo de cemento (kg/m^3)		280				
contenidos de cloruro soluble en agua aportados por los constituyentes, respecto al peso del hormigón resultante (% en masa del cemento)	Armado, curado normal Armado, curado a vapor Pretensado			0,15 0,10 0,06		

* Tipos de exposición definidos en la Tabla 1.2.

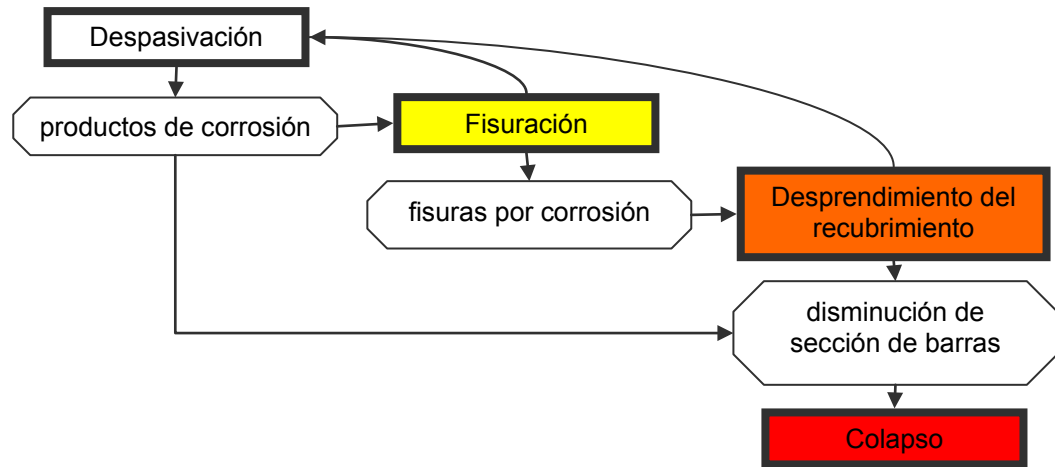


Figura 1.1. Deterioro del hormigón armado por corrosión de armaduras.

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 aceptable del nivel de comportamiento (condición mínima para mantener la estructura en servicio), 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 cementícea [Collepari *et al.* 1970, Monosi *et al.* 1989] (determinada por la relación a/mc y el grado de hidratación), 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].

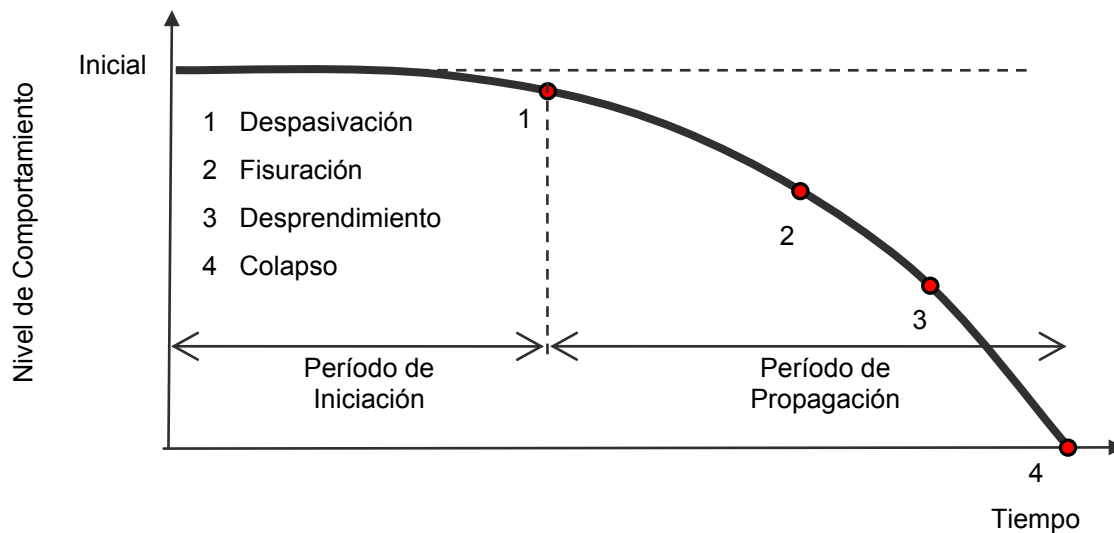


Figura 1.2. Evolución de la corrosión de armaduras en hormigón armado [Rostam 2000].

El ambiente con cloruro es considerado como severo desde el punto de vista de la durabilidad del hormigón armado, debido a la interacción de las sales presentes en agua y atmósfera circundantes 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).

En un análisis más extenso, las condiciones climáticas pueden ser estudiadas en distintos niveles de profundidad, 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 precipitaciones y a 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 en particular de una estructura [Di Maio *et al.* 2000].

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
CL		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
M1		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 (*).
M2	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
M3		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 ambiente marino, el ingreso de cloruro produce eventualmente la despasivación localizada de las armaduras de acero (picado). Esto sucede cuando se alcanza una concentración umbral de este anión en la solución de poro 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.

Por otra parte la velocidad a la que se deposita el cloruro depende de diversos factores ambientales. La velocidad de depósito de cloruro, en relación a la ubicación del mar, depende de la velocidad de fricción del viento, distancia y elevación respecto a la línea de costa [Klassen y Roberge 1999]. La velocidad del viento resulta uno de los principales factores a tener en cuenta respecto a la agresividad del clima marino [Meira *et al.* 2006].

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 [Colleparidi *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.

1.2. Factores de atenuación del ingreso de cloruro en hormigón

1.2.1. Relación agua/material cementíceo (a/mc)

Las propiedades permeables del hormigón dependen de varios de factores, entre los que se destacan como más importantes (asumiendo adecuadas proporciones de materiales y compactación), la relación a/mc y el grado de hidratación. La influencia de la relación a/mc sobre la difusión de cloruro en hormigón ha sido ampliamente analizada [ACI 222 2003]. Sin embargo, su utilidad como parámetro prescriptivo no puede estar solamente basada en la determinación de incidencia.

Respecto a la corrosión de armaduras activas, la reducción del flujo de oxígeno a través del hormigón es función de la reducción de la relación a/mc [ACI 222 2003]. Ambas situaciones están relacionadas con la reducción de la permeabilidad del hormigón con la relación a/mc .

Por otro lado, durante el período de iniciación, en ambiente marino es especialmente importante la disponibilidad de porosidad interconectada que permita el transporte de agua e iones. La limitación a ciertos valores máximos de la relación a/mc conduce a la disminución del volumen de capilares en el hormigón, lo que no resulta suficiente. Esto debe ser complementado con un tratamiento de curado que asegure la hidratación extendida del material cementíceo, y sobre todo una compactación eficiente que elimine los

macroporos. La relación a/mc debe ser suficientemente baja tal que, alcanzado un grado de hidratación alto, limite la formación de capilares por el agua de mezclado y su conectividad [Bentz y Garboczi 1991], pero debe ser suficientemente alta como para proveer inicialmente una red capilar saturada de agua con un volumen inicial por lo menos el doble del de cemento anhidro [Richardson 2002].

Por otro lado, no es requisito fundamental para la obtención de un hormigón impermeable que el CSH llene completamente la red capilar, sino que resulta suficiente que el gel llene parcialmente la red de poro de manera que produzca discontinuidades y aumente la tortuosidad de la misma [Richardson 2002].

En JSCE se propone una relación potencial entre la razón a/mc y la difusividad del hormigón [Song *et al.* 2008]. Hobbs y Matthews [Hobbs y Matthews 1998] estudiaron la relación entre el coeficiente de difusión efectivo y la relación a/mc utilizada en hormigones elaborados con CPN . Determinaron una relación empírica según la Ecuación (1.1) con el fin de predecir la velocidad de transporte de cloruro a partir de la relación a/mc .

$$D_s = 0,04 \cdot 1166^{a/mc} \cdot 10^{-12} \quad (1.1)$$

1.2.2. Contenido de cemento

El contenido de cemento resulta determinante en varios aspectos. En primer lugar, considerando una misma relación a/mc , un mayor contenido de cemento significa un mayor contenido de pasta por metro cúbico de hormigón. La matriz, como fase porosa del hormigón resulta entonces en mayor proporción volumétrica.

El contenido de AC_3 es el mayor contribuyente a la capacidad de retención de cloruro, y esto surge del tipo y contenido de cemento en el hormigón. En el caso de estructuras en contacto directo con agua de mar, el uso de cementos con alto contenido de AC_3 resulta limitado debido al ataque por sulfato. El contenido de cemento debe ser considerado como un factor al analizar un perfil de ingreso de cloruro, debido a que la zona en contacto con el encofrado o molde tendrá un contenido mayor de cemento al promedio del hormigón, debido al efecto pared.

El efecto del tipo de cemento puede originar diferencias en cuanto al contenido de adiciones minerales presentes en su composición (efectos de dilución y puzolánico). Esto no sólo puede plantear diferencias en los resultados de evaluaciones aceleradas sobre el hormigón diseñado, sino además presentar diferentes evoluciones en el tiempo de estos parámetros y, por lo tanto, en el hormigón de recubrimiento de la estructura construida.

Por lo expuesto, el tipo y contenido de cemento influye principalmente respecto a la capacidad de retención de cloruro del hormigón, y también en cuanto al factor de edad que afecta a la velocidad de ingreso de cloruro (considerando el efecto del transcurso del tiempo y la velocidad de disminución del coeficiente de difusión).

1.2.3. Consideraciones constructivas

Relevamientos realizados en Argentina sitúan a las deficiencias constructivas como causales de un gran número de patologías de corrosión de armaduras. Si además se considera a la utilización de un hormigón inadecuado como una falla de control (utilización de hormigón no conforme a las especificaciones del proyecto), el 40% de las patologías por corrosión de armaduras en hormigón armado se deben a deficiencias constructivas [Traversa 2001].

Las deficiencias constructivas disminuyen la funcionalidad de la estructura, reducen su vida útil, y ocasionan un mantenimiento costoso, incluyendo posibles reparaciones o refuerzos tempranos. Estas deficiencias pueden ser identificadas en una primera instancia como defectos de llenado y compactación. Desde el punto de vista de la corrosión, una mala construcción conduce a discontinuidades (oquedades, fisuras) y espesores insuficientes en el recubrimiento, sumado a una calidad deficiente del mismo. Además de las deficiencias de compactación, es muy habitual encontrar deficiencias en el proceso de curado del hormigón. La falta de humedad en la edad inicial afecta principalmente al hormigón de recubrimiento, con una baja incidencia relativa en la resistencia efectiva determinada mediante testigos.

En pro de la calidad de la construcción, es indispensable contar con mecanismos de control de las tareas y materiales utilizados durante la ejecución. Resulta fundamental que estas labores de control sean especificadas, y también tenidas en cuenta al momento de programar las tareas en obra. Algunos de los factores más asiduos para la falta de control son no contar con el equipamiento necesario para evaluar y muestrear el hormigón fresco, no contar con personal especialmente designado para las tareas de control, no haber controlado previamente los materiales a utilizar, no haber inspeccionado encofrados y la disposición de armaduras previo al llenado. Por lo tanto, la mayoría de las manifestaciones patológicas tempranas por corrosión de armaduras resultan prevenibles mediante un control adecuado.

La definición de un hormigón con una dosificación adecuada y con materiales aptos es condición necesaria pero no suficiente para una estructura durable en ambiente marino. La calidad constructiva es tan importante respecto al resultado final como la calidad del hormigón fresco. Esto resulta del hecho que el material final, hormigón endurecido, resulta altamente afectado por la calidad de las tareas constructivas de transporte, colocación, compactación y curado. Esta afectación puede fácilmente evaluarse mediante ensayos in-situ (por ejemplo, testigos calados) en la estructura de hormigón armado, pero no resulta una alternativa conveniente desde el punto de vista ingenieril debido a los mayores tiempos y costos requeridos. Por ello, el enfoque prescriptivo tiende a establecer prácticas constructivas adecuadas, pero es realmente el control de estas tareas el que se traduce en resultados prácticos.

Para evitar el incremento de costos y tiempo de ejecución, resultaría recomendable mantener un control de calidad de las prácticas constructivas con un esfuerzo superior a los controles sobre los materiales y el hormigón mismo.

1.2.4. Curado

El tratamiento de curado constituye una de las prácticas constructivas que debe ser altamente controlada. Sus efectos resultan sumamente importantes y por eso merece un trato particular. La madurez del hormigón origina una cierta microestructura en estado endurecido conforme se produce la hidratación del cemento. Pero es requisito fundamental una alta humedad relativa para que la hidratación del cemento progrese y se produzca refinamiento de los capilares.

El hormigón de recubrimiento resulta ampliamente sensible al tratamiento de curado, debido a su mayor exposición a las condiciones externas de humedad y temperatura.

La falta de hidratación temprana tiene efectos negativos sustanciales sobre la porosidad capilar y las propiedades de transporte relacionadas, así como en el desarrollo de microfisuración del hormigón [Neville 1977]. El curado inicial deficiente tiene significativos efectos negativos sobre la resistencia a la penetración de cloruro en el hormigón [Güneyisi *et. al.* 2007], siendo más susceptible si se utiliza un cemento con adiciones minerales.

1.2.5. Adiciones minerales

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 cementíceos también pueden tener importante protagonismo en la evolución durable en el tiempo de los cementos hidratados. Los materiales cementíceos distintos al cemento 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 *filler* 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 las puzolanas naturales, la ceniza volante 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 *filler* 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 1.3. Recientemente, la norma argentina ha incorporado el requerimiento de identificar los tipos de materiales cementíceos 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%, ésta se considera de tipo menor y queda también declarada en la identificación del cemento.

Tabla 1.3. 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				
	<i>Filler</i> 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	
	Expansión en autoclave		%	1	
	Tiempo de fraguado		mín	45	600
				Inicial	
Contracción por secado a los 28 d		%	0,15		
Requerimiento de agua		g/100g	64,0		

1.2.5.1. 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 cal, sílice y alúmina, con contenidos menores de magnesita y óxidos alcalinos y de hierro. Para su aplicación como adición mineral debe tener un alto contenido de cal (~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 en una finura Blaine de 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 el mayor aporte es proporcionado 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 el *filler* calcáreo.

La difusividad de cloruro en 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 modificado más notoriamente 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 de la difusividad en el tiempo. 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 esta 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].

1.2.5.2. *Filler* calcáreo

Esta adición no puede incorporarse en porcentajes elevados al cemento 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, en estudios calorimétricos se ha 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 CaCO₃ 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, pero 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].

1.2.6. Cemento Pórtland Normal

El *CPN* es un cemento compuesto de por lo menos un 90% de clínquer más yeso, y que puede contener hasta un 10% de adición de escoria de alto horno. Si bien existe amplia experiencia y resultados de evaluaciones de hormigones con *CPN*, la evolución de los procesos de fabricación, uso de combustibles alternativos, y la posibilidad de incorporación de escoria como componente minoritario, hacen que este cemento difiera en cierta forma de los cementos normales utilizados años atrás. Pero no solamente es la adición de escoria la que produce cambios importantes en el *CPN* actual respecto a los cementos históricos. La Tabla 1.4 muestra que a lo largo del tiempo, el clínquer fabricado en Argentina ha ido incrementando los contenidos de C_3S [Priano 2011].

Tabla 1.4. Contenidos mineralógicos del clínquer fabricado en Argentina [Priano 2011].

	[Colina <i>et al.</i> 1968]			[Colina <i>et al.</i> 1982]			[Priano 2011]		
Período	1965-1969			1977-1982			2009		
	máx	mín	med	máx	mín	med	máx	mín	med
C_3S	68,3	16,7	n.d.	62,0	35,0	48,0	76,7	50,3	62,9
C_2S	49,4	5,2	n.d.	37,0	14,0	26,0	28,8	5,5	17,9
C_3A	16,0	4,0	n.d.	9,2	3,7	7,1	7,3	0,6	4,6
C_4AF	n.d.	n.d.	n.d.	13,5	9,2	10,6	14,0	6,8	10,4

1.2.7. Cemento Pórtland Compuesto

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 Ta-

bla 1.3. 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 al cemento Pórtland resulta complementaria. 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 1.3).

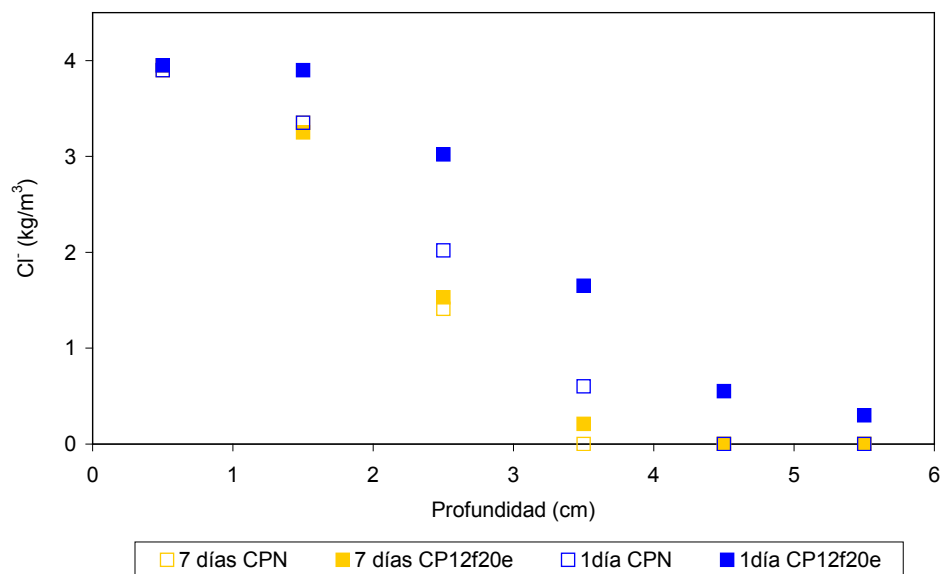


Figura 1.3. Ingreso de cloruro en inmersión en hormigones con cemento Pórtland Normal (*CPN*) y cemento Pórtland ternario con 12% de *filler* calcáreo y 20% de escoria de alto horno (*CP12f20e*), con 1 y 7 días de curado húmedo [Bonavetti *et al.* 2005].

En cuanto a la porosidad del hormigón, los estudios sobre la durabilidad de hormigones con materiales locales indican que cementos ternarios con porcentajes de adición dentro de los límites de la Tabla 1.1 igualan en cuanto a absorción de agua a los 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/mc 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.

1.2.8. Indicadores de durabilidad

1.2.8.1. Resistencia

La razón a/mc es la propiedad más importante del hormigón. Su relación con la resistencia a compresión ha sido ampliamente probada y explicada. Esta relación directa es la más desarrollada en el campo de la tecnología del hormigón. De allí es que surge una base firme para la utilización de la resistencia a compresión como parámetro de evaluación para prácticamente cualquier propiedad del hormigón, incluyendo a la resistencia a la penetración de cloruro. De este modo, se ha determinado una relación simple entre la resistencia a compresión a la edad de 28 días y la difusividad del hormigón [Frederiksen *et al.* 1997]. La difusividad en el hormigón saturado decrece consistentemente con el aumento de la resistencia a compresión. Es esperable que esta relación cambie cuantitativamente en tanto se modifique el contenido de aire incorporado. También surgirán diferencias a partir del tipo de cemento utilizado, y prácticas de aceleración de la ganancia de resistencia (tratamiento de curado, aditivos).

La practicidad, el costo y la universalidad del ensayo de resistencia a compresión son factores determinantes para su uso como parámetro de control. Esto permite que sea muy fácil de implementar e interpretar.

1.2.8.2. Succión capilar

La absorción de agua por capilaridad constituye uno de los mecanismos de transporte a través del cual puede producirse el ingreso de los iones cloruro en estructuras ubicadas en ambiente marino. Dicho mecanismo prevalece en el hormigón no saturado, mientras que el ingreso en hormigón saturado es definido solamente por la difusión de cloruro (siempre que no exista un gradiente eléctrico relevante). Algunos estudios relacionan la succión capilar y la difusión de cloruro en hormigón saturado, obteniéndose buenas correlaciones [Basheer 2001, Kropp y Basheer 2000]. Sin embargo, estas relaciones dependen de la metodología adoptada para su evaluación. Se ha observado que la evaluación del movimiento de agua por capilaridad es muy sensible a las variaciones en las con-

diciones de ensayo y en las proporciones de constituyentes del hormigón estudiado [Taus 2010].

En las Figuras 1.4 y 1.5 se muestran relaciones entre la velocidad de succión capilar (medida según [IRAM 1871 2004]), y la difusividad de cloruro en hormigón saturado (D_{imm}) y hormigón no saturado (D_{atm}), respectivamente, para hormigones elaborados con cementos Pórtland Compuesto (CPC), Normal (CPN) y Fillerizado (CPF).

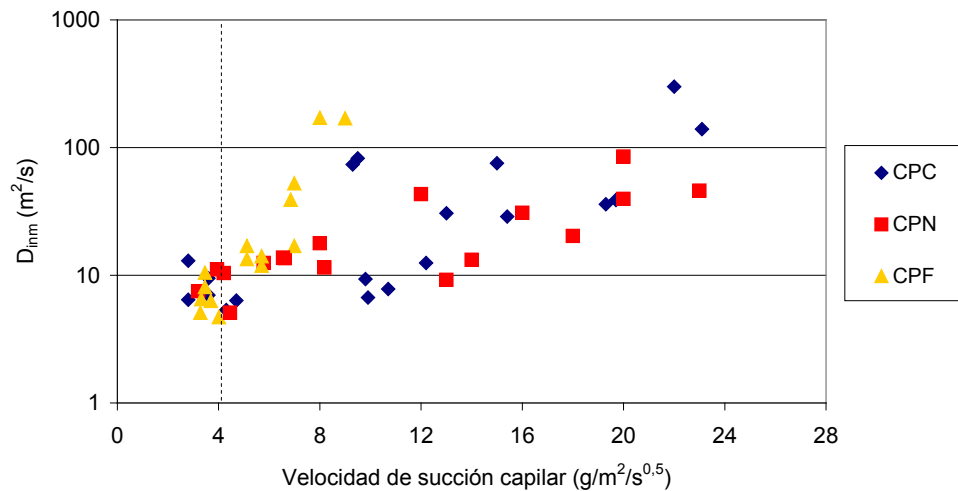


Figura 1.4. Difusividades en inmersión versus velocidad de absorción capilar [Villagrán Zaccardi *et al.* 2010a].

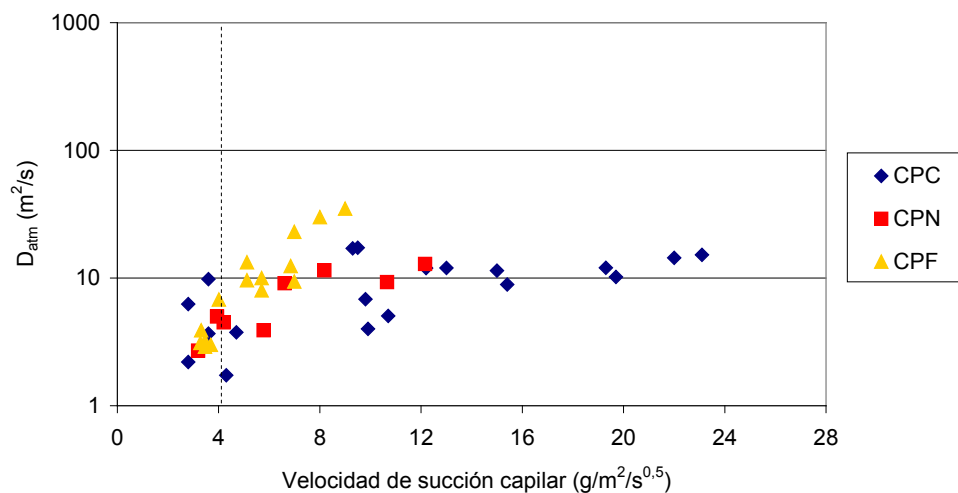


Figura 1.5. Difusividades atmosférica versus velocidad de succión capilar [Villagrán Zaccardi *et al.* 2010a].

Puede verse una variación mayor de la velocidad de succión capilar respecto a la de D_{atm} . La relación de la succión capilar resulta más directa con D_{imm} . El valor límite de $4g/m^2/s^{1/2}$ (referido por CIRSOC 201-2005, ver Tabla 1.1) resulta sumamente exigente para el grupo de resultados que se presenta. Mientras que algunos de los datos corresponden a hormigones no conforme por relación a/mc , el porcentaje de no conforme por succión capilar es mucho mayor. Un dato a destacar es que los hormigones de estos estudios fueron elaborados sin incorporación de aditivos químicos. La correspondencia entre relación a/mc y velocidad de succión capilar será seguramente distinta en hormigones elaborados con aditivos reductores de agua de mezclado, que permiten menor contenido de agua para un mismo nivel de trabajabilidad. Es ese caso, se estima que la velocidad de succión capilar podría disminuir para una misma relación a/mc .

Si bien el efecto de la absorción sobre el ingreso de cloruro resulta significativo, en una estructura expuesta en ambiente marino será de principal interés la frecuencia de ciclos de mojado y secado. Esto resulta una diferenciación importante respecto a las condiciones microclimáticas a las que cada superficie de la estructura está expuesta.

1.2.8.3. Permeabilidad

En el caso de estructuras sujetas a una diferencia de presiones hidrostáticas, la permeabilidad es el parámetro que mejor representa el ingreso de sustancias agresivas desde el medio externo, como el caso del transporte de cloruro disuelto en el agua de mar. Se ha observado una mayor resistencia a la penetración de cloruro en el caso de hormigones de baja permeabilidad [CCAA 2009], como consecuencia de la baja conectividad de la estructura de poro.

En Argentina se emplea el ensayo de penetración de agua a presión [IRAM 1554 1983] como índice de evaluación de la calidad del hormigón respecto a su permeabilidad, estando además especificado en el Proyecto de Reglamento CIRSOC 201-2005 para aquellas estructuras que requieren una adecuada impermeabilidad y cuya función es la contención o retención de agua.

1.2.8.4. Resistividad eléctrica

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 de 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, de entre 10 y 10.000 k Ω ·cm [Whittington *et al.* 1981]. Esta condición permite clasificarlo como un semiconductor. La corriente eléctrica a través del hormigón es conducida por los iones disueltos en el líquido de poro [Hanson *et al.* 1985], pudiéndose considerar a los agregados como eléctricamente inertes.

La inclusión de adiciones minerales activas, así como el grado de hidratación, que afectan a la microestructura de la matriz cementícea 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].

1.2.9. Durabilidad potencial en base a indicadores

La durabilidad potencial de una estructura puede ser establecida bajo el análisis de los indicadores de durabilidad descriptos. Los mismos definen clases para el hormigón analizado, con aplicación en el diseño prescriptivo por durabilidad. La clase correspondiente, en consonancia con el ambiente de exposición, definiría el desempeño de la estructura. En la Tabla 1.5 se muestra una clasificación de acuerdo a niveles de algunos indicadores.

Si bien puede entenderse que esta es la base para la determinación de los criterios prescriptivos establecidos por el Proyecto de Reglamento CIRSOC 201 [CIRSOC 201 2005], no resulta claro el alcance de la relación entre estos parámetros más allá de un nivel indicativo o cualitativo como el que se presenta en la Tabla 1.5. En relación a esto, puede verse en la Tabla 1.6 la diferencia de criterio para la exposición en ambiente marino de las normativas EN206 [UNE-EN 206-1 2008], ACI 318 [ACI 318 2002], NMX C403 [NMX C403 1999], en relación al Proyecto CIRSOC 201 [CIRSOC 201 2005]. El Proyecto de Reglamento CIRSOC 201 se presenta menos exigente en cuanto al contenido mínimo de cemento. Respecto a la relación a/mc debe decirse que CIRSOC 201-2005 está notablemente basado en EN 206, coincidiendo en los rasgos generales. Es llamativo que en ambientes marinos más cálidos como lo son las costas mexicanas, la exigencia límite para la relación a/mc sea la menos exigente.

Tabla 1.5. Clases asociadas a indicadores de durabilidad (*) en ambiente marino [Baroguel-Bouny 2002].

Propiedades	Clases				
	Muy baja	Baja	Media	Alta	Muy alta
Durabilidad potencial	>16	14-16	12-14	9-12	6-9
Porosidad accesible al agua (%)	<5	5-10	10-25	25-50	>50
Coeficiente efectivo de difusión de cloruro (D_s , 10^{-12} m ² /s)	>8	2-8	1-2	0,1-1	<0,1
Coeficiente aparente de difusión de cloruro (D_{CTH} , 10^{-12} m ² /s), medido por ensayo de migración	>50	10-50	5-10	1-5	<1
Coeficiente aparente de difusión de cloruro (D_{ap} , 10^{-12} m ² /s), medido por ensayo de difusión				<5	
Resistencia característica a compresión (MPa), a modo indicativo		25-35	30-60	55-80	>80

(*)Parámetros medidos en hormigón saturado con 90 días de edad, exceptuando a la resistencia a compresión, determinada a la edad de 28 días.

Tabla 1.6. Algunos requisitos prescriptivos por durabilidad en ambiente marino según diferentes reglamentaciones.

Reglamentos	Resistencia característica a compresión 28d, mínima (MPa)	Relación a/mc , máxima	Contenido Unitario de cemento, mínimo (kg/m ³)
EN 206 (ambiente XS1)	30	0,50	300
EN 206 (ambiente XS3)	35	0,45	340
ACI 318	35	0,40	-
NMX C403	30	0,55	300
CIRSOC 201 (ambiente M1)	30	0,50	280
CIRSOC 201 (ambiente M2)	35	0,45	280
CIRSOC 201 (ambiente M3)	40	0,40	280

1.3. Transporte de cloruro en hormigón

1.3.1. Generalidades

El cloruro puede penetrar en el hormigón desde el medio externo mediante una combinación de varios mecanismos de transporte:

- Por difusión iónica, debido al gradiente de concentración entre la superficie expuesta y el líquido de poro en la matriz cementícea, siempre que exista humedad dentro de la estructura de poro.
- Por absorción de agua conteniendo cloruro, de hormigón parcialmente saturado (absorción capilar).
- Por flujo de agua en el hormigón debido a un gradiente de presión.
- Por dispersión de iones cloruro debido a efectos convectivos de la solución de poro.
- Por el movimiento de agua en el hormigón con una cara seca y otra mojada (caso particular del anterior).
- Por efecto de un potencial eléctrico externo y/o intrínseco.

En el hormigón sometido a exposición atmosférica, la penetración de cloruro se produce por un efecto combinado de los mencionados. El ingreso se desarrolla a través de la solución en la red de poro. Por lo tanto, el factor determinante de la velocidad de ingreso de cloruro en el hormigón es su estructura porosa [Colleparidi *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.

Dada la relevancia de la estructura de poro, resulta natural que la velocidad de estos procesos de ingreso se vea afectada por la relación agua/material cementíceo (a/mc) y el tipo de curado [Monosi *et al.* 1989, Chatterji 1994, Gharaibeh y Hanai 2000], por 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/mc [Powers 1958, Neville 1977], que define la porosidad conectada del hormigón, y por lo tanto su permeabilidad y su difusividad. En un sólido poroso, la difusividad no depende del tamaño de poro, 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 hace despreciable al transporte por esta fase [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]. Por lo tanto, la velocidad de difusión de cloruro se presenta relacionada directamente con la capilaridad del hormigón, siempre que la totalidad de la estructura de poro se encuentre ocupada por solución de poro (hormigón saturado). En el caso del hormigón parcialmente saturado deben ser considerados factores adicionales.

A continuación se describen los principios de los mecanismos de transporte relacionados con el ingreso de cloruro en el hormigón. Estos involucran a la difusión, fijación y retención, la convección y la migración por potenciales intrínsecos.

1.3.2. Difusión

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

1.3.2.1. Primera ley de Fick

[Shewmon 1963]

La caracterización habitual del transporte de iones por difusión comienza con la Primera Ley de Fick. Esta Ley considera inicialmente el régimen estacionario (variables independientes del tiempo). En un sistema no homogéneo, las partículas se mueven de manera que decrecen los gradientes de concentración. Si se permite el suficiente tiempo, el sistema se hace homogéneo y el neto del flujo de materia cesa, manteniéndose la concentración del difusante constante en el tiempo para una ubicación x determinada. 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 (1.1) (Primera Ley de Fick).

$$J = -D_s \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.1)$$

La constante de proporcionalidad D_s es denominada coeficiente de difusión en régimen estacionario o simplemente difusividad estacionaria. La Primera Ley de Fick implica que el flujo tiende a cero a medida que el sistema se vuelve homogéneo. 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 (1.1), el signo negativo responde a que el flujo es en sentido contrario al del gradiente de concentraciones.

1.3.2.2. Segunda ley de Fick

Si la concentración en algún punto del sistema varía en el tiempo, la Ecuación (1.1) continúa siendo válida para un momento en particular. 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 (1.2).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ns} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.2)$$

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 ($D_{ns} \cdot \partial C / \partial x$). 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].

Para la aplicación de la Ecuación (1.2) a la difusión de cloruro en hormigón, la solución más divulgada considera, en forma simplificada, que el coeficiente de difusión en régimen no estacionario (D_{ns}) 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 (1.4) [Cranck 1956], resuelta para transporte lineal en un medio semi infinito, con las condiciones iniciales y de borde expresadas en la Ecuación (1.3).

$$\begin{aligned} C_{(0,t)} &= C_s \quad , \quad t \geq 0 \\ C_{(x,0)} &= 0 \quad , \quad x > 0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$C_{(x,t)} = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ns} \cdot t}} \right) \right) \quad (1.4)$$

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_{ns}	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 (1.5).

$$C_{(x,t)} = C_o + (C_s - C_o) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ns} \cdot t}} \right) \right) \quad (1.5)$$

Como se dijo, las condiciones de borde utilizadas para las soluciones presentadas son que el material es homogéneo y se encuentra saturado (o al menos sin variaciones en su contenido de humedad), 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 (1.5)), 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]. Entonces, las aplicaciones de las Ecuaciones (1.4) y (1.5) en el análisis del ingreso de cloruro en el hormigón resultan empíricas debido a que las condiciones de borde mencionadas no son fidedignas. Esto da origen a errores, ya que el aplicar estas expresiones para el análisis de perfiles de ingreso de cloruro, los mismos 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 (1.4) y (1.5), es la dependencia de la difusividad del hormigón de la variable tiempo [Saetta *et al.* 1993, Mangat y Molloy 1994, Maage *et al.* 1996, Traversa y Di Maio 2002, Sta-

nish y Thomas 2003]. Éste es un hecho enteramente comprobado. El coeficiente de difusión de cloruro en hormigón también depende de la concentración superficial de cloruro [Chatterji 1994, Tang 1999], de las características fisicoquímicas de la solución salina exterior [Zhang y Gjørv 1996, Lindvall 2003] y de la fricción con otras especies iónicas difusantes [Chatterji 1995, Truc *et al.* 2000, Sugiyama *et al.* 2003], todos factores no tenidos en cuenta en las Ecuaciones (1.4) y (1.5).

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 de las armaduras. 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. De la competencia de estas dos influencias, el efecto ponderado de los agregados queda definido de acuerdo a la calidad de la interfase lograda.

Por otra parte, es necesario mencionar 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], que afectan el valor de la difusividad y otros parámetros como el grado de saturación del hormigón y la resistividad del hormigón, y la capacidad de inmovilización de cloruro por parte de los hidratos del cemento [Glass y Buenfeld 2000, Sugiyama *et al.* 2003].

1.3.3. Variable tiempo

La dependencia temporal de la difusividad 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 (1.6) [Mangat y Molloy 1994]:

$$D_{(t)} = D_{ref} \left(\frac{t_{ref}}{t} \right)^m \quad (1.6)$$

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, y comparando perfiles medidos en dos períodos de exposición, m podría tomar valores mayores a uno. Sin embargo, para estimar perfiles futuros a partir de la extrapolación de una difusividad media del período analizado, utilizada en la Ecuación (1.4), no pueden tomarse valores de m ma-

yores a uno. Esto produce un efecto de auto bloqueo aparente [Stanish y Thomas 2003], resultando contradictorio con el régimen de ingreso no estacionario. Es decir, si m es mayor a 1, para un período futuro dado, el perfil de cloruro deja de evolucionar, y esto no es real. Finalmente, el valor del coeficiente debe ser $0 < m < 1$.

La Ecuación (1.6) puede simplificarse como la Ecuación (1.7) si $t_{ref} = 1s$, y t se expresa también en segundos.

$$D_{(t)} = D_i \cdot t^{-m} \quad (1.7)$$

Donde D_i es un coeficiente de difusión abstracto para 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 Pórtland 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. Hormigones con cemento Pórtland Compuesto (con adiciones de *filler* calcáreo y escoria de alto horno) presentan valores de $m=0,56$ [Villagrán Zaccardi 2009].

Es matemáticamente contradictorio introducir un coeficiente de difusión variable en el tiempo en la Ecuación (1.4), ya que ésta fue deducida para difusividad constante [Stanish y Thomas 2003], de manera que, o el tratamiento de m se hace empíricamente en forma separada, o se adoptan condiciones de borde diferentes.

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 (1.8) y (1.9) [Weyers *et al.* 1994, Poulsen 1997, Kassir y Ghosn 2002], aunque existen algunas objeciones acerca de su validez [Andrade *et al.* 1997].

$$C_s = a_c \cdot \sqrt{t} \quad (1.8)$$

$$C_s = C_e \cdot (1 - e^{-k_s \cdot t}) \quad (1.9)$$

Donde a_c , C_e y K_s son constantes.

El efecto de la variación de la concentración superficial puede observarse en la evolución de curvas de masa difundida por densidad de concentración superficial, en función de $\sqrt{D \cdot t}$. 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 ser simplificado en la Ecuación (1.10) cuando se introduce la Ecuación (1.7) en ella.

$$C_s = C_{sol} \left(\frac{1 - 2f}{D_u \cdot t^{-m} - 2} - f \right) \quad (1.10)$$

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.

1.3.4. Capacidad de retención de cloruro

La matriz cementícea 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.

Los efectos de la retención de cloruro 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 (1.4) resulta en un coeficiente 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).

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 la cantidad de iones hidróxido libres [Tritthart 1989b]), la temperatura, la humedad relativa y la presencia de otros aniones.

Otro aspecto de relevancia es que 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 alúmino ferrito (AFm) y devuelto a solución al formarse carboaluminatos.

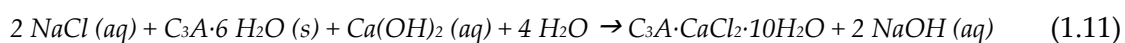
Los modelos de ingreso de cloruro son significativamente dependientes de la relación de fijación/adsorción asumida entre cloruro libre en la solución de poro del hormigón y el cloruro retenido en los productos de hidratación [Martín Pérez 1999].

En efecto, la retención 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 propicia el picado es menor.

El cloruro puede ser fijado químicamente o ser adsorbido en la superficie de los productos de hidratación del cemento. 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. 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 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. Por lo tanto, cuando el cloruro está presente durante la hidratación del cemento, es incorporado en los hidratos.

Esta fijación química de cloruro por parte del cemento conduce principalmente a la formación de sales de Friedel (Ecuación (1.11)), de Kuzel, y oxiclورو de calcio. La cantidad de cloruro fijado disminuye en gran proporción en presencia de iones sulfato [Eh-tesham Hussain y Rasheduzzafar 1994, Irassar 2001,], sin importar si éstos provienen del cemento o del medio. El cloruro forma con los aluminatos compuestos menos estables que los formados por el sulfato (ettringita, yeso, thaumasita). La intrusión de sulfato 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 no son fuertes, pero sí 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 las moléculas adsorbidas es posible el uso de varios modelos. En sistemas cementíceos se han usado principalmente tres modelos matemáticos de isothermas de adsorción: de Langmuir (Ecuación (1.12)), de Freundlich (Ecuación (1.13)) y de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Ecuación (1.14)). El término «isoterma» destaca la dependencia del fenómeno de adsorción con la temperatura.

$$C_b = \frac{k_L \cdot c_{bm} \cdot C_f}{1 + k_L \cdot C_f} \quad (1.12)$$

$$C_b = \beta \cdot C_f^\alpha \quad (1.13)$$

$$C_b = \frac{C_{BET} \cdot s}{1 - s} \cdot c_{bm} \cdot \frac{1 - (n + 1)s^n + n \cdot s^{n+1}}{1 + (C_{BET} - 1)s + C_{BET} \cdot s^{n+1}} \quad (1.14)$$

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 átomos 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 retenido [Tuutti 1982], pero en general es desestimada porque no es reflejo de 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 es 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/l y por isothermas que obedezcan la ecuación de Langmuir para concentraciones menores que 0,05 mol/l [Tang y Nilsson 1993]. Sin embargo, teniendo en cuenta las hipótesis consideradas por cada modelo, la isoterma de Langmuir sería la menos apropiada de las dos 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 retención de cloruro en la modelización del ingreso de cloruro, debe modificarse el balance de masa presentado inicialmente en la Ecuación (1.2), incluyéndose un término para el cloruro inmovilizado ($\partial C_{b(vol)}/\partial t$) (Ecuación (1.15)).

$$\frac{\partial C_{f(vol)}}{\partial t} + \frac{\partial C_{b(vol)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (1.15)$$

Donde $C_{f(vol)}$ es la concentración de cloruro libre por unidad de volumen de hormigón, C_f es la concentración de cloruro libre por unidad de volumen de solución de poro, $C_{b(vol)}$ 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. Si se multiplica y divide el primer término del lado izquierdo de la Ecuación (1.15) por la porosidad p , puede expresarse la concentración de cloruro libre respecto al volumen de solución de poro. Entonces, la Ecuación (1.15) se hace la Ecuación (1.16), donde además se ha introducido la capacidad de fijación de cloruro (adimensionalizada), $\partial C_b/\partial C_f$. La Ecuación (1.16) es aplicable en hormigón saturado. En caso que el grado de saturación no sea completo, la porosidad p debe ser reemplazada por la fracción de solución de poros, w .

$$p \cdot \frac{\partial C_f}{\partial t} \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (1.16)$$

Reagrupando, se tiene la Ecuación (1.17); y por comparación con la segunda ley de Fick (Ecuación (1.2)), se obtiene la Ecuación (1.18), 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 parámetro resultante de la regresión matemática a estos datos [Tang y Andersen 2000].

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_s}{p \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right)} \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (1.17)$$

$$D_{ap} = \frac{D_s}{p \cdot \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right)} \quad (1.18)$$

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

1.3.5. Grado de saturación y advección

Un 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. Esto implica que no toda la fase de capilares participa en el proceso de ingreso de cloruro, y el contenido de líquido de poro resulta de mayor relevancia que la porosidad total.

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]. En realidad esto no es exacto, ya que la tortuosidad de los poros de gel hace que el transporte de cloruro por esta fase sea ínfimo. Sin embargo, esta dependencia surge con mayor relevancia en el hormigón parcialmente saturado, ya que la condensación intersticial 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 poro en el hormigón [Bažant y Najjar 1972, Andrade *et al.* 2002]. No existen efectos de convección en la solución de poro cuando existe un estado de equilibrio del contenido de humedad del hormigón con el medio. En este caso debe considerarse solamente la difusión iónica a través de la fracción de porosidad ocupada por solución (w). Para ello se ha determinado empíricamente la Ecuación (1.19) [Bažant y Najjar 1972, Saetta *et al.* 1993], relación entre el coeficiente de difusión del hormigón parcialmente saturado D_p y el coeficiente de difusión para saturación, D_{ns} .

$$D_p = \frac{D_{ns}}{1 + \left(\frac{1 - HR}{1 - HR_o} \right)^4} \quad (1.19)$$

Donde HR es la humedad relativa para D_p , y HR_o es la humedad relativa para la cual D_p adopta el valor promedio entre los D_p máximo y mínimo.

En exposición natural no existe un estado de equilibrio permanente. Los parámetros climáticos ocasionan variaciones en el contenido de solución de poro, 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 resultado de la acción convectiva. Debido a que las acciones climáticas afectan las concentraciones de cloruro en la zona superficial, el perfil de cloruro se ve disminuido en esta zona 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 convectiva. 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/mc y el grado de hidratación), y de la agresividad del medio.

Esto también se explica cuando se analiza la variación estacional del depósito de cloruro sobre la superficie del hormigón [Meira *et al.* 2006], con lo que se produciría una disminución estacional del contenido de cloruro en la superficie del hormigón.

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 otro factor 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 (1.15) [Boddy *et al.* 1999] que considera el efecto de succión (Ecuación (1.20)).

$$\frac{\partial C_{f(vol)}}{\partial t} + \frac{\partial C_{b(vol)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) - \bar{v} \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (1.20)$$

$$\bar{v} = \frac{Q}{p \cdot A} \quad (1.21)$$

Donde \bar{v} es la velocidad lineal media de flujo de solución de poros (Ecuación (1.21)), 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 ser analizado aisladamente con la Ecuación (1.22) [Buenfeld *et al.* 1995]. Esta ecuación 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.

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_w(w) \frac{\partial w}{\partial x_m} \right) - \frac{S_p^2}{2 \cdot p_i} \cdot \frac{\partial w}{\partial x_m} \quad (1.22)$$

Donde D_w es la función de difusividad de vapor de agua, w es el contenido de agua, x_m es la profundidad desde la cara mojada, p_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 (1.23) y (1.24) [Buenfeld *et al.* 1995], para determinar la profundidad de la interfase seco/mojado y el caudal de flujo Q a introducir en la Ecuación (1.21), respectivamente.

$$x_i = \frac{L}{1 - \frac{2D_w \cdot \ln \frac{\delta - w_x}{\delta - w_i}}{S_p^2}} \quad (1.23)$$

$$Q = \frac{\delta \cdot p}{L} \cdot \left(\frac{S_p^2}{2} - D_w \cdot \ln \frac{\delta - w_x}{\delta - w_i} \right) \quad (1.24)$$

Siendo L el espesor total del elemento, δ la densidad de la solución de poros, w_x la concentración del vapor saturado, w_i la concentración de vapor en la cara seca, Q el flujo de agua desde la cara seca, y p la porosidad.

La relación empírica entre la difusividad en hormigón saturado y no saturado es un tema de estudio que resulta necesario para la validación de métodos de laboratorio para parámetros de diseño prestacional. En la Figura 1.6 se muestran relaciones halladas para hormigones expuestos en ambiente natural marino (costa de Mar del Plata) y en inmersión.

Puede observarse una marcada tendencia en la relación. En una zona de bajas velocidades de penetración, se notan incrementos importantes en la difusividad en hormigón no saturado (D_{atm}) en comparación con pequeños incrementos de la difusividad en hormigón saturado (D_{imm}), pero llegado un punto (cuando $D_{imm} > 20 \cdot 10^{-12}$ m²/s) la relación parece invertirse. Esto se relaciona con que al aumentar el volumen de poros de menor tamaño, donde se produce saturación y que permanecen saturados a la humedad ambiental, se originan cambios sensibles en la difusividad en exposición atmosférica. En inmersión, los cambios se relacionan más directamente con la variación del volumen total de poro, incluyendo las fracciones de mayor tamaño, ya que todos permanecen saturados.

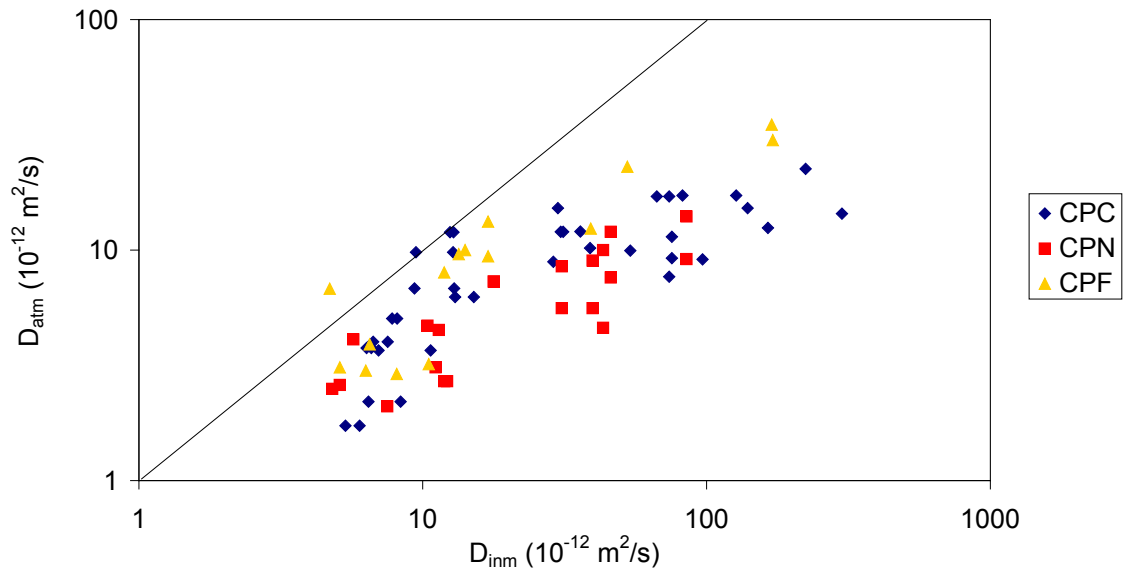


Figura 1.6. Difusividad en inmersión versus difusividad atmosférica [Villagrán Zaccardi *et al.* 2010] CPC = Cemento Pórtland Compuesto; CPN =Cemento Pórtland Normal; CPF = Cemento Pórtland Fillerizado [IRAM 50000 2000].

1.3.6. Ecuación de Nernst-Planck

A pesar que la segunda ley de Fick es el modelo físico más habitual para el ingreso de cloruro en el hormigón, no es el que mejor se ajusta desde el punto de vista físico.

Los iones, como el cloruro, son partículas cargadas que están sometidas a fuerzas electrostáticas provenientes de las interacciones ión-ión e ión-solvente. Los iones en solución no presentan todos la misma movilidad, lo que implica que para preservar la electro-neutralidad, los iones de mayor movilidad son demorados por aquellos con baja movilidad y viceversa [Zhang y Gjorv 1996, Chatterji 1998]. Además, en los sólidos porosos iónicos como el hormigón se produce un potencial de membrana, debido a que el hormigón presenta 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 (modificación de la movilidad de una especie debido a su carácter polar e interacción con otros iones) y con las superficies de poro, que influyen mutuamente en sus velocidades de transporte (por lo tanto en sus coeficientes de difusión).

Para describir la difusión de una especie iónica bajo el efecto de un gradiente de concentraciones acompañado de un campo eléctrico externo, debe ser considerado el ensamble de especies iónicas presentes en un volumen elemental representativo. Para ello se utiliza la ecuación de transporte de Nernst-Planck (Ecuación (1.25)) [Tang 1996]. La misma establece que la variación de concentración en el tiempo resulta del efecto combinado transporte por difusión, y un segundo término que incluye al transporte por migración generado por potencial eléctrico de membrana, $\partial\phi/\partial x$.

$$p \cdot \frac{\partial C_f}{\partial t} \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) = D_s \left(\frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} - \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (1.25)$$

Siendo D el equivalente al D_{ap} en la Ecuación (1.18), pero considerando solamente el contenido de cloruro libre, z la valencia iónica, F la constante de Faraday, R la constante de los gases y $\partial \phi / \partial x$ el gradiente de potencial eléctrico. Si se asume un campo constante igual a U/L (siendo U la diferencia de potencial eléctrico y L el espesor del espécimen), se tiene la Ecuación (1.26), obteniendo la solución analítica en la Ecuación (1.27) [Tang 1996] al considerar las condiciones iniciales y de borde de la Ecuación (1.3).

$$p \cdot \frac{\partial C_f}{\partial t} \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) = D_s \left(\frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} - \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{U}{L} \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (1.26)$$

$$C_{(x,t)} = \frac{C_s}{2} \left(e^{ax} \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x + aD_{ap}t}{2\sqrt{D_{ap}t}} \right) \right) + \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - aD_{ap}t}{2\sqrt{D_{ap}t}} \right) \right) \right) \quad (1.27)$$

$$a = \frac{zFU}{RTL} \quad (1.28)$$

En la Ecuación (1.26) 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 es contradictorio con la consideración del medio como semi infinito (ya que el régimen estacionario no puede ser alcanzado). Respecto a la valoración del potencial eléctrico U , se han obtenido mediciones de 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 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 (1.25) debería ser en rigor la Ecuación (1.29) [Glasstone 1942], que tiene en cuenta la actividad iónica (mediante el coeficiente γ) de la solución no ideal.

$$p \cdot \frac{\partial C_f}{\partial t} \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f} \right) - D_s \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (1.29)$$

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 (1.30)) 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, γ_c [Glasstone 1942, Tang 1999].

$$\phi \propto -\frac{RT}{F} \cdot (\tau_{+0} - \tau_{-0}) \ln(\gamma C_f) \quad (1.30)$$

Llamando a $K_{\tau} = \tau_{+0} - \tau_{-0}$, el gradiente $\partial\phi/\partial x$ es determinado por la Ecuación (1.31).

$$\frac{\partial\phi}{\partial x} = -\frac{RT}{F} \cdot K_{\tau} \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial x} + \frac{\partial \ln C_f}{\partial x} \right) = -\frac{RT}{F} \cdot K_{\tau} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial C_f} \right) \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (1.31)$$

A esto, debe sumársele el potencial de membrana generado por el hormigón, resultando finalmente la Ecuación (1.32) [Tang 1999].

$$\frac{\partial\phi}{\partial x} = -\frac{RT}{F} \cdot K_{\tau} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial C_f} \right) \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (1.32)$$

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 (1.32) surge que el gradiente de potencial eléctrico no es constante como se asume en la Ecuación (1.26), a menos que exista un potencial externo aplicado muy superior al contraeléctrico generado ($\sim 30\text{mV}$), permitiendo despreciar el efecto de la variación de éste último con el gradiente de concentraciones.

1.4. Modelización numérica de ingreso de cloruro

1.4.1. Generalidades

La modelización de la vida útil respecto a la corrosión por cloruro ha sido abordada ampliamente asumiendo, en general, que el hormigón está en estado saturado. Existen otros aspectos a tener en cuenta como la succión capilar, la capacidad de retención de cloruro, la dispersión de iones cloruro, el efecto del tiempo de exposición sobre la difusividad. Los mismos han sido incluidos en estos modelos mediante la modificación de las condiciones de borde.

Los modelos difusivos son aplicables al hormigón permanentemente húmedo, y subestiman el contenido de cloruro en estructuras sometidas a ciclos de mojado y secado, como el caso de la zona de salpicaduras o de mareas. En estos casos, el perfil de cloruro depende en gran medida de la distribución de humedad en el hormigón de recubrimiento. La difusión es un proceso muy lento comparado con los movimientos convectivos de iones cloruro debido al flujo de líquido de poro. Por lo tanto, es sumamente importante determinar las condiciones de exposición; porque son éstas las que definirán el grado de saturación del hormigón, su evolución en el tiempo, y los mecanismos de transporte involucrados.

1.4.2. Condiciones iniciales y de borde

Para resolver la Segunda Ley de difusión de Fick, las condiciones iniciales y de borde deben ser conocidas. Pueden definirse algunos casos especiales en base al grado de conocimiento de estas condiciones.

La principal condición inicial a tener en cuenta resulta el contenido de cloruro en la superficie del hormigón, C_s . Considerar un valor constante para C_s resulta una simplificación importante. Precisamente, para un hormigón expuesto durante un período considerable de tiempo, puede asumirse una concentración superficial estabilizada, $C_s=C_e$. Sin embargo, realmente este valor fluctúa en el tiempo, con la consiguiente modificación en el perfil de ingreso de cloruro en exposición atmosférica.

1.4.3. Modelo de Saetta [Saetta *et al.* 1993]

Estos autores presentan un algoritmo numérico para simular y predecir la penetración de cloruro tanto en el hormigón saturado como no saturado. El modelo se basa en la segunda ley de Fick (Ecuación (1.2)), pero tiene en cuenta además la influencia del transporte de agua y calor sobre el transporte de cloruro. El balance del contenido total de cloruro es considerado mediante la Ecuación (1.33), de convección-difusión. El primer término es el correspondiente a la Segunda Ley de Fick (Ecuación (1.2)), donde D_{ns} ha sido reemplazado por D_{ap} ya que está afectado por la capacidad de retención de cloruro. El segundo término incluye el transporte de cloruro por ciclos de mojado y secado.

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \nabla(D_{ap} \cdot \nabla C_t) + \frac{C_t}{\alpha_{rw}} \cdot \frac{\partial w}{\partial t} \quad (1.33)$$

Siendo C_t el contenido de cloruro total, D_{ap} el coeficiente de difusión aparente, α_{rw} el coeficiente de proporcionalidad entre el contenido de cloruro total y el de cloruro libre, y w el contenido efectivo de líquido de poro.

Este modelo tiene en cuenta la relación entre cloruro total y cloruro libre, pero utiliza como simplificación una relación de proporcionalidad entre ambos. Esta simplificación implica las limitaciones discutidas en el inciso 1.1.4. Este mismo coeficiente de proporcionalidad α_{rw} es el que relaciona al coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) con el coeficiente de difusión en régimen estacionario (D_s) (Ecuación (1.34)). Esta simplificación reduce la Ecuación (1.17) al término difusivo de la Ecuación (1.33), ya que el coeficiente α_{rw} , que representa la capacidad de retención de cloruro del hormigón saturado, es constante al considerarse constante la relación $\partial C_b / \partial C_f$ (Ecuación (1.36), surgida de la analogía entre la Ecuación (1.35) y la Ecuación (1.18), el término $1/p$ puede o no ser necesario dependiendo en relación a qué estén expresadas los contenidos de cloruro, asimismo puede ser necesario incluir la densidad del hormigón). Al mismo tiempo, esta relación lineal que pasa por el origen es la que permite reemplazar a las concentraciones de cloruro libre consideradas en la Ecuación (1.17) por contenidos de cloruro total en la Ecuación (1.33). Lo mismo resultaría aplicable en caso de que la capacidad de retención de cloruro fuera nula (como por ejemplo el caso del hormigón carbonatado). Precisamente, el considerar una relación

no lineal (como las isothermas de Langmuir y Freundlich) implica un impedimento para la obtención de coeficientes de difusión a partir de regresiones sobre perfiles de cloruro total. Por lo tanto, esta simplificación tiene importantes derivaciones prácticas, y resulta tentador obviar esta complejidad. Siendo así, el coeficiente de difusión obtenido puede describir cualitativamente el comportamiento de un hormigón de ciertas características en un ambiente determinado, pero este coeficiente no es comparable a otro en condiciones de exposición diferentes, ni puede ser utilizado para predecir el ingreso futuro de cloruro. En estos casos, se requiere la aplicación de diversos parámetros empíricos que corrijan las simplificaciones del modelo. [Poulsen 1995] considera la metodología para determinar el coeficiente de difusión de cloruro en hormigón en régimen no estacionario a partir de un perfil de ingreso de cloruro, haciendo la salvedad de que se trata de un coeficiente de tipo potencial cuando se evalúa en laboratorio sobre el hormigón joven, y lo diferencia del coeficiente obtenido a partir del hormigón en exposición atmosférica.

$$D_{ap} = \frac{D_s}{\alpha_{rw}} \quad (1.34)$$

$$\alpha_{rw} = p \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) \quad (1.35)$$

En [Saetta *et al.* 1993] se analizan problemas unidimensionales. Se aplica un procedimiento de residuos estándar para formular un esquema de elementos finitos (Ecuación (1.36)).

$$\int_{\Omega} W \left[\frac{\partial C_t}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ap} \cdot \frac{\partial C_t}{\partial x} \right) - \frac{C_t}{\alpha_{rw}} \cdot \frac{dw}{dt} \right] dx = 0 \quad (1.36)$$

Introduciendo la aproximación por elementos finitos mediante las funciones de interpolación N_i (del i -ésimo elemento), y utilizando el método de Galerkin estándar, se llega a las Ecuaciones (1.37) y (1.38).

$$C(x,t) = \sum N_i(x) \cdot C_i(t) \quad (1.37)$$

$$\int_{\Omega} N^T \cdot \left[N \cdot \frac{\partial C_t}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ap} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \cdot N \cdot C_t \right) - N \cdot \frac{dw}{dt} \cdot \frac{1}{\alpha_{rw}} \cdot N \cdot C_t \right] dx = 0 \quad (1.38)$$

Integrando por partes para eliminar las segundas derivadas espaciales de C_t y eliminar las derivadas de los términos de borde, se obtiene la Ecuación (1.39).

$$\int_{\Omega} N^T \cdot N \cdot dx \cdot \frac{\partial C_t}{\partial t} + \left(N^T \cdot D_{ap} \cdot N \cdot C_t \right)_{x=0}^{x=l} + \left[\int_{\Omega} \left(B^T \cdot D_{ap} \cdot B + N^T \cdot N \cdot \frac{dw}{dt} \cdot \frac{1}{\alpha_{rw}} \cdot N \right) dx \right] C_t = 0 \quad (1.39)$$

La Ecuación (1.39) es reescrita como la Ecuación (1.40).

$$V \cdot \frac{\partial C_t}{\partial t} + (K + K') \cdot C_t = \bar{q} \quad (1.40)$$

Donde,

$$V = \int_{\Omega} N^T \cdot N \cdot dx \quad (1.41)$$

$$K = \int_{\Omega} (B^T \cdot D_{ap} \cdot B) dx \quad (1.42)$$

$$K' = \int_{\Omega} \left(N^T \cdot N \cdot \frac{dw}{dt} \cdot \frac{I}{\alpha_{rw}} \cdot N \right) dx \quad (1.43)$$

Y \bar{q} es el vector de las fuerzas externas que surge de la integración de las condiciones de borde.

La Ecuación (1.40) es integrada en el tiempo mediante un procedimiento paso a paso. Para la aplicación de un algoritmo general trapezoidal, se introducen incrementales discretos de tiempo $\Delta t = t_{n+1} - t_n$ ($n=1,2,3,\dots$) y se obtiene la Ecuación (1.44), donde el superíndice n denota que los términos son calculados en el paso n .

$$\left[V^{n+1} + \omega \cdot \Delta t \cdot (K + K')^{n+1} \right] C_i^{n+1} = \left[V^n + (1 - \omega) \cdot \Delta t \cdot (K + K')^{n+1} \right] C_i^n + \Delta t \cdot \left[\omega \cdot q^{n+1} + (1 - \omega) \cdot q^n \right] \quad (1.44)$$

La Ecuación (1.44) contiene la tres formas de esquemas trapezoidal, cuando $\omega=0,5$ se tiene el método de Cranck-Nicholson, cuando $\omega=1$ se tiene el método de diferencias hacia delante, cuando $\omega=0$ se tiene el método de diferencia hacia atrás. Cuando $0,5 < \omega < 1$ (por ejemplo $\omega=0,8$), el método es incondicionalmente estable.

La solución numérica se obtiene por etapas. Primero se resuelve la ecuación de difusión de calor, considerado un problema lineal independientemente del balance de humedad y difusión de cloruro. Luego se resuelve la difusión de humedad, dependiente de la temperatura, como un problema no lineal utilizando un algoritmo modificado de Newton-Raphson para considerar la dependencia de D_h de la variable h^{n+1} , en el que las matrices son recalculadas un número de iteraciones determinado. Finalmente, se calcula la concentración de cloruro C^{n+1} como solución de la Ecuación (1.44), utilizando los valores determinados para T^{n+1} y w^{n+1} .

En [Saetta *et al.* 1993], se presentan aplicaciones numéricas para hormigón saturado, hormigón no saturado y hormigón bajo ciclos de mojado y secado.

Es interesante el concepto de que la menor velocidad de depósito de cloruro durante meses de invierno origina una disminución de la concentración total de cloruro en la superficie, lo que produce un pico interno en el perfil de cloruro. Esta resulta una explicación alternativa a la de la dilución y desorción por agua de lluvia, para explicar el pico interno en el perfil de cloruro en hormigón no saturado expuesto en atmósfera marina. Las simulaciones presentan una mayor profundidad del pico para hormigones más porosos, lo que se condice con resultados experimentales de exposición atmosférica [Villagrán Zaccardi 2009]. En el caso de hormigón bajo ciclos de mojado y secado se muestran algunas inconsistencias, como la de considerar hormigones con diferentes porosidades (con

diferentes difusividades de humedad y porosidad volumétrica), pero igual coeficiente de difusión de cloruro. A pesar de que esto identifica aisladamente la influencia de la porosidad sobre el ingreso de cloruro por absorción de solución de cloruro, implica el análisis de un proceso irreal y puramente teórico. Se concluye que el ingreso por ciclos de mojado y secado implica órdenes de magnitud mucho mayores a los de ingreso de cloruro por difusión pura, pero el análisis es incompleto dada la falta de unidad conceptual en el modelo de predicción.

1.4.4. ClinConc [Tang 1996, HETEK 1997, Tang y Nilsson 2000]

Tang [Tang 1996] consideró primeramente sólo el transporte de cloruro en condiciones permanentes de contenido de líquido de poro (humedad constante), partiendo del balance de masa de la Ecuación (1.45).

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \nabla(w \cdot D_{int} \cdot \nabla C_{f(vol)}) \quad (1.45)$$

Siendo C_t el contenido total de cloruro, w el contenido de líquido de poro (m^3/m^3), D_{int} el coeficiente de difusión intrínseco del hormigón, $C_{f(vol)}$ el contenido volumétrico de cloruro libre (en kg/m^3 de solución).

El flujo neto de cloruro libre, J_l , a través de una sección de área unitaria y espesor Δx se calcula mediante una fórmula explícita de diferencias finitas, considerando la Ecuación (1.46) como variante particular de la Ecuación (1.1).

$$J_l = -w \cdot D_{int} \cdot \nabla C_{f(vol)} \quad (1.46)$$

El coeficiente D_{int} es calculado en función de la temperatura, el efecto del tiempo, y de la profundidad de acuerdo a las relaciones en las Ecuaciones (1.47) a (1.50).

$$D_{int} = D_{int 0} \cdot f_D(T) \cdot g(t) \cdot f(x) \quad (1.47)$$

$$f_D(T) = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (1.48)$$

$$g(t) = \begin{cases} \left(\frac{t_D}{t} \right)^{\beta_t} & , \quad t < t_D \\ 1 & , \quad t \geq t_D \end{cases} \quad (1.49)$$

$$f(x) = \begin{cases} \varphi + (1 - \varphi) \left(\frac{x}{x_s} \right)^{\beta_x} & , \quad x < x_s \\ 1 & , \quad x \geq x_s \end{cases} \quad (1.50)$$

Donde E_a es la energía de activación de la difusión de cloruro, R la constante universal de los gases, t_D el tiempo para el cual la difusividad se hace constante, β_t una cons-

tante, φ la difusividad relativa en la zona superficial, x_s el espesor de la zona superficial y β : una constante.

El coeficiente de difusión intrínseco es calculado en base al ensayo de migración CTH que es descrito más adelante (ver inciso 2.2.2.2). Para ello, se utiliza la Ecuación (1.51), análoga a la Ecuación (1.18).

$$D_{int,0} = D_{CTH,0} \cdot \left(1 + K_b \cdot \frac{W_{gel}}{p} \right) \quad (1.51)$$

Donde $D_{int,0}$ y $D_{CTH,0}$ son los coeficientes de difusión intrínseco y experimental del método CTH, respectivamente, para la temperatura de referencia T_0 ; K_b es el factor de retención de cloruro en el ensayo CTH; p es la porosidad, y W_{gel} es el contenido volumétrico de gel CSH del hormigón.

El modelo presenta como particular aspecto de interés el estar desarrollado en base a parámetros experimentales concretos, con una metodología de obtención determinada. Esta visión ingenieril lo aparta un poco de la visión científica integral, pero conduce a una aplicación práctica más directa.

El contenido total de cloruro en el hormigón para una sección de hormigón Δx es aumentada de acuerdo al ingreso neto de cloruro libre según la Ecuación (1.46). Luego, el contenido de cloruro libre es calculado según la Ecuación (1.52).

$$C_t = C_f \cdot w + C_b \quad (1.52)$$

El contenido de cloruro retenido es calculado de acuerdo a la isoterma de Freundlich, considerando la Ecuación (1.53).

$$C_b = \left(e^{\alpha_{OH} \left(1 - \frac{[OH^-]}{[OH^-]_{mi}} \right)} \cdot e^{\frac{E_b}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \right) \cdot \left(W_{gel} \cdot \frac{1}{1000} \right) \cdot \beta \cdot C_f^\alpha \quad (1.53)$$

Siendo α_{OH} una constante, $[OH^-]$ la concentración de iones hidróxido en la solución de poro, $[OH^-]_{mi}$ la concentración inicial de iones hidróxido en la solución de poro, E_b la energía de activación de la retención de cloruro, R la constante universal de gases, T la temperatura absoluta, T_0 la temperatura de referencia, W_{gel} el contenido de gel, α y β las constantes de retención de cloruro de Freundlich, y C_f el contenido de cloruro libre.

La concentración inicial de iones hidróxido se calcula en base al contenido de álcalis y del volumen de poro en el hormigón. Bajo la asunción que la lixiviación de hidróxido de calcio es limitada, se considera una concentración 0,043 mol/l (al igual que la de agua saturada con cal) como concentración límite. Las concentraciones subsiguientes de iones hidróxido pueden calcularse mediante diferencias finitas. Dado que la difusividad del ión hidróxido en hormigón resulta una determinación muy compleja, puede estimarse un valor mediante la Ecuación (1.54) [Tang 1996].

$$D_{(OH)} = \frac{D_{OH}}{D_{Cl}} \cdot \frac{D_0}{1 + K_{b(OH)}} \quad (1.54)$$

Donde D_{OH} y D_{Cl} son los coeficientes de difusión a través de la solución, con valores $5,26 \cdot 10^{-9}$ y $2,03 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, respectivamente; y $K_{b(OH)}$ puede denominarse coeficiente de fijación del ión hidróxido, estimando su valor igual a 20 [Tang 1996].

1.4.5. Modelo de Boddy [Boddy *et al.* 1999]

El modelo está basado en la Ecuación (1.55) de convección-difusión para cloruro.

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} - \bar{v} \cdot \frac{dC_f}{dx} + \frac{\rho}{p} \cdot \frac{dC_b}{dt} \quad (1.55)$$

Donde C_f es el contenido de cloruro libre en la profundidad x al tiempo t , C_b es el contenido de cloruro retenido, D es el coeficiente de difusión de cloruro, ρ es la densidad del hormigón, p es la porosidad, **Error! Marcador no definido.** \bar{v} es la velocidad media lineal del fluido de acuerdo a la Ecuación (1.56). Donde Q es la velocidad de flujo, A es la sección transversal, k_h es la conductividad hidráulica, y h es la carga hidrostática.

$$\bar{v} = \frac{Q}{p \cdot A} = - \frac{k_h}{p} \cdot \frac{dh}{dx} \quad (1.56)$$

El coeficiente de difusión es asumido como una función del tiempo y la temperatura, de acuerdo a las Ecuaciones (1.6) y (1.48). Asimismo, también se considera a la permeabilidad como función del tiempo y la temperatura. Sin embargo, este término es sólo aplicable a aquellas estructuras sumergidas, y puede ser ignorada para los casos que interesan a la temática desarrollada en este trabajo, simplemente considerando una carga hidrostática nula (y por lo tanto $\bar{v} = 0$).

La retención de cloruro es modelada de acuerdo a la isoterma de Langmuir (Ecuación (1.12)), siendo pasible de las objeciones expuestas en el inciso 1.3.4. Finalmente, considera el efecto del ingreso de agua por absorción mediante la Ecuación (1.22).

Existen varias simplificaciones implicadas en este modelo, algunas comunes a otros modelos que se presentan aquí. Entre ellas, se considera al hormigón homogéneo e isotrópico (implicando la inexistencia de fisuración, el efecto de los agregados, el efecto pared y la variación de la difusividad en la profundidad, la carbonatación y la lixiviación, entre otros), al líquido de poro como un fluido incompresible, y se considera saturado al hormigón con profundidad mayor a p_i . Por otro lado, se acepta que el hormigón se encuentra en condiciones isotérmicas, el flujo de fluido se produce en condiciones constantes.

Estas simplificaciones presentan limitaciones para la aplicación a estimaciones en condiciones de exposición atmosférica, donde la influencia de los parámetros climáticos implica variaciones periódicas en las condiciones de exposición.

1.4.6. Modelo de [Samson y Marchand 1999]

Las modelizaciones del transporte de cloruro a menudo desprecian el transporte combinado de varias especies iónicas que involucra efectos de la actividad química sobre la velocidad de transporte. Si bien este modelo no es utilizado específicamente para el transporte de cloruro, hace un aporte significativo a la consideración de la actividad química sobre el potencial de membrana.

Este modelo se basa en la Ecuación (1.29), pero considerando un coeficiente D invariable en la profundidad. El sistema de ecuaciones planteado incorpora además condiciones de electroneutralidad y corriente nula para determinar el valor del potencial en un modelo simplificado basado en la ecuación de Nernst-Planck, según las Ecuaciones (1.57) y (1.58), respectivamente.

$$\sum_1^N z_j c_j + w_q = 0 \quad (1.57)$$

$$\sum_1^N z_j \bar{j}_j + w_q = 0 \quad (1.58)$$

Donde N es el total de especies iónicas involucradas, w_q es una densidad de carga fija en el dominio, \bar{j}_j , z_j y c_j son el flujo, el número de valencia y la concentración de la especie iónica j . Sin embargo, se enfatiza que desde un punto de vista más general debería utilizarse la ecuación de Poisson, Ecuación (1.59), que relaciona el potencial eléctrico con la carga en el espacio. Donde ϕ es el potencial eléctrico, F la constante de Faraday, y ε la constante dieléctrica.

$$\nabla^2 \phi + \frac{F}{\varepsilon} \left(\sum_1^N z_j c_j + w \right) = 0 \quad (1.59)$$

Los coeficientes de actividad química son determinados a partir del modelo de Debye-Hückel, mediante el cual pueden calcularse mediante la Ecuación (1.60). Donde I es la resistividad iónica de la solución, dada por la Ecuación (1.61), y A_t es un parámetro dependiente de la temperatura de acuerdo a la Ecuación (1.62). Donde q es la carga eléctrica elemental ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$).

$$\ln \gamma_i = -A_t \cdot z_i^2 \sqrt{I} \quad (1.60)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^N (z_j^2 c_j + w) \quad (1.61)$$

$$A_t = \frac{\sqrt{2} \cdot F^2 q}{8\pi(\varepsilon RT)^{3/2}} \quad (1.62)$$

Una versión ampliada del modelo de Debye-Hückel incorpora la consideración del radio iónico de cada especie en la solución, cambiando la Ecuación (1.60) por la Ecuación (1.63), donde a_i es el radio iónico y B es un parámetro dado por la Ecuación (1.64).

Este modelo extendido puede ser aplicado a concentraciones de hasta 100mmol/l, mientras que el modelo original está limitado a 10mmol/l.

$$\ln \gamma_i = -\frac{A_i \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \sqrt{I}} \quad (1.63)$$

$$B = \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon RT}} \quad (1.64)$$

La solución numérica al modelo extendido de Nernst-Planck-Poisson se plantea mediante la formulación variacional de las ecuaciones correspondientes a cada especie iónica en estudio, considerando las Ecuaciones (1.29) y (1.59). Para el problema unidireccional resulta la Ecuación (1.65).

$$W = \int_L \{\delta c_1 \quad \delta c_2 \quad \dots \quad \delta V\} \times \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c_1}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(-D_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{z_1 F}{RT} c_1 \frac{\partial V}{\partial x} + c_1 \frac{\partial (\ln \gamma_1)}{\partial x} \right) \right) \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(-D_2 \left(\frac{\partial c_2}{\partial x} + \frac{z_2 F}{RT} c_2 \frac{\partial V}{\partial x} + c_2 \frac{\partial (\ln \gamma_2)}{\partial x} \right) \right) \\ \vdots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{F}{\varepsilon} z_1 c_1 + \frac{F}{\varepsilon} z_2 c_2 + \dots + \frac{F}{\varepsilon} w \end{array} \right\} dx = 0 \quad (1.65)$$

La Ecuación (1.65) puede ser reagrupada según la Ecuación (1.66).

$$W = \int_L \{\delta c_1 \quad \delta c_2 \quad \dots \quad \delta V\} \times \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 0 \end{bmatrix} \times \begin{Bmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \vdots \\ V \end{Bmatrix} dx \\ + \int_L \left\{ \frac{\partial \delta c_1}{\partial x} \quad \frac{\partial \delta c_2}{\partial x} \quad \dots \quad \frac{\partial \delta V}{\partial x} \right\} \times \begin{bmatrix} D_1 & & & D_1 \frac{z_1 F}{RT} c_1 \\ & D_2 & & D_2 \frac{z_2 F}{RT} c_2 \\ & & \ddots & \vdots \\ & & & 1 \end{bmatrix} \times \begin{Bmatrix} c_{1,x} \\ c_{2,x} \\ \vdots \\ V_{,x} \end{Bmatrix} dx \quad (1.66) \\ + \int_L \{\delta c_1 \quad \delta c_2 \quad \dots \quad \delta V\} \times \begin{bmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & \ddots & \\ -\frac{F}{\varepsilon} z_1 & -\frac{F}{\varepsilon} z_2 & \dots & 0 \end{bmatrix} \times \begin{Bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ V \end{Bmatrix} dx + \dots$$

$$\begin{aligned}
& + \int_L \left\{ \frac{\partial \delta c_1}{\partial x} \quad \frac{\partial \delta c_2}{\partial x} \quad \dots \quad \frac{\partial \delta V}{\partial x} \right\} \times \begin{bmatrix} D_1 \frac{\partial(\ln \gamma_1)}{\partial x} & & & & \\ & D_2 \frac{\partial(\ln \gamma_2)}{\partial x} & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & & 0 \end{bmatrix} \times \begin{Bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ V \end{Bmatrix} dx \\
& - \int_L \{ \delta c_1 \quad \delta c_2 \quad \dots \quad \delta V \} \times \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ F \\ \frac{F}{\varepsilon} w \end{Bmatrix} dx = 0
\end{aligned}$$

Se utiliza una discretización espacial por el método de Galerkin, usando elementos lineales de dos nodos. Las variables dependientes se describen para cada elemento en términos de los valores nodales, de acuerdo a la Ecuación (1.67). Donde N_1 y N_2 son las funciones de forma, los subíndices i y j refieren a la especie i en el nudo j de un dado elemento.

$$\{U\} = \begin{Bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ V \end{Bmatrix} = [N] \{U_n\} \quad (1.67)$$

$$[N] = \begin{bmatrix} N_1 & & & N_2 & & & \\ & N_1 & & & N_2 & & \\ & & \ddots & & & \ddots & \\ & & & N_1 & & & N_2 \end{bmatrix} \quad (1.68)$$

$$\{U_n\} = \{c_{11}c_{21} \quad \dots \quad V_1c_{12}c_{22} \quad \dots \quad V_2\} \quad (1.69)$$

Las matrices obtenidas, reemplazando la Ecuación (1.67) en las integrales de la Ecuación (1.66) evaluadas para cada elemento se muestran en las Ecuaciones (1.70), (1.71) y (1.72). Siendo l_e la longitud del elemento.

$$[M_e] = \int_{l_e} [N]^T [H_1] [N] dx \quad (1.70)$$

$$[K_e] = \int_{l_e} [B]^T [H_2] [B] + [N]^T [H_3] [N] + [B]^T [H_4] [N] dx \quad (1.71)$$

$$\{F_e\} = \int_{l_e} [N]^T \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ F \\ \frac{F}{\varepsilon} w \end{Bmatrix} dx = 0 \quad (1.72)$$

$$[B] = \begin{bmatrix} N_{1,x} & & & N_{2,x} & & & \\ & N_{1,x} & & & N_{2,x} & & \\ & & \ddots & & & \ddots & \\ & & & N_{1,x} & & & N_{2,x} \end{bmatrix} \quad (1.73)$$

$$[H_1] = \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 0 \end{bmatrix} \quad (1.74)$$

$$[H_2] = \begin{bmatrix} D_1 & & \frac{D_1 z_1 F}{RT} c_1 & \\ & D_2 & \frac{D_2 z_2 F}{RT} c_2 & \\ & & \ddots & \vdots \\ & & & 1 \end{bmatrix} \quad (1.75)$$

$$[H_3] = \begin{bmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & \ddots & \\ -\frac{F}{\varepsilon} z_1 & -\frac{F}{\varepsilon} z_2 & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (1.76)$$

$$[H_4] = \begin{bmatrix} D_1 \frac{\partial(\ln \gamma_1)}{\partial x} & & & \\ & D_2 \frac{\partial(\ln \gamma_2)}{\partial x} & & \\ & & \ddots & \\ & & & 0 \end{bmatrix} \quad (1.77)$$

El ensamble de estas matrices da origen al sistema de Ecuaciones (1.78).

$$[M]\{\dot{U}\} + [K]\{U\} = \{F\} \quad (1.78)$$

Para la discretización temporal se utiliza un esquema implícito de Euler de acuerdo a la Ecuación (1.79), donde el subíndice t indica el instante actual de tiempo y el subíndice $t-\Delta t$ el previo al mismo.

$$[M]\left\{\frac{U_t - U_{t-\Delta t}}{\Delta t}\right\} + [K_t]\{U_t\} = \{F_t\} \quad (1.79)$$

Definiendo las matrices de acuerdo a las Ecuaciones (1.80) y (1.81), el sistema de ecuaciones puede ser escrito de acuerdo a la Ecuación (1.82).

$$[\bar{K}] = [M] + \Delta t[K_t] \quad (1.80)$$

$$[\bar{F}] = [M]\{U_{t-\Delta t}\} \quad (1.81)$$

$$[\bar{K}]\{U_t\} = [\bar{F}] \quad (1.82)$$

Este sistema no lineal de ecuaciones es resuelto mediante el método iterativo Newton-Raphson. Se utilizan simplificaciones en el cálculo de la matriz tangente, necesaria para calcular la variación de la solución ΔU , por razones de practicidad y economía del tiempo de cálculo.

Samson y otros [Samson y Marchand 1999] analizan las especies iónicas SO_4^{2+} , K^+ , Na^+ y Mg^{2+} , en régimen estacionario, y SO_4^{2+} y Mg^{2+} , en régimen no estacionario.

El análisis de la influencia de la concentración iónica y los modelos de actividad química descritos muestran que el efecto sobre los perfiles de concentración no es muy importante, por lo que desde este punto de vista, la actividad química podría ser no tenida en cuenta y utilizar el modelo de Nernst-Planck. Sin embargo, los coeficientes de actividad química sí se presentaron como muy importantes desde el punto de vista del potencial. El potencial de membrana total se duplicó cuando se consideró la actividad química de las especies, con lo que no debería ser despreciada.

1.4.7. Ms Diff [Truc *et al.* 2000]

Este modelo asume que la influencia de la no idealidad de la solución en el flujo iónico o en el perfil de concentración es despreciable. Esto es, la actividad química es aproximada suficientemente mediante la concentración.

Parte de la Ecuación (1.29), considerando un coeficiente de difusión invariable en la profundidad. Asume el balance de carga eléctrica de la Ecuación (1.58), considerando $w_q=0$. De la conjunción de estas dos ecuaciones, se describe el campo eléctrico generado de acuerdo a la Ecuación (1.83). Donde $c_{i(x,t)}$ es la concentración en la solución, D_{int} es el coeficiente de difusión intrínseco.

$$E_{(x,t)} = \frac{RT}{F} \frac{-\sum_i z_i D_{int} \frac{\partial c_{i(x,t)}}{\partial x}}{\sum_i z_i^2 D_{int} c_{i(x,t)}} \quad (1.83)$$

Este campo eléctrico depende del conjunto de iones presentes en la solución de exposición y la solución de poro. En el caso que todos los coeficientes de difusión de la especie iónica fueran iguales, y la solución fuera electro-neutral de acuerdo a la Ecuación (1.84), entonces, el potencial eléctrico de la Ecuación (1.83) sería nulo y la relación de la Ecuación (1.29) se convierte en la Segunda Ley de Fick (Ecuación (1.29)) siempre que tampoco exista un campo eléctrico externo.

$$\sum_i z_i c_{i(x,t)} = \sum_i z_i \frac{\partial c_{i(x,t)}}{\partial x} = 0 \quad (1.84)$$

Este modelo considera cuatro especies iónicas: Cl^- , Na^+ , K^+ y OH^- . El balance de masa para cada especie resulta de aplicar las ecuaciones de continuidad para Na^+ y K^+ (Ecuaciones (1.85) y (1.86), respectivamente), utilizando el término de fijación y expresando el contenido de cloruro retenido respecto al peso del hormigón seco para el caso de Cl^- , (quedando la Ecuación (1.87)). Donde C_{Na^+} , C_{K^+} , J_{Na^+} y J_{K^+} , son las concentraciones y flujos para el sodio y el potasio, respectivamente, $C_{b(h)}$ es el contenido de cloruro retenido respecto al mortero seco y ρ_h es la densidad seca del hormigón.

$$p \cdot \frac{\partial C_{\text{Na}^+}}{\partial t} = - \frac{\partial J_{\text{Na}^+}}{\partial x} \quad (1.85)$$

$$p \cdot \frac{\partial C_{\text{K}^+}}{\partial t} = - \frac{\partial J_{\text{K}^+}}{\partial x} \quad (1.86)$$

$$p \cdot \frac{\partial C_f}{\partial t} + (1-p)\rho_h \frac{\partial C_{b(h)}}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.87)$$

La concentración de OH^- surge del balance de carga presentado en la Ecuación (1.84), y bajo condiciones de electroneutralidad de la solución se tiene la Ecuación (1.88). Este cálculo puede ser algo simplificado cuando se considera el conjunto de especies iónicas en la solución de poro. En principio puede plantearse que se está despreciando la contribución del Ca^{2+} y el SO_4^{2-} . Sin embargo, debido a la gran alcalinidad de la solución de poro, la concentración de equilibrio del calcio es baja a pesar del grado de supersaturación [Diamond 2007]. Algo similar ocurre con los iones SO_4^{2-} en solución, luego de los primeros estadios de hidratación, debido a la precipitación de ettringita. Experimentalmente se ha encontrado que la concentración de iones hidróxido en la solución de poro del hormigón maduro está asociada al contenido de álcalis [Diamond 2007], en concordancia con lo que indica la Ecuación (1.88).

$$C_{\text{OH}^-(x,t)} = C_{\text{Na}^+(x,t)} + C_{\text{K}^+(x,t)} - C_{\text{Cl}^-(x,t)} \quad (1.88)$$

Considerando estas cuatro especies, se determina el campo eléctrico introduciendo los términos respectivos en la Ecuación (1.83). Junto con las Ecuaciones (1.85), (1.86), (1.87) y (1.88) se completa el sistema de ecuaciones (Ecuación (1.89)) que permiten calcular el campo eléctrico, y los perfiles de concentraciones y flujos para cada especie.

$$\begin{bmatrix} \frac{p + (1-p)\rho_h}{D_{\text{Cl}^-}} \frac{\partial C_b}{\partial C_f} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{p}{D_{\text{Na}^+}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{p}{D_{\text{K}^+}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial C_f}{\partial t} \\ \frac{\partial C_{\text{Na}^+}}{\partial t} \\ \frac{\partial C_{\text{K}^+}}{\partial t} \end{bmatrix}$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \begin{bmatrix} \left(1 - \frac{K}{N} C_f\right) & \frac{L}{N} C_f & \frac{M}{N} C_f \\ \frac{K}{N} C_{Na^+} & \left(1 - \frac{L}{N} C_{Na^+}\right) & -\frac{M}{N} C_{Na^+} \\ \frac{K}{N} C_{K^+} & -\frac{L}{N} C_{K^+} & \left(1 - \frac{M}{N} C_{K^+}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial C_f}{\partial t} \\ \frac{\partial C_{Na^+}}{\partial t} \\ \frac{\partial C_{K^+}}{\partial t} \end{bmatrix} \right\} \quad (1.89)$$

$$K = D_{Cl^-} - D_{OH^-} \quad (1.90)$$

$$L = D_{Na^+} - D_{OH^-} \quad (1.91)$$

$$M = D_{K^+} - D_{OH^-} \quad (1.92)$$

$$N = (D_{Cl^-} - D_{OH^-}) C_f + (D_{Na^+} - D_{OH^-}) C_{Na^+} + (D_{K^+} - D_{OH^-}) C_{K^+} \quad (1.93)$$

Para obtener una solución numérica se utiliza el método de diferencias finitas con esquema explícito.

Los resultados de modelizaciones presentados por [Truc *et al.* 2000] son calibrados para que se ajusten a los datos experimentales de los cuales se obtuvieron los parámetros introducidos en el modelo, con lo que no queda demostrada la solidez del modelo. Pero por otro lado, se obtuvieron potenciales de membrana $\Delta\varphi = -28\text{mV}$, casi idénticos a valores medidos experimentalmente [Zhang y Buenfeld 1997]. Esto supone un buen punto de partida para validar el modelo.

1.4.8. Modelo de [Martín Pérez 2001]

El cálculo de la difusividad es el mismo que el planteado en las Ecuaciones (1.47), (1.48) y (1.49), considerando también el coeficiente aparente surgido de la relación en la Ecuación (1.18). La relación entre contenido de cloruro total y contenido de cloruro libre es la que resulta de la Ecuación (1.52).

En forma similar, se plantea un coeficiente de difusión de vapor, (D_w), a partir de un valor de referencia afectado por condiciones de la humedad relativa, temperatura y edad (Ecuación (1.94)).

$$D_w = D_{w,ref} G_1(HR) G_2(T) G_3(t_e) \quad (1.94)$$

$$G_1(HR) = 0,05 + \frac{0,95}{1 + \left(\frac{1 - HR}{1 - HR_c}\right)^{n_w}} \quad (1.95)$$

$$G_2(T) = \exp\left[\frac{E_w}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (1.96)$$

$$G_3(t_e) = 0,3 + \sqrt{\frac{13}{t_e}} \quad (1.97)$$

Donde n_w es un parámetro que caracteriza la expansión de la gota respecto a D_w (con valor entre 6 y 16 [Bažant y Najjar 1972]), E_w es la energía de activación del proceso de difusión de humedad (valores típicos para E_w/R están en el rango 2700 a 4700K [Saetta *et al.* 1993, Martín Pérez 2001]), y t_e es el período equivalente de hidratación del hormigón. El valor de E_w/R debe ser considerado con mayor cuidado, debido a que depende de aspectos relacionados con la estructura física del hormigón. El hormigón presenta una estructura metaestable delicada que, además de la influencia de la humedad y temperatura, también cambia sustancialmente bajo la influencia de la tensión [Day y Gamble 1983]. Esto produce una variación del valor de E_w/R a medida que se produce la fluencia lenta del hormigón, llegando a superar valores de 12000K. Es claro que el introducir este concepto en la modelización de cloruro implica una complicación extrema, pero esta influencia originaría una diferenciación entre los elementos de diferente tipología estructural, con un alto interés práctico al momento de ajustar el modelo a resultados de campo.

El modelo de [Martín Pérez 2001] considera simultáneamente el flujo de calor, mediante la Ecuación (1.98), donde ρ es la densidad del hormigón (despreciando la influencia del contenido de humedad en su valor), c_q es el calor específico, y λ es la conductividad térmica. Una particularidad es que estos parámetros se asumieron constantes, sin considerar la influencia del contenido de humedad o de la temperatura. Puede aceptarse que la influencia puede ser baja, y asumir esta simplificación como válida.

$$\rho \cdot c_q \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (1.98)$$

Para resolver este sistema analizado en 2D (en las ecuaciones mencionadas se agrega las variaciones respecto a y), se utiliza el método de elementos finitos, con una integración en el tiempo por intervalos mediante un esquema de diferencias finitas.

Usando el método de residuos ponderados de Galerkin, se llega a la Ecuación (1.99).

$$\int_{\Omega} W_i \left(\kappa \frac{\partial \phi_e}{\partial t} + \frac{\partial J_y}{\partial x} + \frac{\partial J_x}{\partial y} + \frac{\partial J'_x}{\partial x} + \frac{\partial J'_y}{\partial y} \right) d\Omega = 0 \quad (1.99)$$

Donde $W_i(x,y)$ es la función de ponderación, y Ω es el dominio, la variable de campo, ϕ_e , está expresada en términos de los valores de los elementos nodales, de acuerdo a la Ecuación (1.100), donde $[N]$ es el vector fila de funciones de interpolación asociado a cada nodo, y $\{\Phi^{(e)}\}$ es el vector de incógnitas.

$$\phi_e^{(e)} = [N] \{\Phi^{(e)}\} \quad (1.100)$$

Utilizando las funciones de forma como funciones de ponderación, expandiendo los términos, usando la regla del producto de diferenciación y el teorema de Green, las segundas derivadas espaciales son reemplazadas por los términos de primera derivada.

Las derivadas temporales de la variable de campo se relacionan con las derivadas temporales de las variables nodales utilizando una formulación consistente, Ecuación (1.101).

$$\frac{\partial \Phi_e^{(e)}}{\partial t} = [N] \{\dot{\Phi}^{(e)}\} \quad (1.101)$$

Finalmente se obtiene la ecuación de transporte en su forma matricial, Ecuación (1.102).

$$[c^{(e)}] \{\dot{\Phi}^{(e)}\} + \{I^{(e)}\} + [k^{(e)}] \{\Phi^{(e)}\} = 0 \quad (1.102)$$

Donde $[c^{(e)}]$ es la matriz de capacitancia, dada por la Ecuación (1.103), $\{I^{(e)}\}$ es el vector de inter-elementos, dado por la Ecuación (1.104), y $[k^{(e)}]$ es la matriz de propiedades de elementos, Ecuación (1.105).

$$[c^{(e)}] = \int \kappa [N]^T [N] dA \quad (1.103)$$

$$\{I^{(e)}\} = - \oint [N]^T D \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \cos \gamma + \frac{\partial \phi}{\partial y} \operatorname{sen} \gamma \right) ds \quad (1.104)$$

$$[k^{(e)}] = \int_A D [B]^T [B] dA - \int_A D_h [N]^T \left[\frac{\partial [N]}{\partial x} \{h^{(e)}\} \frac{\partial [N]}{\partial y} \{h^{(e)}\} \right] [B] dA - \int_A \frac{\partial w_e}{\partial h} [N]^T [N] \{h^{(e)}\} [N] dA \quad (1.105)$$

La aplicación del modelo se hace para estructuras expuestas a sales de deshielo (ya que el modelo fue desarrollado en Toronto, Canadá, donde esa resulta la aplicación más lógica), de manera que como condición de borde se aplica una exposición discontinua considerando exposición a cloruro solamente durante los meses invernales. Asimismo, se aplican como condiciones de borde variaciones sinusoidales de la temperatura y la humedad relativa, con un ciclo anual.

1.4.9. Modelo de [Meijers 2003]

Se considera el proceso simultáneo de flujo de calor, humedad y cloruro, basados en los mismos principios para un modelo múltiple. Se consideran los balances individuales de calor, humedad y cloruro, pero luego además se plantea la posibilidad de vínculos entre estos tres. En el balance conjunto se consideran las contribuciones de los tres parámetros, para luego analizar el cambio en el tiempo descomponiendo el proceso en tres términos de derivada de la cantidad: respecto a la temperatura multiplicada por la derivada de la temperatura respecto al tiempo, respecto al potencial de humedad por la derivada del potencial de humedad respecto al tiempo, y la respecto a contenido de ión cloruro multiplicado por la derivada del contenido de cloruro respecto al tiempo.

El balance conjunto de calor, humedad y cloruro (luego de la integración y la aplicación del teorema de la divergencia de Gauss), resulta según la Ecuación (1.106).

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial T}{\partial t} \\ \frac{\partial w}{\partial t} \\ \frac{\partial C}{\partial t} \end{Bmatrix} = \nabla \cdot \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \nabla T \\ \nabla w \\ \nabla C \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{Bmatrix} \quad (1.106)$$

Aquí, las derivadas de las cantidades con respecto a los potenciales respectivos fueron reemplazadas por c_{ij} . Las capacidades (c_{ij}), conductividades (k_{ij}) y fuentes (f_i) son, en principio, funciones de los potenciales, y funciones espaciales si se considera la heterogeneidad del hormigón explícitamente. Lo que resulta en un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales de segundo orden. Los términos de la diagonal de conductancia (k_{ii}) son las propiedades de transporte tradicionales para calor, humedad y cloruro. Los términos cruzados en esta matriz dan relaciones entre los tres balances, como ser ósmosis, ósmosis inversa, filtración térmica, efecto Soret o Dufour. Algunos de estos procesos pueden no resultar de significancia para el hormigón. Estas relaciones también surgen de las dependencias de los términos de la diagonal de los potenciales. Siendo los iones cloruro partículas cargadas, el sistema de ecuaciones podría completarse con un cuarto balance de la carga eléctrica. Sin embargo, el modelo presentado asume una neutralidad eléctrica y desprecia el efecto membrana.

Luego, se desprecia la convección de calor debido al transporte de humedad y cloruro, así como la influencia del transporte de cloruro sobre la convección de humedad. Por lo tanto, la Ecuación (1.106) pasa a ser en esencia la Ecuación (1.107).

$$\begin{bmatrix} c_{11} & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial T}{\partial t} \\ \frac{\partial w}{\partial t} \\ \frac{\partial C}{\partial t} \end{Bmatrix} = \nabla \cdot \begin{bmatrix} k_{11} & 0 & 0 \\ 0 & k_{22} & 0 \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \nabla T \\ \nabla w \\ \nabla C \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{Bmatrix} \quad (1.107)$$

Mediante el método de los elementos finitos se transforma esta ecuación en el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales de la Ecuación (1.108), donde u_j reemplaza a las variables T , H y C (temperatura, humedad y cloruro), y s_l denota una coordenada espacial.

$$c_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial s_l} \left(k_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial s_l} \right) - f_i = 0 \quad (1.108)$$

Las condiciones de borde esenciales en el límite Γ_{i1} y naturales en el límite Γ_{i2} son las de las Ecuaciones (1.109) y (1.110), donde el suprarayado denota valores prescritos y n_l es la componente en la dirección l del vector normal en el borde Γ_{i2} .

$$u_i - \bar{u}_i = 0 \quad (1.109)$$

$$-k_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial s_l} n_l - \bar{q}_i = 0 \quad (1.110)$$

Multiplicando la Ecuación (1.108) por las funciones de ponderación v_i e integrando en un área superficial de referencia Ω , junto con la integral sobre el borde Γ_{i2} del producto de la Ecuación (1.110) y las funciones de ponderación w_i , se iguala todo a cero según la Ecuación (1.111).

$$\int_{\Omega} v_i \left[c_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial s_l} \left(k_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial s_l} \right) - f_i \right] d\Omega + \int_{\Gamma_{i2}} w_i \left[k_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial s_l} n_l - \bar{q}_i \right] d\Gamma = 0 \quad (1.111)$$

El procedimiento de solución para la temperatura, humedad y contenido de cloruro se hace simultáneamente. Se usan algunas elaboraciones numéricas estándar, y se utiliza el método de diferencias hacia atrás de Euler. Con lo cual, el vector residuo r para la iteración i del tiempo $t+\Delta t$ resulta el de la Ecuación (1.112), donde $C_i^{t+\Delta t}$ es la matriz de capacitancia y $K_i^{t+\Delta t}$ es la matriz de conductancia. Para obtener la solución para u al tiempo $t+\Delta t$, se calcula la matriz tangente S de acuerdo a la Ecuación (1.113), con lo que el incremento del vector potencial sigue de acuerdo a la Ecuación (1.114), para luego ser utilizado en la actualización del vector potencial conforme a la Ecuación (1.115).

$$r_i^{t+\Delta t} = \frac{1}{\Delta t} C_i^{t+\Delta t} (u_i^{t+\Delta t} - u^t) + K_i^{t+\Delta t} u_i^{t+\Delta t} - f_i^{t+\Delta t} \quad (1.112)$$

$$S_i^{t+\Delta t} = - \left(\frac{du}{dr} \right)_i^{t+\Delta t} \quad (1.113)$$

$$S_i^{t+\Delta t} du_i = -r_i^{t+\Delta t} \quad (1.114)$$

$$u_{i+1}^{t+\Delta t} = u_i^{t+\Delta t} + du_i \quad (1.115)$$

Debido a que se trata de un problema no lineal, se requieren algunas iteraciones hasta alcanzar la convergencia con una tolerancia aceptable, esto está en relación con el método de diferencias hacia atrás utilizado.

El modelo presenta la ventaja de no estar acotado a la segunda ley de Fick, con lo que permite la consideración realista de efectos de mojado y secado sin mostrar inconsistencias debidas a asunciones empíricas simplificadoras. A partir de los resultados presentados se grafica la naturaleza netamente empírica de la aplicación de las Ecuaciones (1.4) o (1.5) al ingreso de cloruro en hormigón. La consideración del balance del contenido de cloruro total es otra ventaja para la modelización, aunque esto no implique que el contenido total de cloruro sea el potencial de cloruro, ya que el balance puede considerar el potencial de cloruro libre para el balance de cloruro total. Por otro lado, esto puede significar una desventaja en el caso de analizar el balance de cloruro libre en el líquido de poro cuando se consideran simultáneamente contenidos variables de humedad en el hormigón.

El modelo se diferencia de otros modelos compuestos de transporte en que el análisis numérico es realizado monolíticamente, y no por etapas como otros previos, que resuelven primero el balance de temperatura, luego el de humedad y finalmente el de cloruro. Esto facilita la consideración de efectos cruzados de las tres variables, mientras

que en los análisis numéricos por etapas estos efectos requieren iteraciones adicionales. Por otra parte, el análisis monolítico requiere un sistema matricial más extenso, con un costo computacional importante. Además, requiere ajustar los incrementos de tiempo al proceso más rápido (el de balance de calor), originando muchos cálculos superfluos para el transporte de humedad y más aún para el transporte de cloruro.

El planteo amplio del modelo encuentra algunas dificultades al momento de su aplicación, con lo que, finalmente, deja de lado aspectos como el calor de evaporación y condensación en la interacción entre el balance de calor y el de humedad. Por otra parte, deja abierta la posibilidad a mayores complejidades, como el análisis de mecanismos de retención de cloruro variables en el tiempo o efectos higroscópicos. Respecto al tiempo, también se analiza la necesidad de realizar adecuaciones respecto a la evolución del grado de hidratación del hormigón.

1.4.10. Modelo de [Johannesson and Nyman 2010]

Este trabajo no se enfoca sobre el transporte de cloruro, sino que presenta una aproximación numérica al transporte de humedad en hormigón. El modelo se basa en el balance entre la fase vapor y la fase líquida, junto con ecuaciones constitutivas del flujo de masa y el intercambio entre fases. Se consideran además efectos de histéresis dependiendo de si el ciclo es de humedecimiento o de secado. Por lo tanto, se determinan contenidos de agua en equilibrio para variaciones arbitrarias de la humedad relativa a distintas profundidades desde la superficie. El cálculo numérico se basa en una expansión de Taylor del problema, junto con un esquema de iteración de equilibrio de Newton-Raphson. Se presentan además algunos resultados experimentales.

El balance de ecuaciones para la fase agua presente en la fase de poro, w , es el de la Ecuación (1.116), siendo w el contenido volumétrico de solución de poro, ρ_w la densidad de la solución de poro, \bar{v} es la velocidad lineal media de flujo de solución de poros, y m_w es el aporte de masa por parte de la fase vapor a la fase líquida. En la Ecuación (1.116) el término ρ_w es invariable, ya que se asume a la fase líquida como incompresible. El balance de la fase vapor es postulado en forma equivalente según la Ecuación (1.117), con los respectivos términos en referencia a la fase vapor.

$$\frac{\partial(w\rho_w)}{\partial t} = -\text{div}(w\rho_w\bar{v}) + m_w \quad (1.116)$$

$$\frac{\partial(w_v\rho_v)}{\partial t} = -\text{div}(w_v\rho_v\bar{v}_v) + m_v \quad (1.117)$$

Tanto la densidad como la fracción sólida se consideran constantes en el tiempo, lo que implica que no se consideran deformaciones mecánicas o reacciones químicas. La transferencia de masa entre las fases vapor y líquida se considera de forma que $m_w = -m_v$. Este intercambio de masa se asume en función de la desviación del equilibrio según las curvas de isothermas de adsorción. El equilibrio es dependiente no sólo de la concentración

de masa, sino también de la historia de adsorción (si es en proceso de humedecimiento o de secado). Asimismo, la suma de $w + w_v = p$.

En este caso se asume la Ecuación (1.118), donde D_w es la difusividad hidráulica, asumida como una función del contenido de líquido, w . En el caso del vapor de agua, se considera un potencial de movimiento, $\phi_v = \rho_v / \rho_{vs}$ (donde ρ_{vs} es la concentración de masa de vapor en estado de saturación a una determinada temperatura), en función de la humedad relativa, Ecuación (1.119).

$$\bar{v} = -\frac{D_w(w)}{\rho_w \cdot w} \nabla w \quad (1.118)$$

$$\bar{v}_v = -\frac{D_v(\phi_v)}{\rho_v \cdot w_v} \nabla \phi_v \quad (1.119)$$

Las curvas de adsorción que rigen el intercambio entre fases sólida y líquida son una parte fundamental del modelo. Las mismas determinadas experimentalmente, mediante una regresión polinomial de grado 3 para el contenido de líquido de poro en equilibrio en función del potencial de movimiento de vapor. Se definen tres funciones, una de adsorción, una de desorción, y una interna que funciona como nexo entre el proceso de humedecimiento y el de secado.

Se presentan modelizaciones de flujo unidireccional de humedad, en estado estacionario. Se plantean a futuro modelizaciones en estado no estacionario. El método ofrece herramientas valiosas para determinar el perfil de contenido de solución de poro en función de la humedad relativa, aunque no proporciona mayor información acerca del flujo de líquido y vapor.

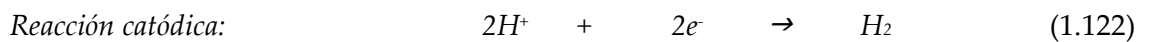
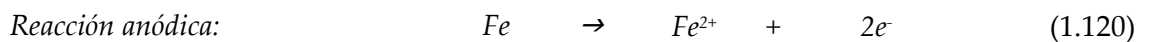
1.5. Contenido crítico de cloruro

1.5.1. Generalidades

El acero dentro del hormigón se pasiva al formarse óxidos superficiales que protegen al metal subyacente. El término pasividad refiere a que, a pesar de que el acero en el hormigón no es termodinámicamente estable, la velocidad de corrosión es despreciable debido a la formación de una barrera de óxidos de hierro relativamente impermeable en la superficie del acero. Esta pasividad del acero 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) 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 corro-

sión 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 (1.120)), el cátodo donde se captan los electrones y se produce la reducción (Ecuación (1.121)), 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 (1.122).



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 el control es catódico, y se produce cuando no hay oxígeno disponible en cantidad, como en el caso 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.

1.5.2. Fenómeno de picado

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 1.7. 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, con una consecuente acidificación. El hierro se disuelve, y posteriormente se hidroliza.

Sobre la picadura puede formarse herrumbre, permitiendo la concentración del ácido y 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.

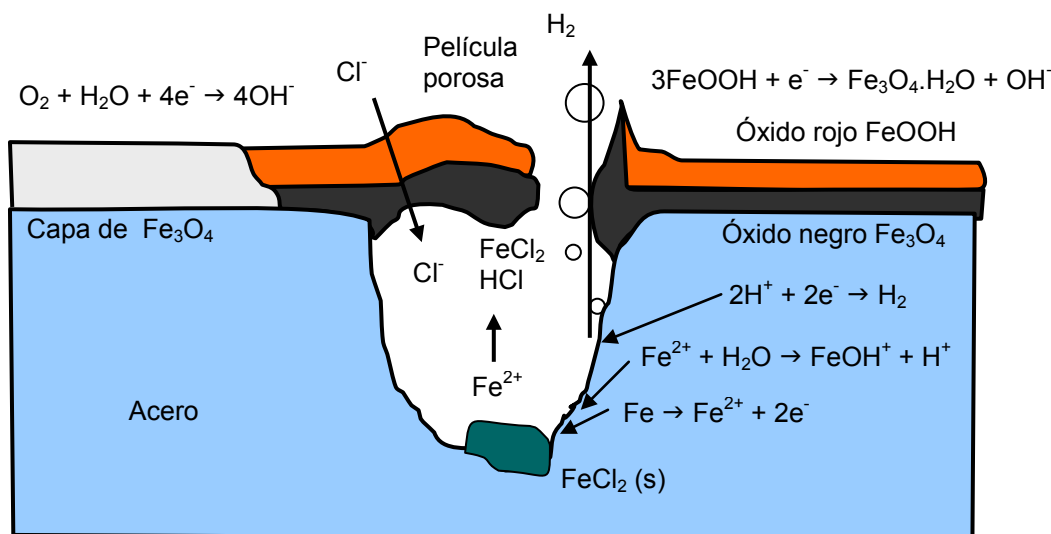


Figura 1.7. Modelo de corrosión por picado [Broomfield 1997].

La formación de ánodos y cátodos se ve, en caso de corrosión por cloruro, fácilmente diferenciada en áreas de herrumbre y áreas de acero pasivo, en lo que 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.

1.5.3. Detección electroquímica de la despasivación de armaduras

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

1.5.3.1. Potencial de corrosión [Galvele y Duffó 1995]

Normalmente, sobre un metal en corrosión se presentan dos o más reacciones electroquímicas ocurriendo en simultáneo y en forma independiente. La curva de polarización experimental del metal (relación entre potencial y velocidad de corrosión) está dada por la suma de las reacciones independientes. Si el metal está aislado eléctricamente, y no circula ninguna corriente externa, el potencial se estabilizará en un valor intermedio

entre el potencial de equilibrio del metal en la solución y el potencial de equilibrio de la reacción catódica. Este valor intermedio se denomina potencial mixto o potencial de corrosión, E_{corr} .

La característica principal de E_{corr} es que, a dicho valor, la velocidad de la reacción anódica y la de la reacción catódica son iguales y de signo opuesto. Estando el metal aislado eléctricamente, la suma de ambas reacciones debe ser cero. Por lo tanto, la velocidad de la reacción anódica dará la velocidad de corrosión espontánea del metal en el medio (para determinadas condiciones de agitación y temperatura del medio).

La medición de E_{corr} es siempre relativa a un electrodo de referencia. La medición se constituye armando una pila en la cual uno de los electrodos tiene siempre el mismo valor de potencial (electrodo de referencia), de manera que cualquier cambio en el potencial total medido es debido a cambios en el electrodo de trabajo. 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 inferir acerca del estado de pasividad de la misma. En estructuras de hormigón armado, el estado de humedad es el parámetro que genera mayor variación en las lecturas de potencial de corrosión desde la superficie [Stratfull 1973, Alonso *et al.* 2002]. Por esto, se define una probabilidad de corrosión de acuerdo al valor del potencial medido (Tabla 1.7), aludido siempre a un electrodo de referencia (por ejemplo, versus electrodo Cu/CuSO₄, ESC).

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 los potenciales de corrosión medidos. El esquema para medir el potencial de corrosión puede verse en la Figura 1.8.

Tabla 1.7. Probabilidad de corrosión de acuerdo al potencial de corrosión en ambientes con cloruro.

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%	

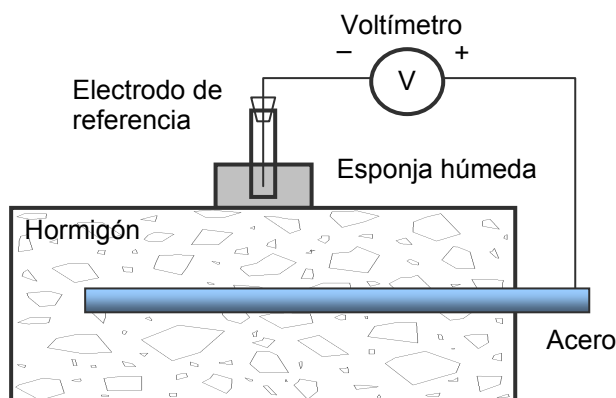


Figura 1.8. Esquema de medición de potencial de corrosión.

1.5.3.2. Corriente de corrosión

La condición de pasividad de las armaduras, en cuanto a su cinética, es 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, $i_{corr} = I_{corr} / A$. 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 (1.123) [DURAR 1998].

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1.123)$$

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 1.8).

Tabla 1.8. Período esperable de deterioro.

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	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	Alto	Daño esperable en 2-10 años
10,0		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].

1.5.3.3. Resistividad del hormigón de recubrimiento

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 1.9).

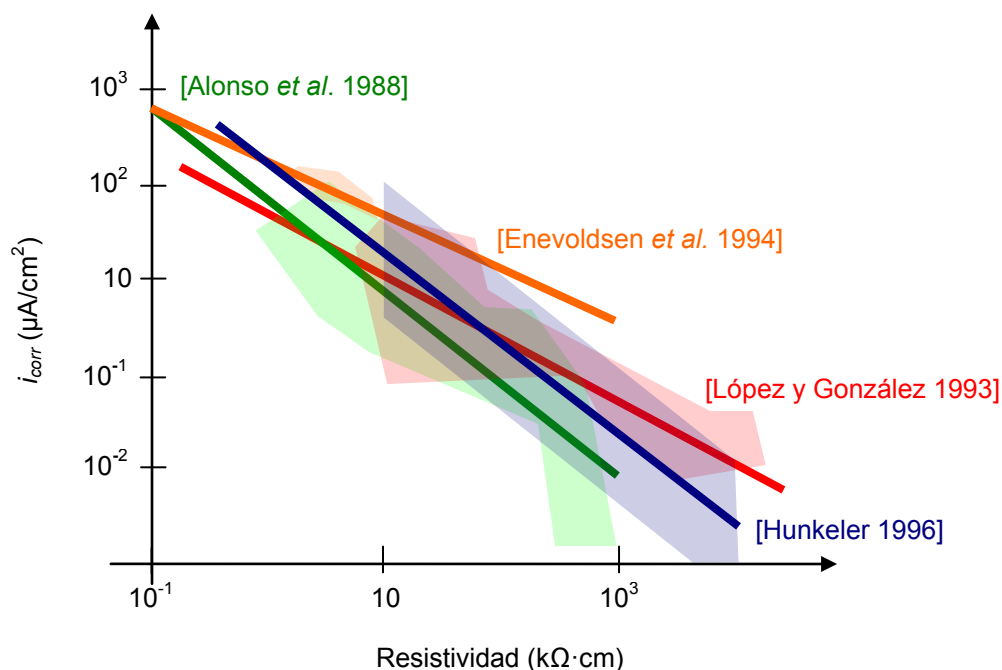


Figura 1.9. Relación entre la resistividad y la velocidad de corrosión.

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].

Por lo tanto, la determinación de la resistividad en hormigón permite hacer inferencias acerca del contenido de solución de poro, si ha sido determinada la resistividad del hormigón en equilibrio con atmósferas con diferente contenido de humedad, y por lo tanto, con distintos contenidos de solución de poro. La ley de Archie [Whittington *et al.* 1981] permite relacionar a la resistividad del hormigón con la resistividad de la solución de poro en su interior, por lo tanto, en forma casi directa permite representar la variación de la resistividad para distintos contenidos de solución de poro. Esta aplicación ha demostrado buenos resultados en matrices cementíceas [Whittington *et al.* 1981, Villagrán Zaccardi *et al.* 2009].

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 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 8,5 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ [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 [Polder 2005].

1.5.3.4. 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.

Los contenidos umbrales de cloruro informados en la literatura varían notablemente debido a que están referidos con criterios variados, cloruro libre, cloruro total, respecto al peso de cemento, respecto al peso del hormigón.

Entre los factores que afectan el 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 AC_3 , 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 límite 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 de 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]. [Glass y Buenfeld 1997] realizaron una amplia revisión de valores en la bibliografía, hallando $0,26 < [Cl^-]/[OH^-] < 0,40$. 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].

Podría argumentarse que el contenido de cloruro total respecto al peso del cemento refleja la relación $[Cl^-]/[OH^-]$ en la solución de poro del hormigón para un determinado tipo de cemento, siempre que pueda considerarse despreciable cualquier lixiviación de iones hidróxido. La velocidad de transporte de iones hidróxido en el hormigón es simi-

lar a la de transporte de cloruro, al menos en el hormigón saturado [Sandberg 1999]. La fuente de álcalis en el hormigón es limitada y dependiente del tipo y contenido de cemento, y esto podría implicar una afectación relevante de la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. El ingreso de cloruro en la solución de poro se vería afectado entonces por un egreso de iones hidróxido desde el interior del hormigón. Esta disminución del contenido de iones hidróxido, a su vez, incrementa la capacidad de retención de cloruro y la solubilidad del hidróxido de calcio. Finalmente, el efecto neto podría ser capacidad de retención de cloruro y velocidad de penetración de cloruro dependientes de la zona de exposición y espesor del elemento estructural. En definitiva, esta inferencia implica que puede considerarse el contenido de cloruro respecto al peso del cemento como parámetro para definir el riesgo de corrosión de un determinado elemento de hormigón armado en un determinado ambiente de exposición.

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. Por otro lado, si bien está comprobada la necesidad de mantener alta a la relación $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ para asegurar la estabilidad de la capa pasiva, no existen al momento explicación convincente para las razones de esto. Los posibles productos de corrosión formados son numerosos, y aún no existe consenso al respecto. El rol de estos productos de corrosión está relacionado con la migración del hierro en forma desproporcionada con la baja solubilidad de los productos pasivantes. Una teoría para ello es que el hierro sea transportado en un compuesto de cloro, lo que genera diversas explicaciones para el mecanismo de corrosión. Esto conduce a que no pueda fundamentarse la existencia necesaria de un único valor para el umbral de cloruro, debiéndose considerar además la importancia de la presión parcial de oxígeno y la temperatura. Esto conduce a que los posibles valores de $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ resulten condicionados por diversas variables [Glasser 2011].

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 1.10).

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.

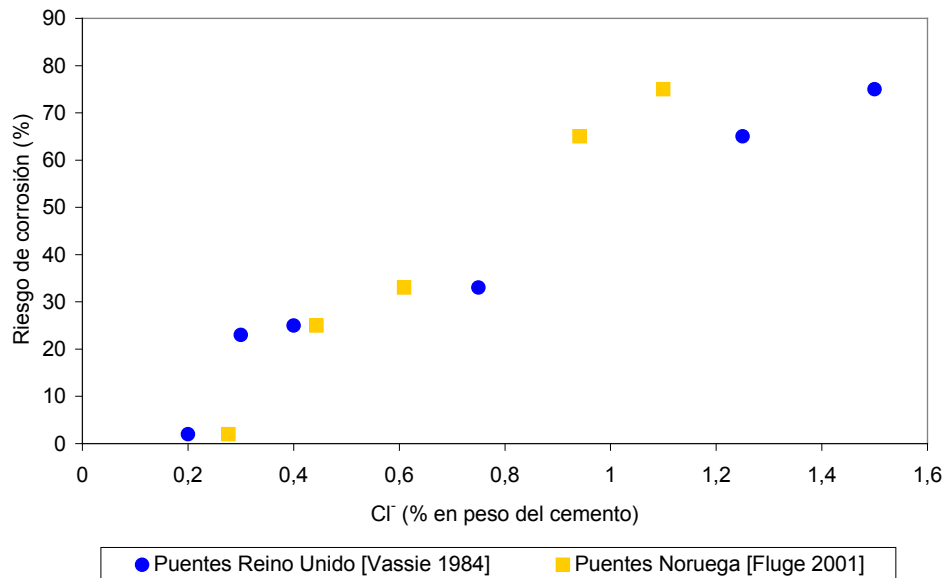


Figura 1.10. Relación entre el riesgo de corrosión y el contenido de cloruro.

1.6. SUMARIO del Capítulo 1

En este Capítulo se realizó un análisis de la bibliografía relevante respecto al tema en estudio. Los principales aspectos para ser destacados son los siguientes:

- El Proyecto de Reglamento CIRSOC 201-2005 incorpora amplios conceptos del diseño prescriptivo para durabilidad de estructuras de hormigón armado. Aunque no estipula metodologías para métodos prestacionales, deja abierta la posibilidad para ello. Por lo tanto, es de interés el avance en métodos confiables de diseño prestacional.
- El diseño prescriptivo tradicional para durabilidad del hormigón armado hace especial énfasis en la importancia de la relación a/mc. Sin embargo, en la actualidad es práctica habitual la utilización de aditivos reductores de agua, lo que permite disminuir el contenido unitario de cemento, manteniendo la relación a/mc y el nivel resistente. Diferentes dosis de aditivo reductor de agua permiten diferentes contenidos de pasta en el hormigón, independientemente del nivel resistente y el asentamiento. De esta forma, hormigones equivalentes respecto a nivel resistente, relación a/mc y trabajabilidad, presentan diferente contenido de pasta y, por lo tanto, de volumen de poro.
- Los factores de atenuación del ingreso de cloruro han sido ampliamente investigados y documentados en la bibliografía. Sin embargo, la cuantificación de la incidencia de cada uno, con vistas a una consideración pragmática de los mismos, es limitada. Por ello, resulta interesante un estudio experimental integral que permita la consideración simultánea de, al menos, los parámetros más importantes.
- La cinética de penetración de cloruro en hormigón ha sido abordada desde múltiples perspectivas. La más tradicional se basa en la Segunda Ley de Fick. Sin embargo, la so-

lución más habitualmente utilizada (de la función error) implica la consideración de varias condiciones iniciales y de borde (además de otras simplificaciones como la homogeneidad del hormigón) que no resultan fidedignas. Al momento existen enfoques con mejor fundamentación teórica y más descriptivos del transporte de cloruro como especie iónica en el hormigón. Estos modelos son más complejos, y requieren mayores caracterizaciones.

- Un modelo integral para el ingreso de cloruro en el hormigón debe incluir parámetros que refieran las influencias del transcurso del tiempo, de la capacidad de retención de cloruro, de la interacción con otras especies iónicas, del grado de saturación del hormigón y de la advección del líquido de poro. Esto resulta posible mediante la utilización de métodos numéricos.
- En la bibliografía existen modelos numéricos para el ingreso de cloruro en hormigón. Sin embargo, los mismos resultan parciales en varios aspectos, y en muchos casos son presentados únicamente en forma teórica sin ser cotejados frente a datos experimentales.
- El contenido crítico de cloruro que conduce a la despasivación de las armaduras empotradas en hormigón no ha sido establecido en un valor único. En la bibliografía se informan valores dentro de un rango relativamente amplio. Existen diversos factores que afectan al contenido umbral de cloruro, pero la metodología de su determinación es además otro aspecto a ser analizado.

Capítulo 2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

En este Capítulo se informan los materiales constituyentes y los diferentes hormigones elaborados para ser evaluados. Además, se describen los métodos experimentales utilizados para los estudios realizados.

2.1. Materiales

2.1.1. Agregados

En la elaboración de los hormigones se utilizaron materiales provenientes de la Provincia de Buenos Aires. Como agregados finos se usaron arenas silíceas naturales de río, gruesa (ASG) y fina (ASF). El agregado grueso fue piedra partida granítica de tamaño nominal 6-20 (PPG 6-20). En uno de los hormigones se usó canto rodado 6-20 (CR 6-20). Las propiedades de los agregados y las normas de referencia se detallan en la Tabla 2.1.

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

Tabla 2.1. Propiedades de los agregados utilizados.

Propiedades	ASF	ASG	PPG 6-20	CR 6-20	Norma IRAM
Densidad s.s.s. (g/cm ³)	2,60	2,60	2,65	2,60	1520 / 1533
Material que pasa malla de 75µm (%)	1,52	0,71	0,55	0,50	1540
Absorción (%)	0,8	0,2	0,4	0,5	1520 / 1533
Contenido de Cl ⁻ soluble en agua (%)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	-
Granulometría (% retenido acumulado)					1627
Tamiz 38,1mm	0	0	0	0	
Tamiz 25,4mm	0	0	0	0	
Tamiz 19,0mm	0	0	4	0	
Tamiz 12,7mm	0	0	56	46	
Tamiz 9,5mm	0	0	80	65	
Tamiz 4,8mm	0	1	96	94	
Tamiz 2,4mm	0	8	97	99	
Tamiz 1,2mm	1	24	98	100	
Tamiz 590µm	5	49	100	100	
Tamiz 297µm	66	83	100	100	
Tamiz 149µm	89	97	100	100	
Módulo de finura	1,61	2,62	6,83	6,58	1627

2.1.2. Cementos

Los cementos utilizados fueron Pórtland normal clase 40 (*CPN*) y Pórtland compuesto clase 40 (*CPC*), fabricados en la Provincia de Buenos Aires, cumpliendo los requisitos de la norma IRAM 50000, 2000. El cemento *CPC* contenía adiciones de *filler* calcáreo y escoria de alto horno, en porcentajes aproximados de 18 y 12%, respectivamente. En la Tabla 2.2 se muestran propiedades químicas y físicas de los cementos.

Los respectivos índices de cementación de Eckel permiten referir un valor de hidraulicidad para los sistemas cementíceos cálcicos de acuerdo al cálculo según la Ecuación (2.1) [Boynton 1980], utilizada ampliamente para cementantes naturales. Los correspondientes valores para los cementos utilizados se indican en la Tabla 2.2.

$$IC = \frac{2,8 \cdot SiO_2 + 1,1 \cdot Al_2O_3 + 0,7 \cdot Fe_2O_3}{CaO + 1,4 \cdot MgO} \quad (2.1)$$

Tabla 2.2. Propiedades químicas y físicas de los cementos.

Propiedades	<i>CPC</i>	<i>CPN</i>	Norma IRAM
Superficie específica Blaine (m ² /kg)	396	380	1623
Retenido tamiz 75µm (%)	3,02	1,30	1621
Resistencia a compresión 2d (MPa)	12,1	25,6	1622
Resistencia a compresión 28d (MPa)	40,0	45,2	
Densidad (g/cm ³)	3,08	3,11	1624
Índice de cementación	0,99	0,99	-
Análisis químico (%)			1504
Pérdida por calcinación	7,96	2,14	
Residuo insoluble	2,97	2,50	
Trióxido de Azufre (SO ₃)	2,12	2,41	
Óxido de Magnesio (MgO)	2,68	2,76	
Dióxido de Silicio (SiO ₂)	19,00	19,93	
Óxido de Hierro (III) (Fe ₂ O ₃)	3,49	4,00	
Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	4,38	4,30	
Óxido de Calcio (CaO)	57,44	60,38	
Óxido de Sodio (Na ₂ O)	0,33	0,14	
Óxido de Potasio (K ₂ O)	0,80	0,85	
Cloruro (Cl)	0,010	0,012	

2.1.3. Adiciones minerales

Por otra parte se utilizaron *filler* calcáreo y escoria de alto horno como adiciones minerales incorporadas al hormigón. Estas fueron utilizadas en reemplazo parcial del cemento *CPN*. Sus propiedades se indican en la Tabla 2.3. Se indican además el índice de hidraulicidad para la escoria y el índice de cementación para el *filler* calcáreo.

El uso de adiciones minerales incorporadas en el hormigón difiere en cuanto a sus resultados al de las adiciones minerales que se incorporan en la molienda del clínquer (para producir *CPC*, por ejemplo). De esta forma, ambas soluciones resultan un compromiso con sus puntos a favor y en contra. Finalmente, existen amplias investigaciones acerca del comportamiento de *CPC* comercial, con *filler* calcáreo y escoria de alto horno, producido en la Provincia de Buenos Aires [Bonavetti et al. 2005, Menéndez et al. 2003, Menéndez et al. 2007, Villagrán Zaccardi y Matiasich 2004, Villagrán Zaccardi 2009]. El estudio del efecto de las adiciones minerales nacionales sobre el ingreso de cloruro, incorporadas directamente al hormigón, es un tema que permite complementar aquellos resultados.

La norma IRAM 1569 [IRAM 1569 1990] define a los cementos adicionados como aquellos en los cuales las adiciones son molidas en conjunto con el clínquer en la planta de cemento. Sin embargo, debe considerarse que esta definición es previa a la introducción de la norma IRAM 50000 [IRAM 50000 2000], revisada en 2010. Por otra parte, la misma norma 1569 se encuentra en revisión, y en su esquema provisional [Esquema A4 IRAM 1569 2011], define al cemento Pórtland compuesto como aquel que incorpora adiciones molidas en forma conjunta o separada con el clínquer.

Tabla 2.3. Propiedades químicas y físicas de las adiciones minerales.

Propiedades	Escoria	Filler	Norma IRAM
Superficie específica Blaine (m ² /kg)	373	556	1623
Retenido tamiz 75µm (%)	<0,01	1,60	1621
Densidad (g/cm ³)	2,87	2,75	1624
Índice hidráulico principal	0,95	-	1655
Índice de cementación	-	0,74	-
Análisis químico (%)			1504
Pérdida por calcinación	0,87	36,01	
Residuo insoluble	3,40	6,65	
Trióxido de Azufre (SO ₃)	3,58	0,21	
Óxido de Magnesio (MgO)	9,36	0,76	
Dióxido de Silicio (SiO ₂)	30,49	11,58	
Óxido de Hierro (III) (Fe ₂ O ₃)	0,29	0,68	
Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	10,68	1,82	
Óxido de Calcio (CaO)	38,17	45,82	
Óxido de Sodio (Na ₂ O)	1,42	0,92	
Óxido de Potasio (K ₂ O)	0,44	0,19	
Óxido de Manganeso (III) (Mn ₂ O ₃)	0,50	0,16	
Cloruro (Cl ⁻)	<0,001	0,01	

La escoria presenta una relación $(CaO+OMg+Al_2O_3)/SiO_2 = 1,62$, cumpliendo el requisito de IRAM 1667 [IRAM 1667 1990]. Respecto a la actividad hidráulica, el IH=0,95 cumple holgadamente el mínimo de 0,70 exigido por IRAM 1667.

2.1.4. Aditivo químico

El aditivo químico utilizado fue un superplastificante comercial. Por espectroscopía infrarroja (Figura 2.1), se determinó que presentaba principalmente las bandas asociadas a la base de condensados de naftalenos sulfonato formaldehído. Se observa una banda intensa a 1200 cm^{-1} del grupo sulfonato, una débil en 1130 cm^{-1} y una serie de tres bandas, ubicadas entre 1330 y 1540 cm^{-1} . El equipo utilizado fue un espectrofotómetro FTIR Mattson modelo Genesis II, utilizando la técnica de Reflectancia Total Atenuada con una unidad marca Benchmark y ventana de ZnSe.

El aditivo químico presentó un residuo sólido por secado en estufa de 36,8% y una densidad de 1,176, según norma IRAM 1663.

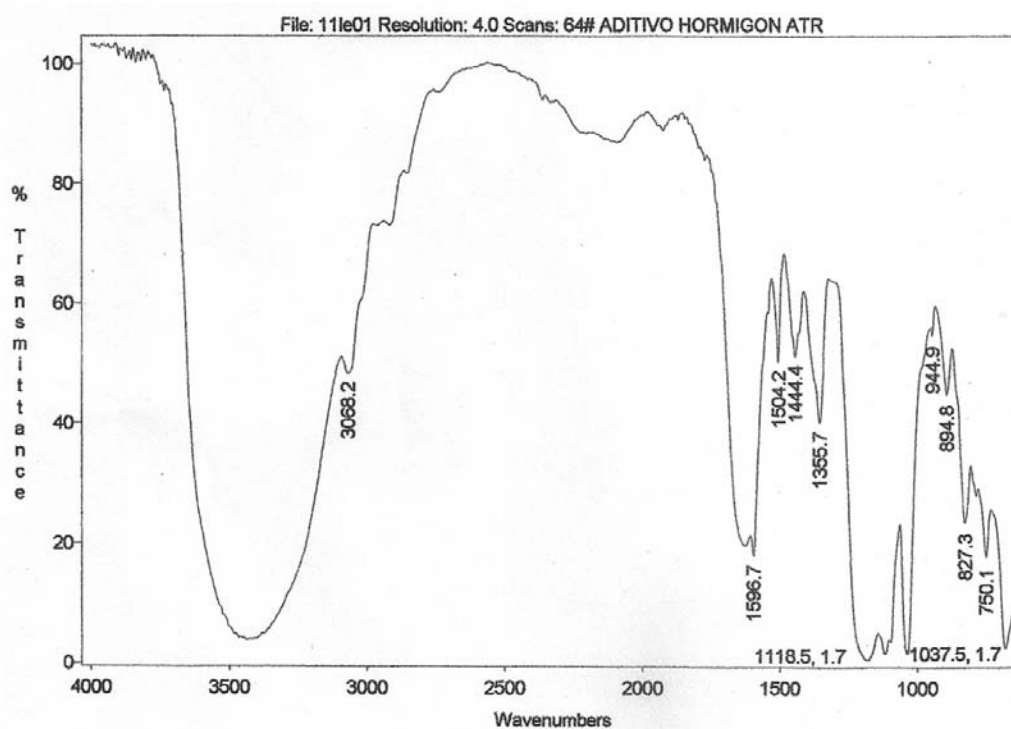


Figura 2.1. Espectroscopía infrarroja de aditivo químico.

2.1.5. Dosificación de hormigones

Las proporciones de todos los hormigones estudiados en esta etapa se muestran en la Tabla 2.4.

La numeración en la denominación utilizada coincide con la relación *a/mc* multiplicada por 100. La N en las denominaciones indica que el hormigón fue realizado con CPN, únicamente, la E con CPN y escoria, la F con CPN y *filler* calcáreo, EF con CPN, escoria y *filler* calcáreo, C con CPC, NP con CPN y piedra granítica, NC con CPN y canto rodado.

Tabla 2.4. Proporciones de los materiales y propiedades de hormigones estudiados.

Serie	Nxx				E40	F40	EF40
	N35	N40	N45	N50			
<i>a/mc</i>	0,35	0,40	0,45	0,50	0,40	0,40	0,40
Materiales (kg/m ³)							
Agua	133	140	144	150	140	140	140
CPN	380	350	320	300	227	262	227
Escoria	-	-	-	-	123	-	88
Filler calcáreo	-	-	-	-	-	88	35
ASF	189	190	193	193	190	190	190
ASG	749	754	766	767	755	755	755
PPG 6-20	980	980	980	980	980	980	980
Aditivo reductor de agua (l)	6,2	5,9	6,0	3,6	4,9	4,2	4,1
Aire (%)	3,0	3,1	3,0	3,1	3,2	3,5	3,4
Propiedades							
Peso unitario (kg/m ³)	2404	2417	2392	2404	2392	2354	2385
Asentamiento (cm)	8,0	10,0	6,0	6,0	10,0	9,0	7,0
Exudación (%)	<0,01	<0,01	3,03	0,40	<0,01	<0,01	<0,01
Absorción de agua 24h (%)	3,37	3,64	3,78	3,78	4,58	3,77	4,55
Porosidad (%)	8,02	8,68	8,90	8,86	10,60	8,78	10,49

Continuación...

Serie	N41	C41	N61	C61	NP	NC	C45
<i>a/mc</i>	0,40	0,40	0,60	0,60	0,45	0,45	0,45
Materiales (kg/m ³)							
Agua	140	140	164	168	144	144	144
CPN	350	-	274	-	320	320	-
CPC	-	350	-	280	-	-	320
ASF	190	190	242	187	193	180	193
ASG	754	754	726	742	766	714	766
PPG 6-20	980	980	959	980	980	-	980
CR 6-20	-	-	-	-	-	980	-
Aditivo reductor de agua (l)	5,25	5,25	2,74	2,80	5,71	3,14	4,80
Aire (%)	3,0	3,0	3,0	3,0	4,0	4,0	4,0
Propiedades							
Peso unitario (kg/m ³)	2404	2392	2354	2354	2404	2342	2354
Asentamiento (cm)	8,0	10,0	10,0	10,0	8,0	9,0	7,0
Exudación (%)	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Absorción de agua 24h (%)	3,20	3,95	4,45	5,80	3,50	3,75	4,50
Porosidad (%)	7,66	9,12	10,19	13,17	8,08	8,56	10,53

Referencias:

CPN – Cemento Pórtland Normal
 CPC – Cemento Pórtland Compuesto
 PPG – Piedra Partida Granítica

CR – Canto Rodado
 ASF – Arena Silíceo Fina
 ASG – Arena Silíceo Gruesa

2.2. Determinaciones de propiedades de transporte relacionadas

2.2.1. Velocidad de absorción capilar

Este parámetro está incluido en el Proyecto de Reglamento CIRSOC 201 [CIRSOC 201 2005] como límite prescriptivo para hormigones emplazados en ambientes agresivos, incluyendo a los marinos (M1, M2 y M3).

El método de ensayo según la norma IRAM 1871 [IRAM 1871 2000] permite calcular la capacidad y velocidad de succión capilar. Se utilizan muestras de 5cm de espesor extraídas de probetas cilíndricas de 10x20cm. Se ensaya la cara de la muestra aserrada a 3cm de la base de la probeta. Las muestras son impermeabilizadas en sus caras laterales, y se secan en estufa a 50°C. El secado se finaliza cuando la variación de peso en 24h es menor al 0,1% en peso de la muestra. El ensayo en sí mismo consiste en poner la cara de ensayo de las muestras en contacto con agua, con el pelo de agua 3mm por sobre la base, y se registran los incrementos de peso en intervalos regulares de tiempo (0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24, 48, 72h...), hasta que el incremento resulte menor al 0,1% en peso de la muestra. La capacidad de succión capilar es el incremento total de peso por absorción capilar de la muestra, referido por unidad de área. La velocidad de succión capilar es la tasa de ganancia de peso de las muestras en relación a la raíz cuadrada del tiempo, referida en $g/(m^2 \cdot s^{1/2})$, en el intervalo que la muestra registra incrementos entre el 10 y el 90% de la capacidad de succión capilar.

Si bien el método ha alcanzado cierto consenso como parámetro prescriptivo para estructuras en ambiente agresivo, el ambiente marino presenta algunas particularidades que pueden dar lugar a observaciones acerca de la utilidad de la velocidad de succión capilar.

Primeramente, debe recordarse que la succión capilar es un fenómeno de transporte de un fluido como es el agua. En ella, participa la porosidad capilar en su conjunto. En ambiente marino, cuando el hormigón se encuentra no saturado, sólo una fracción de la porosidad total es el medio a través del cual penetra el cloruro desde el medio externo, y esta fracción está relacionada con el equilibrio higroscópico del material poroso con la presión de vapor ambiental. Esto conduce a que resulte de gran relevancia la distribución de tamaño de poros, antes que su volumen total.

La velocidad de succión capilar presenta gran utilidad en los casos de ambientes donde la corrosión puede ser debida a la carbonatación del recubrimiento [Parrot 1992, Dhir *et al.* 1994]. Sin embargo, su utilidad respecto a la durabilidad de estructuras no sumergidas en atmósfera marina puede ser discutida, ya que el hormigón está parcialmente saturado y sólo parte de la porosidad participa en el transporte de cloruro. La distribución de contenido de humedad puede considerarse a partir del balance de masa en estado es-

tacionario de acuerdo a la Ecuación (1.22). El tiempo de ensayo y la masa involucrada en el término difusivo hacen que el mismo pueda ser considerado en segundo plano, y asumir la hipótesis simplificada de que toda la ganancia de masa de la muestra se debe a la absorción debida a la succión capilar (hipótesis del frente plano mojado [Hall y Hoff 2002]). Esto conduce a las deducciones a partir de las ecuaciones de Darcy, de Laplace y de Kelvin-Laplace, que permiten calcular la longitud de ascensión capilar en un tubo capilar de radio r [Fernández Luco 2001]. Siendo γ_w , μ y θ , la densidad y viscosidad del líquido y ángulo de contacto sólido-líquido, respectivamente.

$$L = \left(\frac{r\gamma_w \cos \theta}{2\mu} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (2.2)$$

La Ecuación (2.2) permite considerar, en forma simplificada, al coeficiente de velocidad de succión capilar como dependiente del radio capilar, el ángulo de contacto, la densidad y la viscosidad del líquido de poro. Estas constantes resultan en realidad conceptos mucho más complejos, pero permiten discernir que la velocidad de succión capilar depende de parámetros diferentes a los de la velocidad de penetración de cloruro en hormigón no saturado.

Lo indicado anteriormente permite considerar que la velocidad de succión capilar es un parámetro que, aunque puede describir la porosidad del hormigón, podría tener una relación limitada con la velocidad de ingreso de cloruro en hormigón no saturado. Una verificación posible es la relación del tamaño de poro con la condensación intersticial en el hormigón, y cómo esto puede estar afectando la relación entre velocidad de succión capilar y contenido de solución de poro para condiciones climáticas determinadas. Sumado a esto, se presentan los fenómenos convectivos que deben incluirse en el hormigón en exposición atmosférica.

2.2.2. Resistividad

Se realizaron determinaciones sobre muestras de hormigón en estado saturado superficie seca mediante el método convencional de determinación de la resistividad.

Para ello, se utilizó un potencial de $13 \pm 1V$ CA 50Hz, aplicado mediante discos perforados de acero inoxidable a cada lado de una probeta cilíndrica de 10×5 cm en diámetro y espesor. Estas probetas se obtuvieron mediante el corte del sector entre 3 y 8cm desde la base de probetas estándar de 10×20 cm. El contacto eléctrico entre los discos y la superficie del hormigón se aseguró mediante el intercalado de paños de fibra natural humedecidos con agua. El conjunto fue unido mediante presión ejercida por un sargento a tornillo. Se hicieron determinaciones sobre seis muestras para cada serie estudiada.

2.2.3. Penetración de agua a presión

Al igual que la succión capilar, este es un mecanismo de transporte que incluye a la totalidad de la porosidad accesible del hormigón, siendo objeto de las mismas observaciones para su aplicación al ingreso de cloruro en hormigón no saturado.

Un análisis simplificado considera que el avance del agua a través del hormigón es causado únicamente por la carga hidráulica, h . El ensayo de penetración de agua a presión resulta en la profundidad del perfil de ingreso de agua en el tiempo de ensayo, x_1 . La ecuación de Darcy relaciona estos parámetros (Ecuación (2.3)). Integrando se obtiene la Ecuación (2.4) (conocida como la Ecuación de Valenta modificada [Basheer 2001]).

$$p \cdot \frac{dx_1}{dt} = K_s \cdot \frac{h}{x_1} \quad (2.3)$$

$$K_s = \frac{p \cdot x_1^2}{2 \cdot h \cdot t} \quad (2.4)$$

En el ensayo según IRAM 1554 [IRAM 1554 1983] se utilizan tres escalones de carga hidráulica de 1, 3 y 7kg/cm² (10, 30 y 70m de columna de agua), por períodos de 48, 24 y 24h, respectivamente. Para ello, se colocan probetas cilíndricas de 15x30 en diámetro y altura expuestas en una de sus caras a las presiones indicadas mediante un plato asegurado a presión en un permeámetro específico para este ensayo. Luego del tiempo de ensayo, se parten diametralmente las probetas y se miden los perfiles de ingreso de agua de acuerdo a la zona húmeda presentada.

Considerando un coeficiente convencional de permeabilidad único e independiente de la presión y el tiempo, K_s , puede adoptarse la Ecuación (2.5) como método simplificado para determinar un valor práctico de permeabilidad del hormigón.

$$K_s = \frac{p}{2} \cdot \left(\frac{x_1}{\sqrt{10m \cdot 172800s} + \sqrt{30m \cdot 86400s} + \sqrt{70m \cdot 86400s}} \right)^2 \quad (2.5)$$

En principio, esta ecuación da una base para poder establecer una relación entre la penetración de agua a presión y la permeabilidad del hormigón. Sin embargo, al momento del análisis deben tenerse en cuenta las asunciones simplificadoras de una permeabilidad independiente del tiempo y de la presión aplicada.

Las determinaciones se realizaron sobre probetas cilíndricas de 15x30cm, de acuerdo a la norma IRAM 1154 (IRAM 1554 1983).

2.2.4. Isotermas de adsorción de agua

La adsorción de agua se produce por fuerzas de van der Waals que ligan moléculas a la superficie de los poros. Estas fuerzas dependen de la distancia de la molécula a la superficie, por lo que la primera capa de moléculas es la unida con mayor firmeza. El es-

pesor de la capa adsorbida se incrementa con la humedad en los poros. Este espesor es independiente de las propiedades tecnológicas del material cementíceo cuando $HR < 63,2\%$ [Baroguel Bouny 2007]. También se define estadísticamente un espesor monomolecular de capa adsorbido de entre $2,84$ y 3Å , y de acuerdo a [Baroguel Bouny 2007] se obtienen espesores menores a este para $HR < 22,8\%$, mostrando el carácter irreversible del secado por debajo de este límite, con efectos permanentes de agua removida del CSH. En este rango, $22,8\% < HR < 63,2\%$, puede además establecerse una relación lineal entre HR y el espesor de la capa adsorbida. En esto queda involucrada una relación lineal directa entre la masa de agua adsorbida y la cantidad de CSH [Baroguel Bouny 2007].

Las curvas de isothermas de adsorción del hormigón corresponden a un Tipo IV en la escala de Brunauer [Brunauer *et al.* 1940] ampliada (Figura 2.2), caso típico de adsorción física. La adsorción Tipo IV es la isoterma de tipo sigmoideo, caso típico de adsorción física, presentando un lazo de histéresis que la diferencia de la Tipo II. La pendiente de la isoterma tiene sus máximos para valores bajos y altos de humedad relativa, lo que es característico de adsorbentes porosos transitorios. En este tipo de isothermas, una mayor convexidad indica la existencia de microporos con un volumen medible. A mayor convexidad, mayor finura de poro. Si la convexidad inicial no se manifiesta, entonces podría incluirse al material en el grupo de adsorbentes macroporosos.

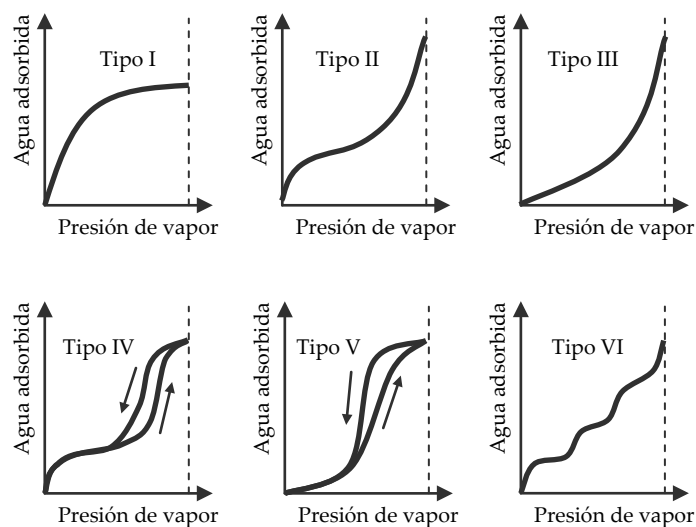


Figura 2.2. Los seis tipos de isothermas de adsorción físico-química.

La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del hormigón.

La caracterización realizada consistió en la determinación de los contenidos de humedad de muestras de hormigón en equilibrio con atmósferas con HR controlada a temperatura constante de 25°C . Estas determinaciones se basaron en la variación del peso

de muestras de hormigón de aproximadamente 5x75x75mm. Los pesos de equilibrio fueron considerados cuando se alcanzó una variación menor a 0,01g en 24h. El tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio responde a diversas variables del ensayo, como el espesor y la porosidad de las muestras, la presión de vapor, y la temperatura.

Adicionalmente, se determinó la variación de la conductividad. Para estas mediciones se pintó una banda estrecha, de aproximadamente 3mm de ancho, con pintura conductiva de plata, en forma opuesta sobre cada cara de 75x75mm. Sobre estas bandas se adosaron electrodos descartables de monitorización de Ag/AgCl para contar con contacto eléctrico en cada medición (Figura 2.3). La conductividad fue determinada aplicando un potencial de 13V CA, y registrando la corriente respectiva.

Se realizaron determinaciones para *HR* iguales a 40, 55, 70, 80, 90 y 95%, y para estado saturado superficie seca luego de 24h de inmersión en agua. Se utilizaron diez muestras por serie.



Figura 2.3. Muestras para determinaciones de adsorción de agua y resistividad en estado no saturado.

2.2.5. Difusión de vapor de agua

Para la determinación de la velocidad de flujo de vapor de agua en las muestras de hormigón se utilizó el método de la copa (Figura 2.4). El flujo de humedad a través de una muestra en forma de disco se consigue mediante la colocación de una copa con el disco como tapa, sellado y conteniendo una solución salina saturada que mantenga un nivel de humedad constante. Las sales utilizadas y las respectivas humedades de equilibrio se muestran en la Tabla 2.5, para la temperatura de 23°C a la que se mantuvieron durante todo el período de ensayo. El ambiente externo se constituyó de una cámara húmeda, con *HR*>95%.

La humedad relativa implica una variable que afecta en forma amplia a la difusividad de vapor de agua [Bažant y Najjar 1972], por lo que el análisis con diferentes gradientes de humedad aporta información sobre la relación entre la estructura de poros del

hormigón. A partir de estudios experimentales analizando estas consideraciones es que se llega a la Ecuación (1.19) [Bažant y Najjar 1972].

La metodología utilizada está diseñada para determinar difusividades en régimen estacionario, lo que implica posibles efectos de histéresis en el contenido de humedad de las muestras. Esto puede merecer estudios experimentales más extensos, pero se considera suficiente para el desarrollo de este trabajo de tesis.

Se prepararon las copas, consistiendo en vasos plásticos conteniendo las sal higroscópica, e interponiendo en la boca de la copa la muestra de hormigón de aproximadamente 5mm de espesor, herméticamente sellada en la junta. Las copas fueron estacionadas en cámara húmeda ($HR > 95\%$, $23 \pm 2^\circ\text{C}$), protegidas del humedecimiento por contacto directo; de esta forma los gradientes de humedad fueron en cada caso los correspondientes a las diferencias entre las humedades de la Tabla 2.5 y 95% como humedad externa. Se registraron los incrementos de peso de las copas en intervalos regulares de tiempo. Las determinaciones se realizaron para 5 muestras por cada serie estudiada.



Figura 2.4. Muestras para determinaciones de difusión de vapor de agua.

Tabla 2.5. Soluciones salinas utilizadas y HR correspondientes a 23°C .

Sal	Solución salina saturada	Humedad interna de equilibrio (%)
Cloruro de sodio	NaCl	$75,4 \pm 0,1$
Cloruro de litio	LiCl	$11,3 \pm 0,3$

2.3. Determinaciones de la velocidad de ingreso de cloruro en hormigón

En la actualidad, el enfoque prestacional del diseño por durabilidad requiere poder asegurar parámetros confiables de cálculo, obtenidos mediante métodos reproducibles y repetibles. Existen diferencias entre diversas líneas de pensamiento, acerca de si estos métodos deben ajustarse estrictamente a la fenomenología del transporte natural de cloruro en hormigón, o si resultan aceptables aproximaciones mediante ensayos acelerados con asunciones empíricas. Desde el punto de vista ingenieril, siempre se privilegian los métodos que presentan ventajas respecto a su simplicidad y economía. En general, la rapidez del ensayo es un factor determinante cuando se considere al mismo como parámetro de diseño, y por lo tanto, de control del hormigón.

2.3.1. Métodos difusionales: Inmersión

Los ensayos de difusión de cloruro demandan tiempos prolongados de evaluación y resultan poco apropiados como práctica de control del material. Sin embargo, resultan ser los que mayor relevancia presentan respecto al ingreso de cloruro en el hormigón expuesto en atmósfera natural marina.

Los ensayos de este tipo pueden estar orientados a determinar el coeficiente de difusión en régimen estacionario (D_s) o en régimen no estacionario (D_{ns}). Los métodos más difundidos permiten medir D_{ns} a partir de un perfil de ingreso de cloruro en el hormigón saturado.

[Tang y Sørensen 2001] recomiendan utilizar ensayos de difusión mediante la inmersión en solución de NaCl asegurando el ingreso unidireccional, como referencia para la evaluación de otros métodos. Esto se basa principalmente en que el método de inmersión resulta, desde el punto de vista físico, el más representativo del mecanismo natural de ingreso de cloruro en una estructura.

El ensayo consiste en acondicionar la probeta de manera de permitir el ingreso unidireccional desde una sola cara expuesta. La exposición se realiza en inmersión en una solución de NaCl. Luego de un período de exposición se determina el perfil de ingreso. A partir del mismo perfil, se realiza una regresión a la Ecuación 2.4, determinando los parámetros C_s y D_{ap} . La norma ASTM C 1556-03 establece un procedimiento estándar para la ejecución del ensayo considerando el perfil de contenido de cloruro soluble en ácido.

Como variante, pueden considerarse el método según NT Build 443 [NT Build 443 1995], donde se utiliza una solución acuosa de contenido 165g/l de NaCl como forma de acelerar el ingreso de cloruro. Bajo estas condiciones de exposición, el método considera válida la determinación del perfil de ingreso pasados 35 días de exposición. Sin embargo, dado el gran gradiente de concentración utilizado, es necesario determinar el perfil de

ingreso con incrementos de profundidad mínimos. Esto conduce a dos inconvenientes, el primero, que la cantidad de muestra por profundidad puede resultar escasa para el análisis químico, y por otro lado, se requiere una alta precisión en la determinación de la profundidad correspondiente a cada muestra. Estos dos aspectos pueden resultar poco relevantes en primera instancia, pero conllevan complicaciones prácticas que pueden aumentar la dispersión de resultados.

Como método estándar, en general es común encontrar soluciones de exposición de contenido 30g/l de NaCl para los métodos por inmersión. Esta concentración es la seleccionada para los ensayos que se presentarán en este trabajo de Tesis.

Es importante que el hormigón se encuentre saturado previa inmersión, para evitar el ingreso de solución con cloruro por absorción. Para las probetas analizadas, se utilizó un preacondicionamiento de inmersión en agua saturada con cal durante 72h.

Un aspecto de suma importancia al momento de determinar un perfil de ingreso de cloruro es la cantidad de capas analizadas, es decir, el número de puntos del perfil. Por ejemplo, [NT Build 443 1995] considera necesario utilizar un mínimo de 6 puntos con el objeto de obtener parámetros confiables de una regresión a la Ecuación 2.4,. Por otra parte, resulta conveniente obtener la mayor cantidad de puntos posibles en las primeras profundidades, lo que implica menores espesores para las primeras capas respecto al resto.

El perfilado de las probetas se realizó en un torno acondicionado, realizando desbastes progresivos con un disco diamantado, avanzando en la dirección de ingreso de cloruro en profundidades crecientes. La profundidad de cada espesor muestreado fue calculada a partir de la medición previa y posterior de la longitud de la muestra, determinándose el espesor del sector desbastado.

2.3.2. Métodos migracionales

Han sido desarrollados diversos métodos acelerados para valorar la velocidad de transporte de cloruro en hormigón, sobre la base de imponer un campo eléctrico a través del material. El campo eléctrico afecta a los iones de manera tal que migran en dirección al electrodo de carga opuesta. Estos métodos están basados en la ecuación de Nernst-Planck, considerando un campo eléctrico constante y sin flujo convectivo.

Los diversos métodos pueden ser clasificados en: aquellos que parametrizan la velocidad de transporte durante el régimen de migración no estacionario, y los que lo hacen además en forma posterior durante régimen estacionario. Con altos gradientes de potencial eléctrico, la imposición del campo eléctrico supone el desarrollo de calor que incrementa la temperatura de la muestra. Entonces, la influencia de la temperatura sobre la migración iónica limita el valor del gradiente de potencial que puede aplicarse.

Los ensayos de migración son realizados usando celdas de dos compartimientos, separados por la muestra de hormigón. Entre el compartimiento anódico y el catódico se aplica un potencial eléctrico, produciendo un flujo de cloruro desde el compartimiento catódico, conteniendo cloruro, hacia el compartimiento anódico, con solución libre de clo-

ruro o agua destilada. El flujo de cloruro que pasa a través de la muestra se computa mediante la medición de la concentración variable de cloruro en los compartimientos.

Los coeficientes de transporte que surgen de ensayos de difusión y de migración resultan diferentes, en la teoría y en los valores obtenidos, pero pueden ser comparados [Castellote *et al.* 2001]. También debe tenerse en cuenta que el ingreso de cloruro en hormigón de estructuras expuestas en ambiente marino es en parte resultado de procesos convectivos debidos al transporte de agua en la estructura de poro. Sin embargo, el establecer una relación confiable entre ambos tipos de parámetro permitiría, aún en forma empírica, hacer inferencias del comportamiento futuro de la estructura a partir de resultados de ensayos de migración.

En los métodos migracionales, la interpretación y cálculo de parámetros se basan en la ecuación de Nernst-Planck (Ecuación (1.25)). Esta ecuación permite calcular el flujo total de cada ión a través de la sección de material.

Debe tenerse en cuenta que la base matemática utilizada para el cálculo de los coeficientes de transporte es aplicable a soluciones diluidas, y se involucra un error al utilizarlas para soluciones concentradas, como lo es la solución de poro del hormigón. Diversos análisis se han realizado basados en teorías de difusión multi-especie para describir el transporte de cloruro en hormigón [Tang 1999, Samson 1999, Truc *et al.* 2000].

2.3.2.1. Método Multirrégimen

Este método especifica un procedimiento acelerado de laboratorio para determinar simultáneamente coeficientes de migración de cloruro en regímenes estacionario y no estacionario en hormigón. Se determina la cantidad de cloruro que atraviesa una muestra de hormigón colocada entre dos celdas, una superior con solución 1M NaCl, y otra inferior con agua destilada, entre las que se aplica un potencial eléctrico constante (Figura 2.5). Tiene en cuenta la utilización de un voltaje bajo (12V) como precaución para evitar que se eleve la temperatura de la muestra durante el ensayo. En la celda inferior se controla el contenido de cloruro y su evolución en el tiempo mientras es aplicado el potencial eléctrico. Luego de cierto período durmiente (t_e), la concentración de cloruro se incrementa en forma proporcional al tiempo (Figura 2.6).

La pendiente de esta relación permite calcular el coeficiente de migración estacionario, mientras que la longitud del período durmiente (tiempo necesario para que el frente de penetración atraviese la muestra), permite calcular el coeficiente de migración en régimen no estacionario, D_m . La relación entre los coeficientes en régimen estacionario y no estacionario está definida por la capacidad de retención de cloruro del hormigón.

Es un método cuantitativo que describe bien el transporte por migración de cloruro en el hormigón, pero puede resultar con una repetitividad limitada debido a que pequeños cambios en la pendiente determinada en la Figura 2.6 originan importantes variaciones en los coeficientes calculados.



Figura 2.5. Celdas de migración.

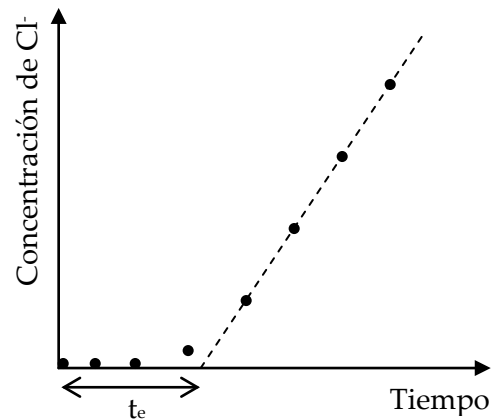


Figura 2.6. Concentración de cloruro en celda inferior vs. tiempo.

A partir de la Ecuación (1.26), y considerando condiciones iniciales y de contorno adecuadas, puede deducirse la Ecuación (2.6) [Keister y Kasting 1986], que permite calcular el coeficiente de migración en régimen no estacionario según el ensayo multirrégimen, D_m . Siendo t_e el tiempo de espera según la Figura 2.6, q la carga elemental, $\Delta\phi$ el voltaje efectivo aplicado y k la constante de Boltzmann. La Ecuación (2.8) presenta la forma modificada de la Ecuación de Nernst-Planck, que permite calcular el coeficiente de migración en régimen estacionario para el ensayo multirrégimen, asociado con la difusividad intrínseca del hormigón. Donde J_{Cl} es el flujo de cloruro a través de la muestra, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, L es el espesor de la muestra, z la valencia iónica del cloruro, F es la constante de Faraday, C_{Cl} es la concentración de cloruro en el catolito, y $\Delta\phi$ es el gradiente de potencial eléctrico.

$$D_m = \frac{2 \cdot L^2}{t_e \cdot v^2} \left(v \cdot \coth \frac{v}{2} - 2 \right) \quad (2.6)$$

$$v = \frac{z \cdot q \cdot \Delta\phi}{k \cdot T} \quad (2.7)$$

$$D_{sm} = \frac{J_{Cl} \cdot R \cdot T \cdot L}{z \cdot F \cdot C_{Cl} \cdot \Delta\phi} \quad (2.8)$$

2.3.2.2. Método CTH

Este método ha sido normalizado en los países escandinavos según NT Build 492 [NT Build 492 1999]. El procedimiento determina la resistencia del hormigón a la penetración de cloruro cuando es sometido a un gradiente de potencial eléctrico. El proceso se desarrolla en estado no estacionario, y no se ha establecido una comparación fehaciente con métodos de ingreso de cloruro por difusión.

El procedimiento consiste en aplicar en forma axial un campo eléctrico a una rodaja cilíndrica de hormigón saturado, de 10x5cm en diámetro y espesor, respectivamente (Figura 2.7). Para ello, se lo coloca en la parte inferior de una manga de silicona, que se ajusta diametralmente con abrazaderas metálicas para asegurar la estanqueidad de la junta. En la parte superior a la muestra se colocan aproximadamente 300ml de solución 0,3N NaOH que funciona de anolito, mientras que en la cuba se coloca solución 10% NaCl que actúa como catolito. Se aplica un potencial con una fuente regulada estabilizada, utilizando platos de acero inoxidable a ambos lados de la muestra, con separación de aproximadamente 5mm. Las muestras se colocan inclinadas para evitar la acumulación de gases en la parte inferior de la muestra. El potencial aplicado depende de la conductividad de la muestra. Luego de un período de ensayo bajo la aplicación de un determinado voltaje (generalmente es de 24h, pero puede ser mayor si la conductividad del hormigón es muy baja), el espécimen es partido y rociado con solución de nitrato de plata 0,1M (Figura 2.8).



Figura 2.7. Ensayo CTH.



Figura 2.8. Muestra ensayada según CTH.

La profundidad de penetración de cloruro puede medirse a partir del frente visible en el que ha precipitado cloruro de plata. Esta profundidad, junto a los parámetros de ensayo, permite el cálculo del coeficiente de migración de cloruro.

Aunque la duración no afecta sensiblemente el resultado del ensayo, sí se ha demostrado que la temperatura y el espesor de la muestra pueden tener grandes influencias [de Rooij *et al.* 2006]. La primera se ve asociada con la dependencia de la actividad iónica con la temperatura, mientras que la segunda debe relacionarse mayormente a la disminución del gradiente de potencial eléctrico.

Respecto a la concentración de cloruro total que representa el frente de avance teñido con la solución de nitrato de plata 0,1M, debe decirse que la misma se encuentra entre 0,05 y 0,075% en peso del hormigón [Baroghel-Bouny 2002]. En NT Build 492 [NT Build 492 1999] se estipula una concentración en la solución de poro en torno a 0,07N para hormigón con CPN.

El cálculo del coeficiente de migración por el método CTH se realiza a partir de la Ecuación (2.9) [NT Build 492 1999], deducida a partir de la Ecuación (1.26), despreciando el término difusivo a partir del gradiente de concentración, $\partial C/\partial x$. Esta simplificación es posible siempre que el gradiente de potencial eléctrico sea lo suficientemente alto, y se cumpla la Ecuación (2.11).

$$D_{CTH} = \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \frac{L}{\Delta \phi - 2} \cdot \left(\frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \right) \quad (2.9)$$

$$\alpha = 2 \sqrt{\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{L}{\Delta \phi - 2}} \cdot \text{erf}^{-1} \left(1 - \frac{c_d}{c_0} \right) \quad (2.10)$$

$$x_d > \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\Delta \phi - 2}{L} \cdot D \cdot t \quad (2.11)$$

2.3.2.3. Método ASTM C 1202

Uno de los métodos más conocidos resulta ser el normalizado según ASTM C 1202 [ASTM C1202 2010]. La base del método fue desarrollada por la Federal Highway Administration (FHWA) de Estados Unidos en 1981. La valoración del método consiste en determinar la cantidad de carga eléctrica que pasa a través de la muestra, Q_e , en un tiempo de 6 horas. Para ello, se aplica un gradiente de potencial de 60V y se determina la corriente que atraviesa una muestra cilíndrica saturada de 10x5cm, en diámetro y espesor, en intervalos regulares de tiempo.

Este método tuvo gran difusión, pero en la práctica resulta cuestionado en cuanto a su representatividad de la velocidad de ingreso de cloruro y a su carácter cualitativo. Entonces, este método queda marginado a la aplicación de criterios prescriptivos, y ofrece pocas ventajas respecto a otros parámetros como la velocidad de succión capilar, resistividad o penetración de agua a presión.

Un limitante importante respecto a la representatividad del método surge del alto gradiente de potencial que utiliza. Este valor significa un desarrollo significativo de calor y consecuente aumento de la temperatura de la probeta de ensayo, aumentando el valor del resultado obtenido. De esta forma, hormigones con alta conductividad verán incrementada en mayor medida su temperatura, y por lo tanto, también se acrecentará la velocidad de transporte de cloruro a través suyo. Por otro lado, la corriente que atraviesa la muestra es resultante del transporte de la suma de iones en la solución de poro y no solamente el cloruro. Esto representa diferencias significativas en casos en que se utilizan adiciones minerales activas cuya acción puzolánica disminuye la carga iónica de la solución de poro.

Berke y Hicks [Berke y Hicks 1992] proponían una relación empírica entre la permeabilidad al cloruro según el método ASTM C1202 y el coeficiente de difusión efectivo, según se muestra en la Ecuación (2.12).

$$D_s = 0,0103 \cdot 10^{-8} \cdot (Q_e)^{0,84} (cm^2 / s) \quad (2.12)$$

Sin embargo, en general se considera el valor de Q como un índice meramente cualitativo. La propia norma de ensayo especifica rangos amplios de variación de resultados [ASTM C1202 1997], 12,3% de variación (1σ) y 42% (2σ) entre ensayos realizados por un mismo operario, aumentando a 18% (1σ) y 51% (2σ) para resultados interlaboratorios. Estos valores sumamente altos indican una limitada precisión para definir cuantitativamente la calidad del hormigón.

Por otro lado, diversos estudios han comprobado una relación directa entre la corriente inicial y la carga que pasa, Q_e , durante las 6h de ensayo [Berke y Hicks 1996, Riding *et al.* 2008, Villagrán Zaccardi *et al.* 2010b]. Así, para las muestras evaluadas según el método CTH se obtienen valores de Q_{CTH} cercanos al 75% de los correspondientes a las corrientes medidas hasta las 6h [Villagrán *et al.* 2010b]. Esto coincide con resultados obtenidos por Berke y Hicks [Berke y Hicks 1996], respecto a que puede resultar innecesario un ensayo de 6h, considerando suficiente la comprobación inicial de la corriente, sobre todo cuando $Q_e < 1000C$.

2.3.3. Ingreso de cloruro en hormigones en atmósfera marina

Las probetas elaboradas para estas mediciones permitieron estudiar sobre la misma pieza la difusividad a varias edades de exposición. Estas probetas fueron de tipo prismática de 7,5x15x25 cm (Figura 2.9), compactadas manualmente mediante varillado. Se desmoldaron a las 24h y luego se les aplicó un tratamiento de curado húmedo hasta los 28 días de edad.

A la finalización del tratamiento de curado las probetas fueron impermeabilizadas con pintura epoxídica en todas sus caras excepto en la superficie de moldeo, que se dispuso como frente unidireccional de acceso. Las probetas fueron expuestas en ambiente marino natural, disponiendo la superficie de ingreso como la cara horizontal superior de las probetas. Así, fueron colocadas en la misma posición en que fueron moldeadas.

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 2.10). 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.

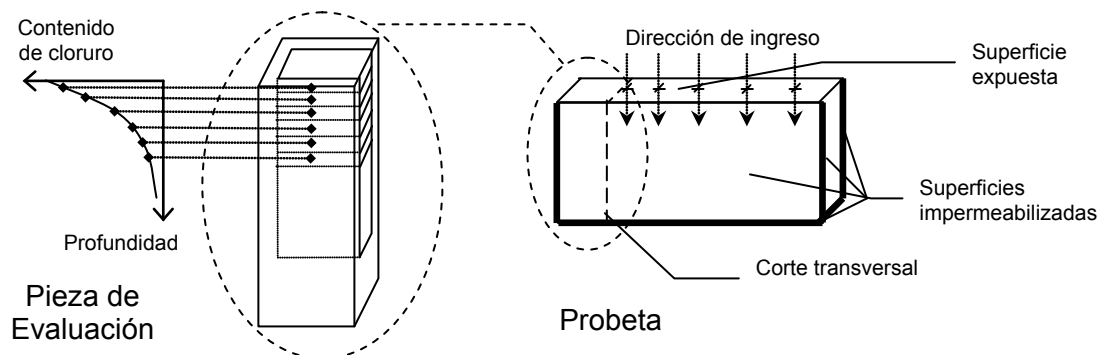


Figura 2.9. Esquema de probetas utilizadas y perfil de ingreso a analizar.



Figura 2.10. Exposición de probetas para análisis del ingreso de cloruro en Mar del Plata.

Tras períodos de exposición regulares, las probetas fueron cortadas para analizar el perfil de ingreso de cloruro. Para la obtención de los perfiles de ingreso en las probetas de la Figura 2.9, primero se descartaron los lados con pintura, en espesores aproximados de 1cm. Las muestras para el análisis del contenido de cloruro fueron tomadas mediante el perfilado de las probetas de hormigón. Se desbastó la probeta mediante una herramienta diamantada, en espesores de entre 2 y 8 mm, recogiendo la muestra pulverulenta. Para cada muestra se midieron los espesores previo y posterior al desbaste, determinando la profundidad desde la superficie a la que correspondió cada muestra. Se determinaron luego los contenidos de cloruro.

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_{ap} y C_s , surgidos de la regresión matemática. El coeficiente de variación en el tiempo, m , puede obtenerse de la Ecuación 2.9 luego de haber determinado coeficientes de difusión a varias edades.

2.3.4. Análisis del contenido de cloruro en hormigón

Al analizar cuál es el contenido de cloruro respecto a la despasivación de las armaduras debe tenerse en cuenta el estado en que se encuentran en el hormigón. La determinación del contenido umbral de cloruro se hace dificultosa dado que la relación entre la cantidad de cloruros retenidos y la cantidad de cloruro libre depende de numerosas condiciones de borde variables.

Vale recordar que el cloruro en la solución de poros se denomina cloruro libre, el resto está combinado químicamente con las fases de hidratos del cemento o adsorbidos en su superficie. La suma de contenidos de cloruro libre, fijado y adsorbido constituye el contenido de cloruro total.

El método de determinación de cloruro más estandarizado es el que analiza el contenido de cloruro soluble en ácido, con análisis químicos bastante precisos y una preparación de las muestras cuidadosa. Sin embargo, persisten algunos interrogantes debido a diferencias encontradas en ensayos interlaboratorios regionales [Gulikers 2000, Tritthart y Cavlek 2000].

Se ha determinado que el contenido de cloruro soluble en ácido puede ser sólo una fracción de la cantidad de cloruro total presente en el hormigón [Dhir *et al.* 1990, Glass *et al.* 1996]. Un extenso análisis del contenido de cloruro en pastas de cemento muestra que para contenidos menores al 2% en peso del cemento, el método ASTM C114 [ASTM C114 2007] es relativamente preciso, con una desviación menor al 20% [Karimi 2001], aunque este límite es bastante alto desde un punto de vista analítico. También, se ha detectado que el cloruro fijado por la fase cementícea pasa completamente a disolución con los métodos de digestión en caliente con ácido nítrico [Chaussadent y Arliguie 1999]. Entonces, la diferencia entre cloruro soluble en ácido y cloruro total estaría constituida

principalmente por el cloruro que se mantiene fijo en los agregados, que generalmente no resultan de interés respecto a la corrosión de las armaduras.

También, el contenido de cloruro libre en el hormigón debe ser diferenciado del contenido de cloruros solubles en agua, más aún cuando este último es determinado en muestras pulverizadas de hormigón. La cantidad de cloruro libre en la disolución de poros es menor a la cantidad de cloruro que se solubiliza con agua a partir de muestras pulverizadas [Haque y Kayyali 1995a, Castellote y Andrade 2001b].

Los contenidos de cloruro se refieren usualmente a “contenido de cloruro total”, “contenido de cloruro soluble en ácido”, “contenido de cloruro soluble en agua” (de una muestra molida), y “contenido de cloruro libre” (y débilmente unidos químicamente determinado en disoluciones de poro removidas de la muestra o por un procedimiento Soxhlet [ACI 222 1996]).

Se considera que no resulta conveniente ajustarse a una relación general entre los contenidos de cloruro libre, soluble en ácido y soluble en agua [Haque y Kayyali 1995a, Haque y Kayyali 1995b, Whiting 1997, Villagrán Zaccardi y Matiasich 2004]. De hecho, un trabajo realizado por la FHWA [Clear y Harrigan 1977] demuestra que la relación entre el cloruro soluble en agua y el cloruro total puede variar entre 0,35 y 0,90, dependiendo de los constituyentes particulares y la historia del hormigón, y de la distribución de tamaños de partícula de la muestra. Sin embargo, la determinación del contenido de cloruro soluble en agua resulta mucho más simple que la de cloruro libre, por lo que relaciones particulares válidas entre ambos parámetros son ampliamente interesantes.

2.3.4.1. Extracción de cloruro con ácido

La experiencia del operario en la técnica de extracción y determinación de cloruros solubles en ácido ha sido detectada como la variable de mayor influencia entre las diferentes metodologías para analizar el contenido de cloruro soluble en ácido del hormigón [Castellote y Andrade 2001a]. En general, primeramente se procede a la molienda de la muestra, su puesta en suspensión acuosa y posterior ataque con HNO_3 . Es de esperar que cuanta mayor complicación se incorpore en el procedimiento de extracción, mayor posibilidad de error se tiene. Como se expresó, los cloruros solubilizados por digestión ácida pueden no alcanzar a ser la cantidad de cloruros totales. La concentración del ácido, la temperatura y el tiempo utilizado para la extracción influyen sobre el porcentaje del total de cloruros obtenidos en la fase líquida. En este sentido, se ubica al análisis por fluorescencia de rayos X como el método capaz de evaluar el contenido total de cloruro en las muestras sólidas [Dhir *et al.* 1990].

2.3.4.2. Extracción de cloruro con agua

La determinación del contenido de cloruro soluble en agua no está establecida generalizadamente de la misma forma que la determinación de cloruro soluble en ácido. Aunque usualmente se considera al contenido de cloruro soluble en agua como una por-

ción del contenido total de cloruro, con suficientes cantidad de agua y período de estacionamiento se ha señalado que la totalidad del cloruro puede pasar a solución [Lea 1970].

Para determinar el contenido de cloruro libre, puede considerarse como el más certero y aceptado al método de determinación sobre el líquido de poros del hormigón extraído mediante presión [Castellote y Andrade 2001b], aunque la presión aplicada puede liberar cierta proporción de los cloruros débilmente fijados [Glass *et al.* 1996]. También, se ha informado que la falta de un procedimiento normalizado de extracción por presión puede conducir a resultados diferentes de acuerdo a la metodología utilizada [Tritthart 1989a]. Como otras desventajas, este método requiere equipamiento no siempre disponible, está influenciado por el tamaño máximo del agregado grueso, y además se necesita una cantidad significativa de muestra para poder conseguir suficiente volumen de solución para analizar.

Se ha determinado que la relación entre cloruros solubles en agua y los presentes en la disolución de poros (extraída por presión) depende de la concentración de cloruros, pudiendo alcanzar el valor de 4 para contenidos muy bajos de cloruros, y de 1,5 para contenidos altos [Haque y Kayyali 1995a, Castellote y Andrade 2001b].

La extracción utilizando agua implica pesar una porción de muestra, y realizar el preparado con la adición del agua como solvente. Se busca alcanzar el equilibrio de la solución, agitando y/o calentando y/o dejando reposar el preparado durante un tiempo. Entre las variables que afectan el resultado de este método pueden mencionarse la finura de la muestra, la temperatura del solvente, la relación solvente/sólido, el tiempo de extracción en caliente, la agitación y el tipo de solvente.

El tiempo de contacto requerido para solubilizar al cloruro libre de la muestra pulverizada con agua destilada a 20°C ha sido establecido en 3min [Chaussadent y Arliguie 1999]. Luego de este tiempo las fases sólidas de cloroaluminato que se solubilizan serían una gran proporción del cloruro fijo. Se ha señalado que en la extracción de cloruro con agua, el período de estacionamiento pierde influencia luego de transcurridas 24 horas [Dhir *et al.* 1990], o cuando el preparado es calentado a ebullición. Aunque muchas de las normativas establecen que el tiempo de estabilización de la concentración de cloruro en la disolución se alcanza a las 24 horas, se ha detectado que la concentración puede evolucionar hasta las 72 horas [Arya *et al.* 1987]. Este tiempo puede verse acortado calentando inicialmente el preparado durante algunos minutos.

La temperatura tiene una fuerte influencia, ya que aumenta la solubilidad de los cloruros fijados. De hecho, la sal de Friedel es levemente soluble en agua fría, mientras que en agua caliente puede descomponerse completamente.

Cuando el preparado es estacionado 24 horas o calentado a ebullición, la finura de las muestras cementíceas influye debido a los agregados pétreos [Arya *et al.* 1987], principalmente cuando éstos contienen cloruros en su composición. No existen incrementos apreciables con moliendas por debajo de los 600 μm [Arya *et al.* 1987].

La relación sólido/líquido influye en forma diferente dependiendo de su valor [Arya *et al.* 1987]. Para valores por debajo del óptimo, la cantidad de cloruros solubiliza-

dos se incrementa a medida que la relación aumenta como consecuencia del mayor gradiente de concentraciones entre la fase sólida y la disolución. En cambio, para valores por encima del óptimo se solubilizan menos cloruros a medida que aumenta la relación. Esto sería debido a que el proceso difusivo en la interfase sólido líquido se desacelera por la disminución en la eficiencia de la agitación debido al gran volumen de solvente.

La agitación permite acortar el tiempo de estabilización de la disolución, favoreciendo la solubilización inicial del cloruro. Incluso, la agitación permanente durante las primeras horas puede lograr solubilizar mayor cantidad de cloruro con relación a la concentración de estabilización alcanzada en muestras estacionadas y agitadas inicialmente por algunos minutos [Arya *et al.* 1987]. Esto se debería a que al cesar la agitación, se permite el equilibrio local entre las partículas sólidas y la capa de agua que las rodea, que inhiben en cierta medida la disolución posterior. La agitación continua impide que dicho equilibrio local se alcance, y la disolución cesa cuando la concentración de cloruro en la fase sólida está en equilibrio con el volumen total de solución. Debe mencionarse que la influencia de la agitación es menor a la de la temperatura, y por lo tanto el calentamiento del preparado es más efectivo respecto a la agitación.

2.3.5. Titulación Mohr [Skoog et al. 2005]

El cromato de sodio o potasio puede servir como indicador del punto final en la determinación argentométrica de iones cloruro en el análisis del extracto al reaccionar con el ión plata en la región del punto de equivalencia. Se forma un precipitado de cromato de plata (Ag_2CrO_4) de color rojo ladrillo, fácilmente diferenciable del precipitado de cloruro de plata (AgCl) de color blanco. La concentración del ión plata en la equivalencia química durante la valoración viene dada por la Ecuación (2.13). La concentración del ión cromato necesaria para iniciar la formación del cromato de plata en tales condiciones se puede calcular a partir de la constante de solubilidad del cromato de plata (2.14).

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-10}} = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (2.13)$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{(1,35 \cdot 10^{-5})^2} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (2.14)$$

Sin embargo, esta concentración de cromato proporciona al analito un color amarillo intenso que puede dificultar la detección del cromato de plata rojo. Al usar concentraciones menores de cromato se requerirá un exceso de nitrato de plata antes de que comience la precipitación, y además se requiere un exceso de volumen de reactivo para que se forme suficiente cromato de plata para que sea apreciable visualmente. Estos dos factores crean un error sistemático positivo en el método de Mohr, que se vuelve importante a concentraciones de reactivo menores de 0,1 M. La corrección se logra sencillamente mediante la valoración de un blanco de una disolución sin cloruros.

La valoración del método de Mohr se debe llevar a cabo a un pH de 7 a 10, ya que el ión cromato es la base conjugada del ácido crómico débil. Por lo que en disoluciones más ácidas, la concentración del ión cromato es demasiado baja para producir el pre-

cipitado cerca del punto de equivalencia. En disoluciones más alcalinas precipita el óxido de plata. El pH se logra saturando la disolución de analito con carbonato ácido de sodio. En disolución acuosa alcalina (como ser los extractos de materiales cementíceos) se puede ajustar el pH con fenolftaleína como indicador y HNO₃ al 5%.

Este método es generalmente evitado cuando por razones ambientales y de sanidad se busca minimizar el uso del cromo(VI).

La determinación colorimétrica del punto final en el método de Mohr produce errores en exceso debido a que las concentraciones de Ag⁺ y de Cl⁻ en el punto final son superior e inferior, respectivamente, a la del punto de equivalencia, y a que la presencia del precipitado de Ag₂CrO₄ no se percibe hasta que se han formado cierta cantidad de milimoles. La última fuente de error se elimina cuando se descuenta el volumen requerido para alcanzar el punto final en una muestra blanco de contenido nulo de cloruro. El error porcentual de la titulación (a pH=9) debido a los restantes factores puede calcularse según la Ecuación (2.15). Siendo $V_{Ag,pf}$ el volumen consumido de reactivo en el punto final, $V_{Ag,pe}$ el volumen de reactivo para alcanzar el punto de equivalencia, $V_{Ag,pf,b}$ el volumen de reactivo para alcanzar el punto final en la muestra blanco, V_T el volumen total de reactivo y analito, V_{Cl} es volumen inicial de la muestra y C_{Cl} la concentración de cloruro de la muestra.

$$\varepsilon(\%) = \frac{V_{Ag,pf} - V_{Ag,pe} - V_{Ag,pf,b}}{V_{Ag,pe}} \cdot 100 = \frac{14 \cdot 10^{-4} \cdot V_T}{V_{Cl} \cdot C_{Cl}} \quad (2.15)$$

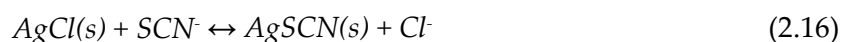
2.3.6. Titulación Charpentier– Volhard

Consiste en una determinación indirecta del contenido de cloruro. Primeramente se agrega a la muestra un volumen en exceso y medido de disolución de AgNO₃. Los iones plata en exceso se valoran con una disolución patrón de ión tiocianato, precipitando tiocianato de plata (AgSCN). El hierro(III) sirve como indicador, tornando a la disolución roja con el mínimo exceso de ión tiocianato al comenzar la formación del ión complejo monotiocianato férrico (Fe(SCN)²⁺), con una constante de formación K_f de $1,05 \cdot 10^3$. La valoración se debe llevar a cabo en disolución ácida para evitar la precipitación del hierro(III) como hidróxido.

La concentración del indicador no es crítica en este método, pudiéndose obtener un error de valoración inferior a una parte por mil manteniendo la concentración de hierro(III) entre 0,002 y 1,6 M. En muestras cementíceas, concentraciones de hierro(III) en este rango se obtienen de la digestión de fases ferríticas, por lo que puede no ser necesaria la adición de indicador para la valoración.

Hay que tener la precaución de agitar vigorosamente cerca del punto final entre agregados de tiocianato, debido a que los iones plata, al principio, son adsorbidos en el precipitado y luego desorbidos lentamente.

Por otro lado, a temperatura de trabajo (como ser 25°C) el cloruro de plata es más soluble que el tiocianato de plata. Por esto, ocurre la reacción de la Ecuación (2.16) en una extensión significativa apenas superado el punto final. Esta reacción hace que se desvanezca la tonalidad parda, lo que provoca un consumo excesivo del ión tiocianato, que ocasiona un error por defecto en la determinación del cloruro. Este error puede evitarse filtrando el AgCl antes de la titulación por retorno (que puede ser bastante tedioso), o agregando nitrobenzeno. El nitrobenzeno recubre al cloruro de plata previamente formado y retrasa su redisolución, evitando que la plata precipitada se libere y reaccione con el tiocianato. Sin embargo, para las concentraciones habituales de cloruro en hormigón, no resulta imprescindible la adición de nitrobenzeno.



La precisión del método resulta principalmente dependiente de la habilidad y experiencia del operador, y de la exactitud del material de laboratorio utilizado [Nilsson *et al.* 1996]. La precisión de cada determinación puede ser mejorada aumentando la dilución de la disolución patrón (aunque no por debajo de 0,025 N para no competir con el equilibrio del precipitado).

La valoración con este método presenta un error surgido de que las concentraciones en el punto final respecto al punto de equivalencia de tiocianato y de cloruro son mayores, y la de plata es menor, y es necesario consumir un volumen en exceso para conseguir cantidades perceptibles del complejo $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}$. La fuente de error correspondiente a la concentración de cloruros se elimina si se utiliza nitrobenzeno para encapsular las partículas de AgCl y evitar su ataque por parte del SCN^- . Las restantes fuentes de error pueden calcularse según la Ecuación (2.17), levemente más alto que en el método de Mohr.

$$\varepsilon(\%) = \frac{-22,7 \cdot 10^{-4} \cdot V_T}{V_{Cl} \cdot C_{Cl}} \quad (2.17)$$

2.3.6.1. Contenido de cloruro total según IRAM 1857

Teniendo en cuenta lo descrito hasta aquí, se realizó el análisis comparativo entre la Norma IRAM 1857 en sus métodos A y C (el método B es de tipo instrumental y no se ha incluido en esta revisión), el método recomendado por el Comité RILEM 178-TMC [RILEM 178-TMC 2002], y el de la Norma nórdica NT Build 208 [NT Build 208 1996]. La Norma IRAM 1857 está basada en ASTM C 1152-97 [ASTM C1152 1997] y en AASHTO T 260-84 [AASHTO T260 1984].

Los procedimientos analíticos contemplados en las normas mencionadas pueden resumirse en los pasos indicados en la Tabla 2.6. No existen diferencias significativas entre los tres métodos. Sin embargo, algunas pequeñas distinciones hacen más o menos complicado cada método respecto a los otros dos. La simplicidad en el método es una ventaja importante en cuanto disminuye la posibilidad de error del operador.

Tabla 2.6. Procedimientos de extracción y análisis de cloruros solubles en ácido.

Parámetros	IRAM 1857 (Método A)	IRAM 1857 (Método C)	RILEM TC 178-TMC	NT BUILD 208
Tamaño de molienda	300 μm	300 μm	160 μm	100 μm
Secado en estufa	-	-	24 h a 105/110°C	24h a 100/110°C
Peso	3 +/- 0,001 g	5 +/- 0,001 g	1 +/- 0,0001 g	5 +/- 0,01 g
Ataque ácido (ml)	10 de H ₂ O + 3 de HNO ₃ + 37 H ₂ O caliente	100 de H ₂ O + 15 de HNO ₃	50 HNO ₃ 1:2	20 de H ₂ O + 10 de HNO ₃ + 50 H ₂ O caliente
Calentamiento	A ebullición durante 1 min	A ebullición incipiente	A ebullición durante 1 min	
Filtrado	Whatman 41 sobre 40 o equivalentes Lavar 10 veces con H ₂ O caliente	-	D = 20 μm Lavar con HNO ₃ al 1%	Whatman 41 o equivalentes. Lavar con HNO ₃ al 1% dos veces
Adición de oxidante por interferencias	3 ml de H ₂ O ₂ al 30%	3 ml de H ₂ O ₂ al 30%	H ₂ O ₂ a criterio del operador	-
Ajuste del volumen final	125/150 ml	-	200 ml	Mismo volumen en todas las muestras
Adición de indicador	-	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ . 12H ₂ O	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ . 12H ₂ O	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ . 12H ₂ O
Adición de estabilizante	-	1 ml de nitrobenzono	-	2/3 ml de alcohol bencílico o nonanol 10 ml de 0,1N para concen. bajas
Precipitación	Solución ac. 0,01N AgNO ₃	Solución ac. 0,1N AgNO ₃	Solución ac. 0,05N AgNO ₃	Solución ac. 0,1N AgNO ₃
Titulación	Directa	Retorno con solución acuosa 0,1N NH ₄ SCN	Retorno con solución acuosa 0,05N NH ₄ SCN	Retorno con solución acuosa 0,1N NH ₄ SCN
Punto final	Potenciométrico	Colorimétrico	Colorimétrico	Colorimétrico

En la Recomendación RILEM TC 178-TMC [RILEM TC 178-TMC *et al.* 2001], la precipitación de cloruro como AgCl es previa al filtrado. Esto es para separar la fase precipitada y evitar que se redisuelva luego con la adición de tiocianato, ya que el tiocianato de plata es menos soluble en agua que el cloruro de plata. En el caso de IRAM 1857 Método C, ese procedimiento es remplazado por la adición de nitrobenzono, que encapsula al AgCl precipitado para que no interfiera en la valoración por retorno al redisolverse parcialmente. Esto resulta tanto más necesario cuanto mayor es el contenido de cloruro, y su efecto no es notorio para concentraciones bajas de cloruro, que son las que usualmente se encuentran en el hormigón.

El tamaño de molienda requerido por la norma IRAM 1857 es mayor al requerido por las otras dos normas, pero esto no necesariamente origina resultados diferentes. Con una molienda más fina puede lograrse disolver una pequeña cantidad extra de cloruro que puede encontrarse fijo en los agregados (generalmente con muy bajos contenidos en los agregados empleados en la Argentina). Sin embargo, estos no participarán en el proceso de corrosión de armaduras, al encontrarse fuertemente ligados en la estructura de los agregados y en condiciones de servicio no pueden pasar a solución.

El secado de la muestra en estufa antes de tomar su peso es importante ya que el contenido de humedad produce variaciones en la cantidad neta de muestra analizada. En este caso, una temperatura de secado de 100°C no influye sobre la determinación de cloruro soluble en ácido, por lo que este procedimiento podría considerarse en la Norma IRAM 1857. Distinto es el caso cuando se determina el cloruro soluble en agua, donde la temperatura podría afectar la estabilidad del cloroaluminato.

Con un peso de muestra de 3 g, requerido por IRAM 1857 Método A, se asegura un análisis certero. El Método C de IRAM 1857 incrementa esta cantidad de muestra hasta 5 g, con lo que puede aumentarse la precisión cuando se determinan contenidos bajos de cloruro. La cantidad de 3 g especificada en el Método A permite realizar el análisis por triplicado a partir de 10 g requeridos en el procedimiento de muestreo por perforación indicado en esta misma norma. En cambio, esta cantidad posibilita un análisis por duplicado si se utiliza el Método C. Ya que ambos métodos son equivalentes, esta diferencia parece innecesaria.

El ataque ácido utilizado en IRAM 1857 Método A es algo más complicado que el utilizado en los otros métodos. Se debe verificar el pH del preparado agregando anaranjado de metilo, verificando la tonalidad rosada, y en caso contrario (tonalidad amarillenta) se agrega HNO₃ hasta que vire. Esto parece ser innecesario si se incrementara el volumen inicial de ácido hasta 10ml. El exceso de acidez del ataque no implica en ningún caso un inconveniente en la digestión, y simplifica el procedimiento. El procedimiento en IRAM 1857 Método C es más sencillo, aunque el volumen de agua inicial (100 ml) diluye excesivamente la concentración de cloruro cuando su contenido en el hormigón es bajo. Al momento de realizar el análisis con detección colorimétrica del punto final, puede resultar necesario ajustar el pH de la disolución dependiendo del tipo de método a utilizar, pero sería conveniente que este ajuste se realice sobre el filtrado enfriado del preparado, ya que la muestra antes de ser filtrada presenta un color grisáceo y una turbidez importante que hace difícil evaluar el pH mediante un indicador colorimétrico.

Para realizar el calentamiento del preparado debe esperarse a que cese la efervescencia por el ataque ácido en frío, para no realizar un procedimiento demasiado violento que pueda derramar o proyectar parte de la muestra. Esto no está explicitado en IRAM 1857, y puede ser sustancial cuando el hormigón contiene filler calcáreo o se encuentra carbonatado.

El filtrado y lavado del residuo es uno de los pasos más prolongados. Es indispensable para la titulación con determinación colorimétrica del punto final y evita posibles errores en la titulación potenciométrica. Sin embargo, se ha indicado que eludir el

filtrado no implica un error importante en el segundo caso si se realiza previamente una curva de calibración con los preparados [Clemeña y Apusen 2002, Climent *et al.* 1999]. Con esta consideración, la titulación potenciométrica sobre el preparado sin filtrar puede presentar el mismo nivel de confiabilidad y precisión que la titulación Charpentier-Volhard sobre el extracto filtrado. Por lo que debería estudiarse más a fondo la posibilidad de obviarlo. Otra variante factible es utilizar un método alternativo de separación por centrifugación, altamente ventajoso en cuanto al menor tiempo e insumos requeridos. El Método C de IRAM 1857 no está descrito mayormente en esta misma norma, sino que se alude al procedimiento de IRAM 1504 de análisis de cemento Pórtland, haciendo solamente la salvedad de utilizar 3 ml de disolución de peróxido de hidrógeno al 30% para oxidar interferentes de la determinación. En primer lugar, los interferentes pueden estar presentes también en muestras de hormigón y la adición de peróxido debería ser considerada también para su análisis. En segundo lugar, el filtrado es obviado y eso parece un error. El residuo insoluble del cemento anhidro es muy bajo y no interfiere en la determinación visual, pero en el caso del hormigón el contenido de residuo insoluble es grande y la turbiedad y el color del preparado sin filtrar hacen prácticamente inviable detectar colorimétricamente el punto final.

La utilización en la norma IRAM 1857 Método A de una disolución AgNO_3 0,01N hace que sea inconveniente el empleo de un método visual de determinación del punto final, ya que la posibilidad de error en el volumen de disolución patrón es importante. En IRAM 1857 Método C se utiliza una concentración mayor de disolución patrón, 0,1 N, posibilitando la detección colorimétrica. Sin embargo, esto disminuye bastante la sensibilidad cuando el contenido de cloruros de la disolución es muy bajo. Quizá sería conveniente la utilización de una disolución patrón de AgNO_3 0,05 N (y retorno con NH_4SCN 0,05 N), que aumenta la sensibilidad y aún es apto para determinar el punto final colorimétricamente.

La adición de alcohol bencílico o nonílico asegura que el AgCl precipitado luego de la adición de AgNO_3 sea un complejo estable. Esto es favorable aunque en la práctica su influencia se nota solamente cuando la concentración de Cl^- a determinar es muy baja.

2.3.6.2. Contenido de cloruro soluble en agua según IRAM 1857

En este caso se estimó útil un análisis comparativo de la norma IRAM 1857 Método A (los Métodos B y C son solamente para cloruro soluble en ácido), en contraste con el método recomendado por el comité RILEM 178-TMC [RILEM TC 178-TMC 2002] basado en el método AFREM [Chaussadent y Arliguie 1999]. Estos métodos utilizan preparados que difieren básicamente en el período de estacionamiento. En ellos se utilizan métodos de valoración volumétricos para el análisis del extracto. Los procedimientos resumidos se muestran en la Tabla 2.7. La norma IRAM 1857 Método A está basada en ASTM C 1218-97 [ASTM C1218 1997].

Ensayos interlaboratorios [Castellote y Andrade 2001b] han demostrado, comparando el método AFREM (propuesto por RILEM TC-178) con un método similar al Método A de IRAM 1857 (que calienta al preparado a ebullición), que el primero presenta me-

nor desviación respecto al contenido de cloruro libre (determinado en el líquido de poros exprimido). De esta forma, si bien el Método A de IRAM 1857 puede determinar fehacientemente el contenido de cloruro soluble en agua, sobreestima el contenido de cloruro libre en el hormigón.

Tabla 2.7. Procedimientos de extracción y análisis de cloruro soluble en agua.

Parámetros	IRAM 1857 (Método A)	RILEM TC 178-TMC
Tamaño máximo de molienda	300 μm	315 μm
Secado en estufa	-	-
Peso	3 +/- 0,001 g	5 +/- 0,001 g
Disolución	60/70 ml de H ₂ O. Calentar a ebullición 5 min. Dejar reposar 24 h	50 ml de H ₂ O. 3 min de agitación.
Filtrado	Whatman 41 sobre 40 o equivalente. Lavar 1 vez con H ₂ O caliente.	D = 20 μm . Lavar 1 vez con 10 ml de H ₂ O.
Volumen final	125/150 ml	250 ml
Ajuste del pH	HNO ₃ hasta viraje de anaranjado de metilo a color rosado	-
Adición de oxidantes para posibles interferencias	3 ml de H ₂ O ₂ al 30%	-
Adición de indicador	-	-
Precipitación	Disolución acuosa 0,01 N AgNO ₃	Disolución acuosa 0,1 N AgNO ₃
Valoración	Directa	Directa
Punto final	Potenciométrico	Potenciométrico

Resulta bastante lógico que en este tipo de determinación la finura de la muestra resulte de mayor influencia respecto a la determinación de cloruro total. Sin embargo, esto no es notorio en el caso de IRAM 1857, por el período prolongado de estacionamiento. En el caso de la Recomendación RILEM TC 178-TMC, la finura presenta mayor importancia ya que se permiten sólo 3 minutos para la solubilización en agua.

El filtrado es siempre un proceso tedioso. A diferencia de la valoración del contenido cloruro total, donde podría realizarse una titulación potenciométrica en la muestra con cierta turbiedad con un error bajo, en este caso es indispensable separar la fracción sólida de la disolución de analito. En IRAM 1857 Método A, el tiempo prolongado de estacionamiento permite que los sólidos decanten pudiéndose pipetear cuidadosamente una alícuota del líquido sobrenadante. Esta posibilidad podría ser contemplada en el método, siempre que se utilice una masa mayor de muestra y agua con el fin de mantener el nivel de precisión. Esta alternativa también podría extenderse al método de RILEM mediante una centrifugación previa que separe a las fases.

La dilución hasta 250 ml contemplada en el método RILEM es alta. Cuando se utilizan métodos colorimétricos de detección del punto final, esto podría ser un inconveniente por la baja concentración de la disolución. En cambio, la relación sólido/líquido del Método A de IRAM 1857 permitiría la utilización de titulación colorimétrica, aunque sería conveniente aumentar la masa de muestra hasta por lo menos 5g. Específicamente, el método Mohr resulta práctico debido a que sólo requiere un mínimo ajuste del pH, fácilmente asequible con la adición de HNO_3 diluido y fenolftaleína como indicador.

2.3.6.3. Estudio preliminar de los métodos de análisis

Con el fin de evaluar las alternativas descriptas anteriormente en los procedimientos de ensayo se analizaron muestras de hormigón, de relación $a/mc=0,40$ y $a/mc=0,60$, elaborados con CPN. Todas las determinaciones fueron preparadas y realizadas por el mismo operador, en las mismas condiciones y con los mismos reactivos e instrumentos. Los pesos de las muestras para realizar los preparados se tomaron con precisión de 1 mg. En las determinaciones de cloruro soluble en ácido, las muestras fueron secadas en estufa a $100\pm 5^\circ\text{C}$ durante 2 horas previo a su pesada. La molienda de las muestras se realizó de manera que su tamaño máximo fuese menor a 1,18 mm.

En la Figura 2.11 se muestran valoraciones colorimétricas por el método de Mohr utilizando disoluciones de AgNO_3 0,05N y 0,1N, realizadas sobre alícuotas de extractos de las muestras pulverizadas. Puede observarse que para concentraciones bajas de cloruro, del orden de 0,01 % en peso o menores, con el procedimiento utilizado se obtuvieron errores apreciables del orden del 20 % más del valor real, que son mayores para la disolución AgNO_3 0,1N (de acuerdo a la Ecuación (2.15), el error porcentual mayor es del orden de 0,3%).

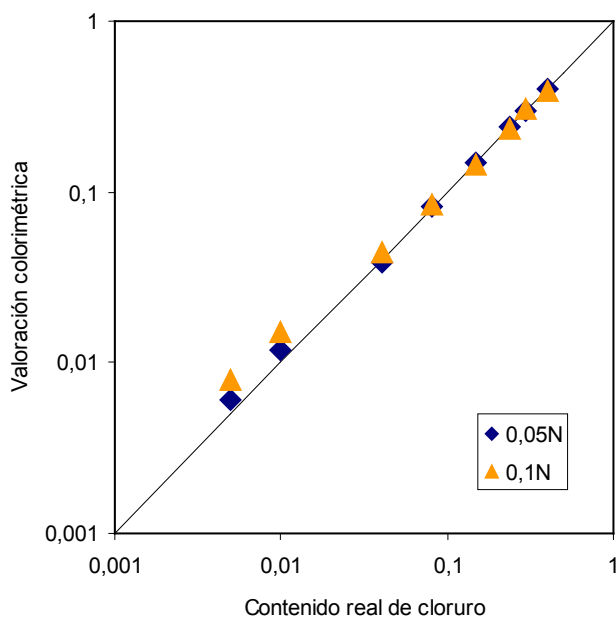


Figura 2.11. Relación de valoraciones con soluciones AgNO_3 0,05N y 0,1N.

El método se realizó manualmente con bureta graduada de 50 ml, con 0,1 ml de división mínima. Los errores son apreciables para contenidos bajos de cloruro ya que un volumen de 0,1 ml de disolución valorante representa un porcentaje importante del volumen consumido. Esto se apoya en el hecho de que el error se incrementa cuando se incrementa la concentración de la disolución valorante. En estos casos la volumetría debe hacerse con una solución valorante de menor concentración, de forma de aumentar el volumen de reactivo para conseguir un error que no tenga peso en la determinación. Al usarse las concentraciones presentadas de reactivo, se producen errores de apreciación debido a la forma de dispensar la disolución valorante y debido a la concentración misma del reactivo. Otra opción es utilizar una bureta que permita lecturas de volumen más precisas. A pesar de que el método de Mohr resulta ampliamente apto para la aplicación, su implementación requiere las consideraciones de los aspectos mencionados.

En la Figura 2.12 se muestra la relación entre contenidos de cloruro soluble en agua determinados en las mismas muestras de hormigón ($a/mc=0,40$ y $a/mc=0,60$, CPN), expuestos en ambiente marino natural durante tres años. Se comparan los métodos de extracción de la Recomendación RILEM TC 178 TMC, y el de la Norma IRAM 1857. Ambos métodos presentan como principal diferencia el hecho que el primero utiliza un período de contacto de tres minutos con agitación continua, mientras que el segundo utiliza calentamiento a ebullición durante 5 minutos y un estacionamiento de 24 horas.

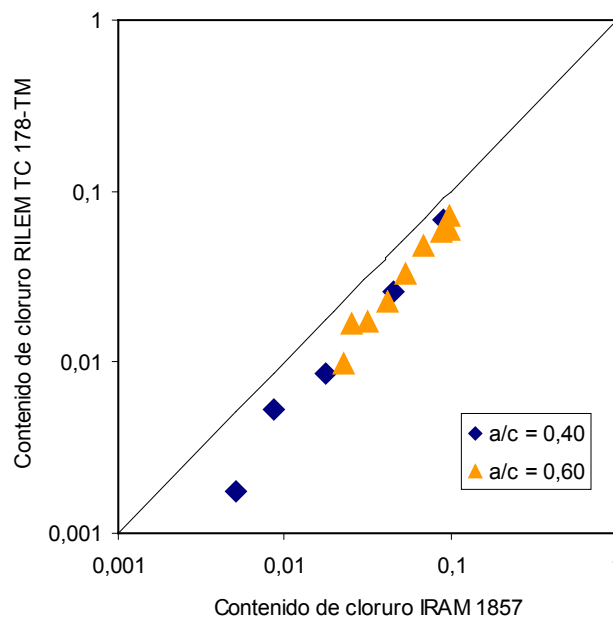


Figura 2.12. Relación entre los contenidos de cloruros determinados según RILEM TC 178-TMC y según IRAM 1857 Método C.

Puede verse que la extracción mediante el método IRAM 1857 sobrevalora los contenidos obtenidos mediante la extracción RILEM TC 178-TMC, siendo estos últimos un 65% (en promedio) del valor de los primeros. Ésta relación disminuye conforme es menor

el contenido de cloruro. Este comportamiento diferente podría ser explicado teniendo en cuenta que la capacidad de retención de cloruro de las muestras cementíceas disminuye conforme aumenta el contenido total de cloruro. La relación entre el contenido de cloruro retenido y contenido de cloruro total es menor para mayor contenido de cloruro total y la cantidad de cloruro fijado tiene menos incidencia en la determinación. Así, el Método A de IRAM 1857, estaría extrayendo un mayor porcentaje de cloruro retenido respecto a RILEM TC 178TMC, provocado por el procedimiento enérgico que utiliza. Pero esta cantidad de cloruros extra liberada tiene menos incidencia cuando aumenta el contenido total de cloruro. Sería de esperar que existieran mayores diferencias entre ambas relaciones a/mc que las obtenidas, ya que las cantidades de cloruro retenido son disímiles dado el diferente contenido de cemento.

En la Figura 2.13 se muestran valoraciones realizadas con AgNO_3 0,05N sobre los mismos preparados de la Figura 2.11, mediante el método Volhard y mediante el método Mohr. Las diferencias apreciadas son menores a las de la Figura 2.11, pero notorias con contenidos del orden de 0,01% en peso del hormigón o menores (muy superiores a las que se obtienen según las Ecuaciones (2.15) y (2.17)). Nuevamente surge para el método de Volhard el error de apreciación causado por la precisión con la que se midió el volumen valorante, pero en este caso el error es en defecto, ya que la valoración se realiza por retorno. Debe destacarse que el error mostrado para el contenido de cloruro de 0,005% en peso está marcando notorios límites de sensibilidad para el procedimiento y equipamiento utilizados. Sería útil que el método Mohr fuera incluido como alternativa en IRAM 1857 para la determinación de cloruro soluble en agua. Como punto a destacar debe expresarse que cuando el contenido de cloruro soluble en agua se determine mediante el método de Mohr y el de cloruro total mediante el método de Volhard, los errores de apreciación pueden sumarse, y el cálculo de contenido de cloruros retenido puede resultar doblemente afectado si no se tiene en cuenta lo mencionado para concentraciones bajas de cloruro.

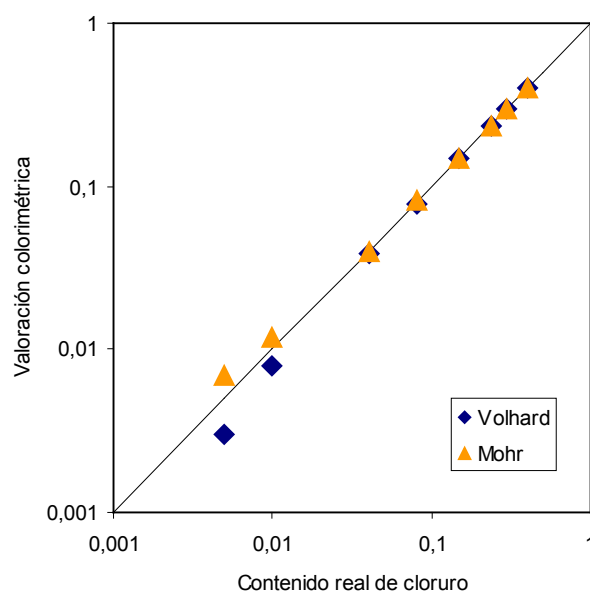


Figura 2.13. Comparación entre aplicaciones de los métodos Volhard y Mohr.

2.3.6.4. Selección de metodología de análisis

En base al análisis comparativo y a los datos experimentales presentados, pueden resumirse las siguientes consideraciones:

- Los métodos colorimétricos de detección del punto final de Charpentier-Volhard y potenciométrico son equivalentes. Sin embargo, en su aplicación para la determinación del contenido de cloruro soluble en ácido en hormigón deben hacerse consideraciones específicas para el hormigón, diferenciándose del procedimiento para análisis de cementos, especialmente en lo referido a la separación de los insolubles y precipitados. Accesoriamente, es conveniente que la concentración sea la misma para ambas disoluciones valorantes (de AgNO_3 y NH_4SCN). Asimismo, las concentraciones en algunos casos deben ser reducidas para aumentar la sensibilidad del método, dependiendo de la experiencia del operador.
- El método de Mohr (modificado) es apto para valorar el contenido de cloruro soluble en agua de muestras molidas de hormigón, mostrando como principal ventaja su simplicidad.
- Las aplicaciones descritas de los métodos volumétricos presentan errores de titulación importantes para contenidos muy bajos de cloruro del hormigón, lo que indica restricciones al momento de informar determinados valores de contenidos (del orden de 0,005 % en peso de la muestra para el equipamiento y métodos utilizados). Por ello, previamente a la aplicación de métodos como éstos es importante verificar la sensibilidad del procedimiento.
- En la determinación de cloruro total, se presenta la posibilidad de eliminar el filtrado del preparado o reemplazarlo por centrifugación. La utilización de la centrifugación, complementada con la posterior toma de una alícuota del sobrenadante, es interesante también para la determinación de cloruro solubilizado en agua con períodos cortos de estacionamiento como el propuesto por RILEM TC 178-TMC.

En consecuencia, la determinación de cloruro soluble en agua se realizó en base a las recomendaciones del comité RILEM TC 178-TMC [RILEM TC 178-TMC *et al.*, 2001]. Se realizaron pequeñas modificaciones con el fin de simplificar los procedimientos. Primero, se realizó el análisis de cloruro libre sobre la muestra pulverulenta pesada, aproximadamente 10g. Se agregaron 50ml de agua destilada a 25°C y se colocó en agitador magnético durante 3min. Luego, se centrifugó para separar los sólidos en suspensión. Se reservó este precipitado para la extracción del cloruro retenido. Sobre la solución límpida obtenida se analizó la concentración de cloruro mediante titulación con nitrato de plata con valoración colorimétrica del punto final según método de Mohr [Skoog *et al.*, 2005].

Sobre la muestra sólida remanente se realizó un ataque ácido con 10ml de HNO_3 , llevando el preparado a ebullición hasta eliminación de vapores nitrosos. Luego se enfrió en baño de agua, y se centrifugó para separar la materia insoluble. Sobre la solución límpida se valoró la concentración de cloruro por titulación por retorno con valoración colorimétrica del punto final mediante el método de Volhard [Skoog *et al.*, 2005].

2.4. Determinaciones de contenido crítico de cloruro en hormigón armado

2.4.1. Método migracional de ingreso [PrUNE 83992-2 2011]

Se utilizaron probetas de 6x7x10cm, con una barra conformada de 6mm de diámetro en cada una. El recubrimiento de las barras fue de 30 ± 2 mm. Las barras fueron impermeabilizadas en su sector externo para asegurar la correcta evaluación a través del hormigón de recubrimiento, únicamente.

Este ensayo consiste en exponer una probeta de hormigón, en la que se ha embebido transversalmente una barra de acero, a un campo eléctrico aplicado mediante electrodos en lados opuestos de la probeta, un cátodo de cobre en una disolución de cloruro sódico y cúprico (0,6M NaCl y 0,4M CuCl₂), y un ánodo de acero inoxidable haciendo contacto con el hormigón mediante una esponja permanentemente humedecida (Figura 2.14). Los iones cloruro penetran en el hormigón acelerados por el campo eléctrico. La barra de acero es impermeabilizada en la zona más externa de la probeta, para lograr que la corrosión sea sólo la debida al ingreso de cloruro. Uno de los extremos de la barra que emerge de la probeta se utiliza para el contacto para las mediciones electroquímicas.

En este ensayo de migración, la utilización de cloruro cúprico permite que se reduzcan iones cúpricos sobre el electrodo de cobre, en lugar de hidrolizarse el agua y la eventual acidificación de la piscina.

Se registra el tiempo desde que se conecta el campo eléctrico hasta la despasivación del acero, que es indicativo del coeficiente de difusión aparente en estado no estacionario. Para ello, se determinan periódicamente el potencial de corrosión y la corriente de corrosión mediante la resistencia de polarización. El método estipula para la despasivación, un potencial de -300 mV o más negativo, versus electrodo de calomelanos saturado. Se utilizó un dispositivo registrador de datos para determinar potenciales de corrosión *vs.* Ag/AgCl. Para ello se adosó en cada probeta un electrodo de monitoreo autoadhesivo descartable. También se realizó el registro continuo de la corriente a través de la probeta. Asimismo, se determinaron periódicamente potencial de corrosión *vs.* Ag/AgCl con un electrodo de laboratorio, y se midieron corrientes de corrosión mediante el método de resistencia de polarización con un potencióstato ACM.

También, se registra la carga en culombios que ha dado lugar a la corrosión activa (integración en el tiempo de la corriente de corrosión medida en la barra). Una vez detectada la despasivación, se desconecta la probeta y se parte en el sentido de penetración de cloruro. Se rocía una mitad con solución AgNO₃ 0,1M, para poner en evidencia el frente de penetración de cloruro (Figura 2.15), y en forma equivalente al método CTH (ver Inciso 2.2.2.2) permite calcular el coeficiente de migración de cloruro. De la otra mitad se extraen muestras de hormigón de la zona adyacente a la barra de acero, y de la superficie de la probeta en contacto con la piscina conteniendo cloruro. La primera se utiliza para

determinar el contenido de cloruro que corresponde al momento en que la despasivación fue detectada (umbral de cloruro). La segunda muestra permite determinar el contenido superficial de cloruro (nivel máximo en el perfil de penetración por migración). Los análisis de cloruro se realizaron con un titulador automático, para lo que se utilizaron cantidades pequeñas de muestra (0,7g para la muestra a nivel de la barra y 0,4g para la muestra de superficie).

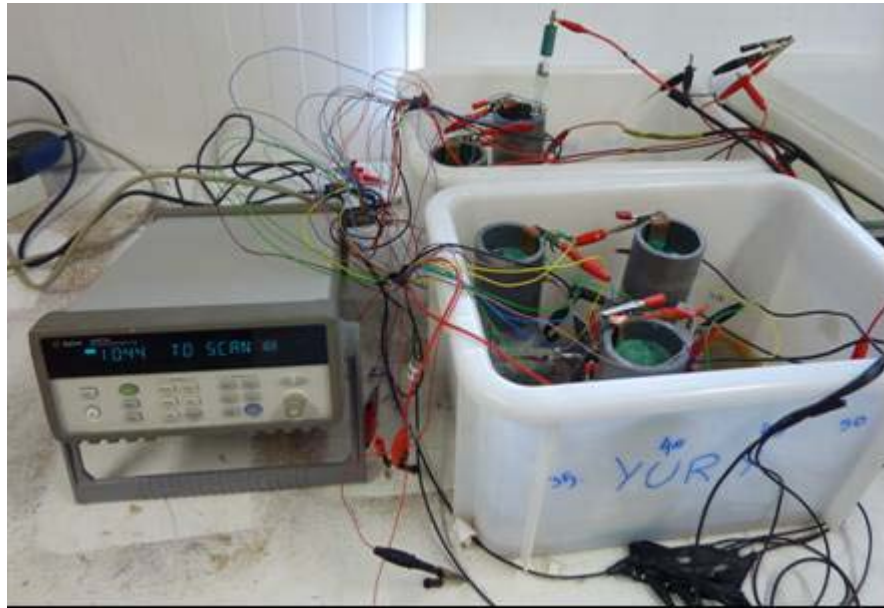


Figura 2.14. Ensayo integral de ingreso de cloruro y despasivación de armaduras.



Figura 2.15. Frente de penetración en ensayo integral.

2.5. SUMARIO del Capítulo 2

En este Capítulo se presentó el Programa Experimental del estudio. El mismo puede ser descripto brevemente de la siguiente manera:

- Se estudiaron hormigones elaborados con agregados naturales. Como materiales cementíceos se utilizaron CPN, CPC, escoria y filler calizo. Todos los hormigones fueron elaborados con un aditivo químico reductor de agua. Todos los hormigones fueron curados durante 28 días en cámara húmeda.
- Se analizó la metodología más conveniente para determinar el contenido de cloruro en hormigón, libre y total. Se juzgó como la más adecuada para determinar el contenido de cloruro libre a la recomendada por el Comité RILEM TC 178-TMC. Respecto al contenido de cloruro total, se considera que la metodología de acuerdo a IRAM 1857 es adecuada.
- Sobre las muestras de hormigón endurecido se realizaron ensayos de resistencia a compresión, velocidad de succión capilar, resistividad en estado saturado, penetración de agua a presión, isoterma de adsorción de agua, difusión de vapor de agua, ingreso de cloruro por difusión en probetas en inmersión en solución de cloruro, ensayos de migración de cloruro: multirrégimen, CTH, ASTM C1202, ingreso de cloruro en probetas expuestas en atmósfera marina natural. Finalmente, se presentan dos metodologías utilizadas para la determinación del contenido crítico de cloruro, una acelerada y otra natural.

Capítulo 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos para los materiales y métodos descritos en el Capítulo 2.

3.1. Propiedades relacionadas

3.1.1. Resistencia a compresión

En la Figura 3.1 se presentan los resultados de resistencia características a compresión a las edades de 7 y 28 días para los hormigones elaborados con CPN. Estos valores fueron calculados de acuerdo a lo estipulado por CIRSOC 201 [CIRSOC 201, 2005], siendo M1 el modo de control 1 y M2 el modo de control 2.

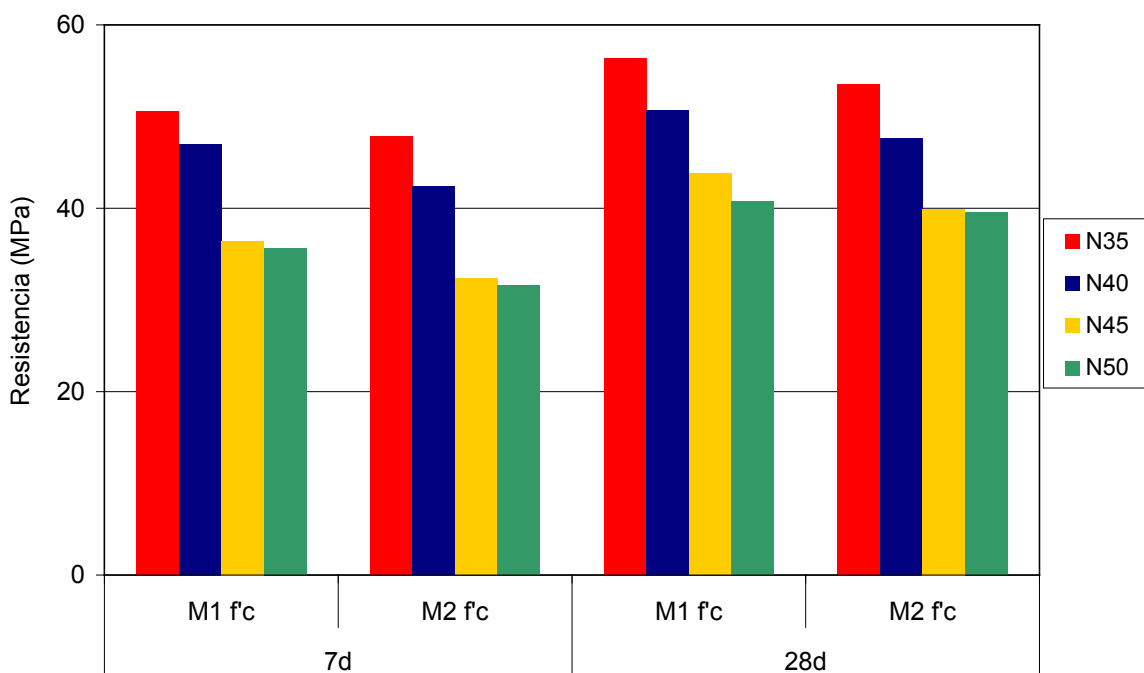


Figura 3.1. Resistencia cilíndrica característica a compresión en hormigones Nxx: N35, N40, N45 y N50.

La clase resistente de los hormigones elaborados permite considerarlos conforme a los requisitos por resistencia para hormigón armado en los ambientes M1, M2, CL y M3 (ver Tabla 1.2), a excepción del hormigón N50, que no alcanza los 40MPa cuando se aplica

el modo 2 de control y por lo tanto para ese caso resulta conforme para hormigón armado en ambientes M1, M2 y CL. Entonces, sólo los hormigones N35 y N40 son conformes por relación a/mc para hormigón armado en todas las posibles clases de ambiente marino, mientras el hormigón N45 no es apto por relación a/mc para hormigón armado en ambiente M3, y el hormigón N50 es apto por relación a/mc sólo para el ambiente M1 entre los de tipo marino. Esto presenta un interrogante respecto al control del hormigón, teniendo en cuenta la dificultad o prácticamente imposibilidad de controlar la relación a/mc efectiva del hormigón colocado en obra, frente al control de la resistencia a compresión que en los resultados mostrados presentó discordancias entre resistencia a compresión y relación a/mc según los criterios de CIRSOC 201. El uso de aditivos reductores de agua de mezclado resulta actualmente una práctica habitual en la industria del hormigón elaborado. Esto permite obtener hormigones con una muy baja exudación, como se muestra en la Tabla 2.4. De esta forma, la correlación entre la porosidad capilar y la relación a/mc resulta diferente a la correspondiente a hormigones sin aditivos, donde el contenido de pasta necesario para mantener la fluidez y resistencia del hormigón debe ser aumentado. Esto requiere recalcar la ventaja del buen uso de aditivos reductores de agua en lo que hace a mayor durabilidad del hormigón. Ventaja que no parece adecuadamente contemplada en el Proyecto CIRSOC 201 [CIRSOC 201 2005]. En la Tabla 2.8 de este Reglamento existen recomendaciones para el uso de aditivos reductores de agua para hormigones con requerimientos especiales, pero no para hormigones en ambientes agresivos. Sin embargo, los valores conformes por resistencia mostrados representan prestaciones diferentes en lo que hace al ingreso de cloruro, como se muestra más adelante en el análisis de velocidad de transporte de cloruro. Como base, debe considerarse que estos hormigones deben asegurar un mínimo de 50 años para la vida útil de la estructura de acuerdo a lo que estipula CIRSOC 201-2005.

En la Figura 3.2 se presentan las resistencias de los hormigones con adiciones minerales: E40, EF40 y F40, en comparación con el hormigón N40, obtenidas a edades de 7, 28 y 90 días.

En forma análoga al análisis anterior, puede decirse que el uso de escoria y de escoria+*filler* no modifica la conformidad por resistencia para ambientes con cloruro. En el caso del hormigón F40, se presentó una reducción de la resistencia que implica que sea considerado apto por resistencia según CIRSOC 201-2005 sólo para ambiente M1 (el más benigno de los ambientes marinos) y ambiente M2 siempre que pueda considerarse modo de control 1.

En la Figura 3.3 se presentan las resistencias a la edad de 28 días de los demás hormigones estudiados. Se muestran disminuciones significativas en la resistencia cuando se reemplazó el CPN por CPC (C41 respecto a N41 y N40, C45 respecto a NP y N45, C61 respecto a N61). También se presentan disminuciones en la resistencia cuando se utilizó canto rodado en lugar de piedra partida granítica (NC respecto a NP). Los hormigones N41 y N40, NP y N45, resultan de proporciones equivalentes, y las resistencias obtenidas muestran una buena reproducibilidad del nivel resistente en distintos pastones de cada dosificación. Los hormigones C61 y C45 no podrían ser utilizados en ningún ambiente marino, desde el punto de vista reglamentario según CIRSOC 201-2005.

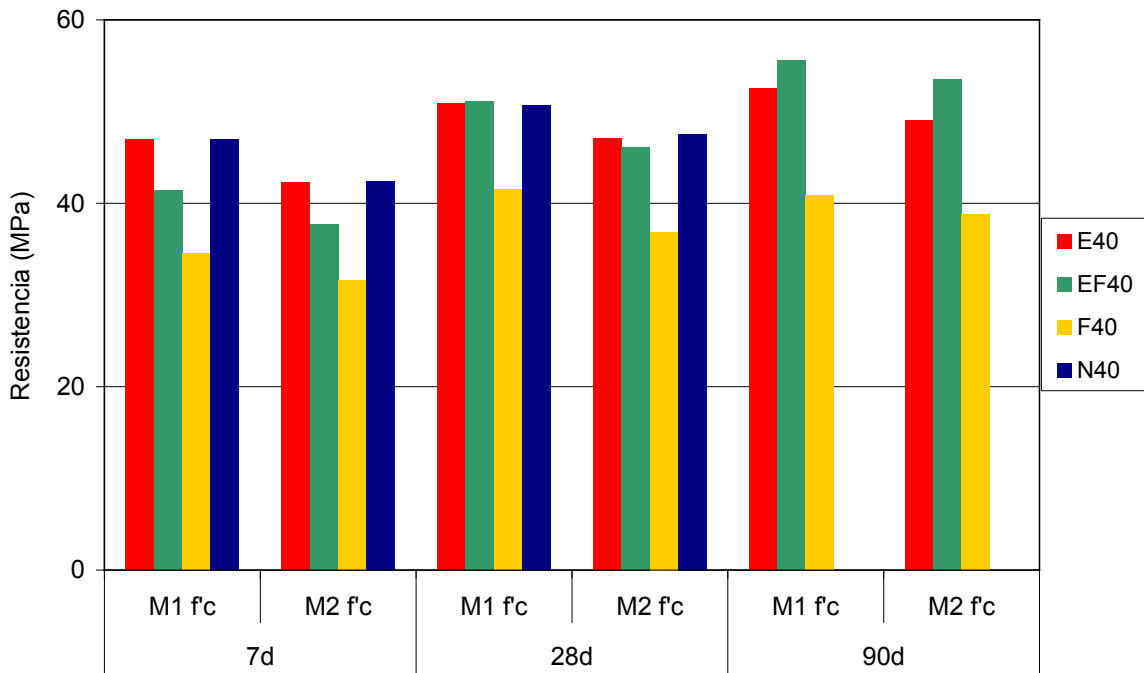


Figura 3.2. Resistencia cilíndrica a compresión en hormigones E40, EF40 y F40 (en comparación con N40).

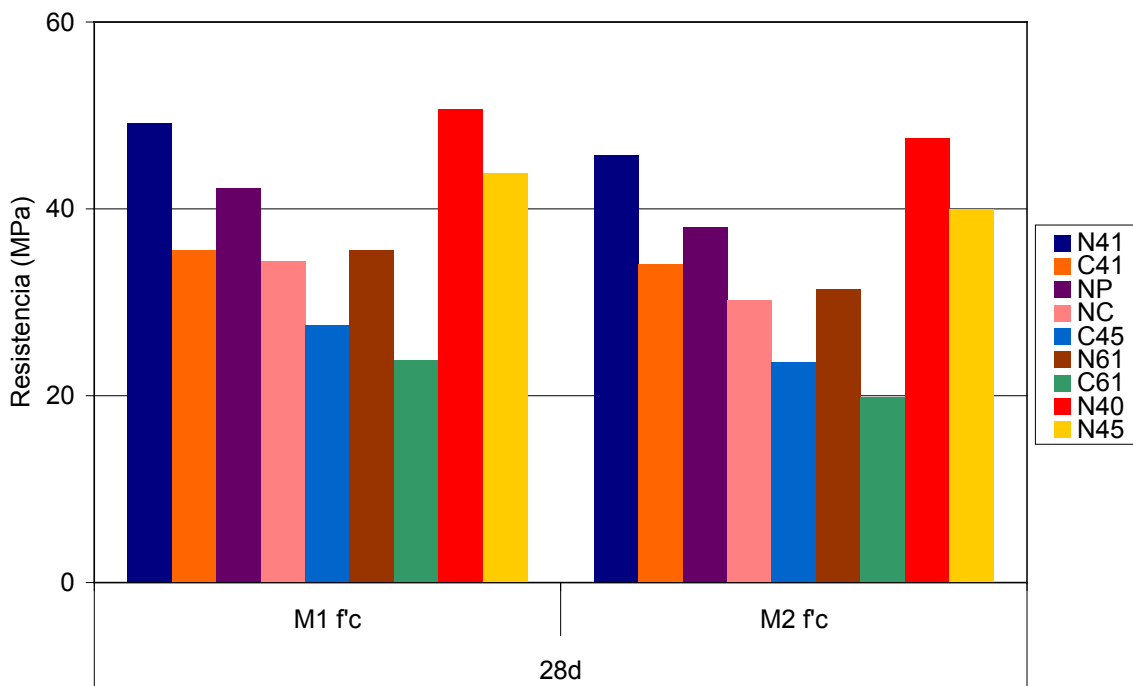


Figura 3.3. Resistencia cilíndrica a compresión en hormigones N41, C41, NP, NC, C45, N61 y C61 (en comparación con N40 y N45).

3.1.2. Absorción capilar

En las Figuras 3.4 a 3.7 se muestran los resultados de absorción capilar en los hormigones elaborados con *CPN*, *CPN*+adiciones minerales, *CPC*, y hormigones NP, NC y C45, respectivamente. Puede notarse la correlación de velocidades de absorción capilar de acuerdo a la relación a/mc empleada para cada serie. En general, los valores resultan en niveles bajos de velocidad de succión capilar. Los hormigones C61 y C45 son los únicos que superan el límite de $4g/(m^2 \cdot s^{1/2})$, especificado por el Proyecto de Reglamento CIRSOC 201-2005 [CIRSOC 2005] para ambientes marinos. Más allá de las relaciones a/mc utilizadas en los hormigones conforme por velocidad de absorción capilar, nuevamente el nivel de valores obtenido se relaciona principalmente con la utilización de aditivos reductores de agua en los hormigones elaborados. Como puede verse en la Tabla 2.4, todos estos hormigones fueron elaborados con contenidos bajos de agua de mezclado, con la consecuente disminución del volumen relativo de pasta en el hormigón, así como de la porosidad capilar de la matriz. Dado que el agregado granítico utilizado posee una muy baja porosidad y absorción, la disminución en el volumen de pasta se traduce en una disminución en la porosidad capilar del hormigón y menores parámetros de transporte a los que se obtendrían en hormigones convencionales (sin aditivos químicos) con igual relación a/mc . De la comparación de los hormigones NP y NC, puede verse que para las proporciones utilizadas la distinción en la forma del agregado grueso no implicó diferenciación significativa en la velocidad de succión capilar. Si bien puede ser esperable una diferenciación debida a la textura de cada tipo de agregado y la interfase que generan en el hormigón, esta diferenciación ha sido corroborada con valores igualmente bajos es estudios anteriores [Taus 2010].

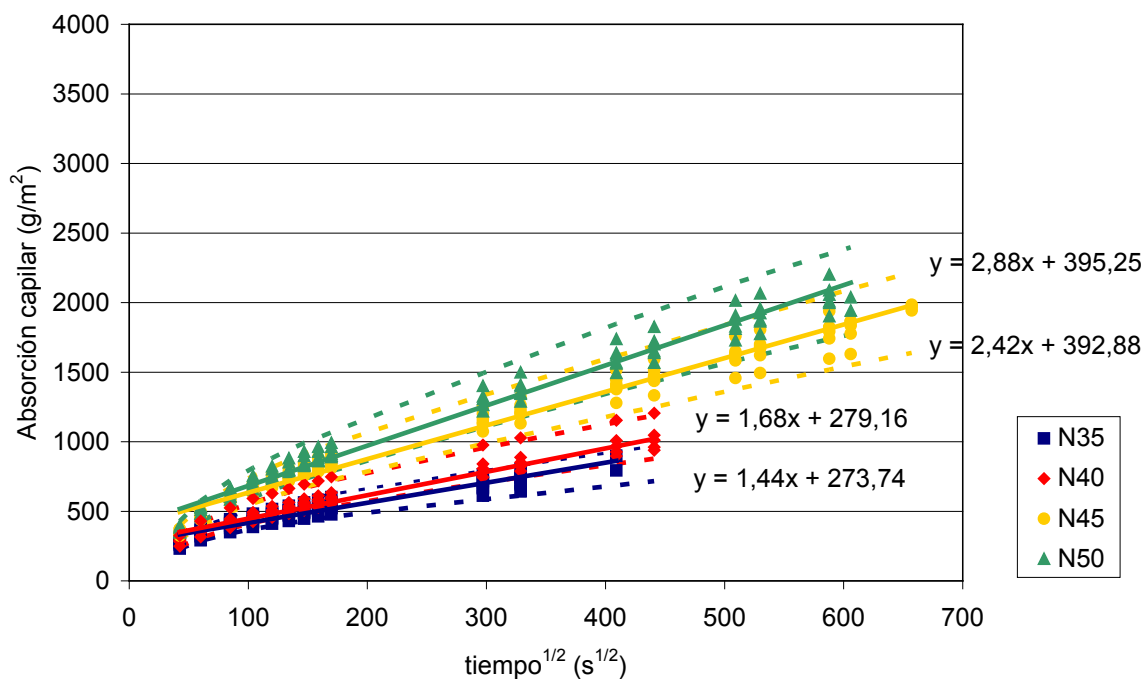


Figura 3.4. Absorción capilar en hormigones Nxx.

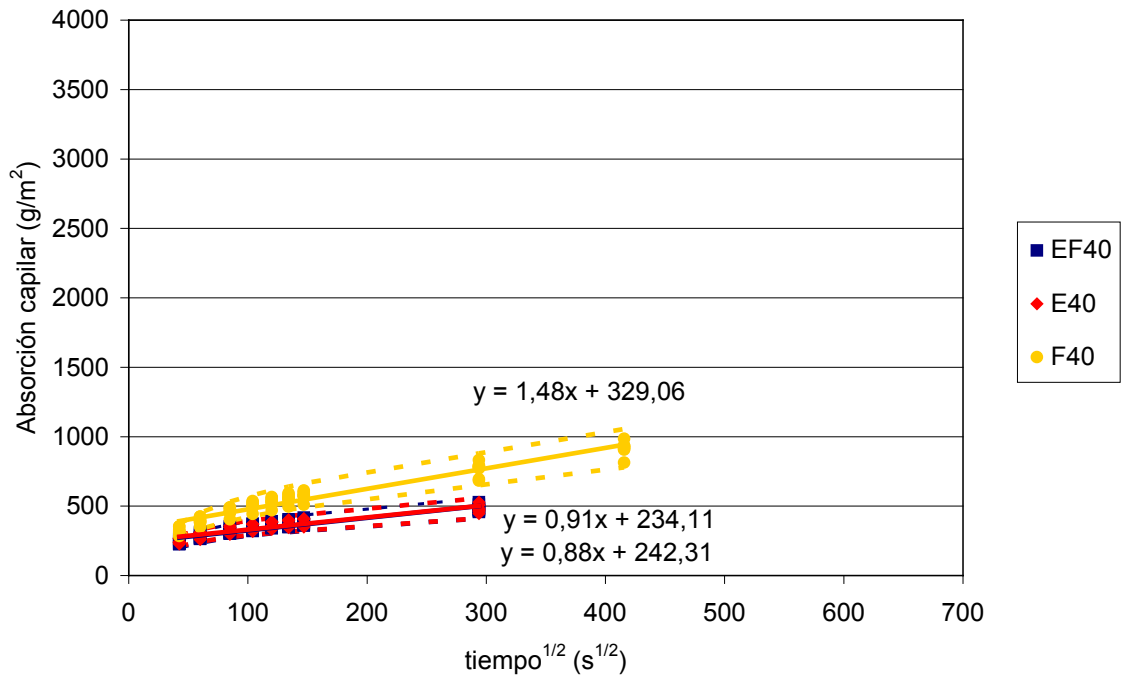


Figura 3.5. Absorción capilar en hormigones EF40, E40 y F40.

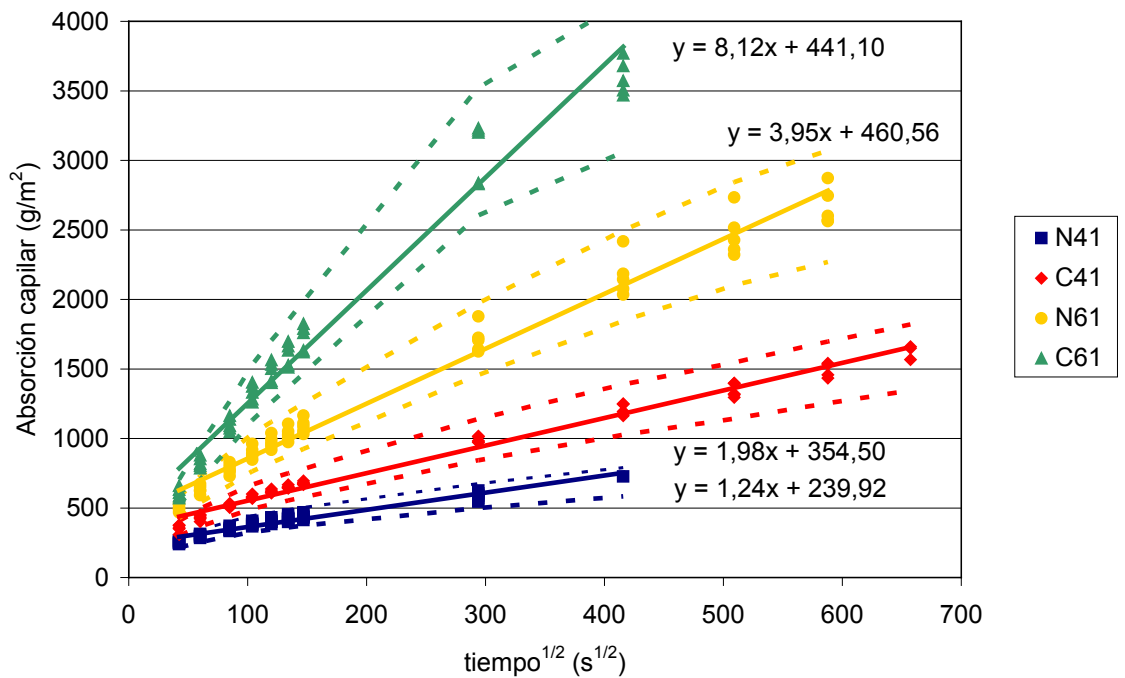


Figura 3.6. Absorción capilar en hormigones N41, C41, N61 y C61.

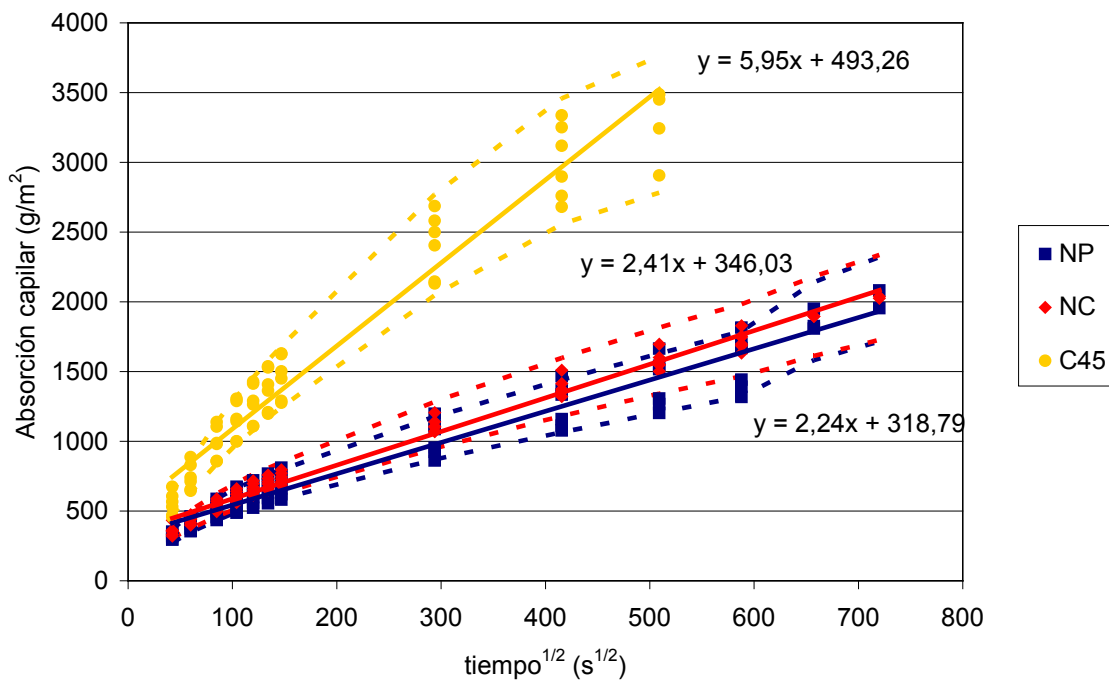


Figura 3.7. Absorción capilar en hormigones NP, NC y C45.

La velocidad de absorción capilar puede ser objetada como parámetro representativo del desempeño del hormigón en ambiente marino. Por un lado, debe considerarse que la absorción capilar se desarrolla mediante succión en los poros capilares, mientras que la difusión de cloruro es un proceso independiente del tamaño de poro [Poulsen y Mejlbro 2005]. La relación entre la velocidad de succión capilar y la velocidad de penetración de cloruro resulta de mayor sustento en aquellos casos en los que se produce una proporción importante del flujo de cloruro mediante absorción de solución en ciclos de mojado y secado. Esto se presenta en forma significativa en la zona marina de mareas o de salpicaduras, o con el uso de sales descongelantes en estructuras viales; pero la absorción capilar presenta una incidencia baja en la zona atmosférica marina respecto a las mínimas variaciones en el contenido de humedad a partir de profundidades mayores a un límite estimado de 20mm [Johannesson y Nyman 2010], dependiendo de la porosidad del hormigón. La incorporación de este concepto en el Proyecto CIRSOC 201 [CIRSOC 2005] parece más relacionado con el control de calidad del hormigón que con la fenomenología del proceso de ingreso de cloruro en ambiente marino. La normativa suiza, por ejemplo, incorpora límites para la velocidad de succión capilar como parámetro prescriptivo para algunos ambientes agresivos hacia las armaduras (por ejemplo, cuando es probable la corrosión por carbonatación), pero no en el caso de atmósfera marina [Torrent 2010].

Al respecto, puede decirse que no toda la porosidad del hormigón participa necesariamente como fase para el ingreso de cloruro. Sólo los poros con solución de poro permiten el transporte de cloruro disuelto, y esto está en función de la condensación dentro del hormigón. La relación entre la humedad relativa y el contenido de solución de poro cobra especial importancia en esto (estudios al respecto en los hormigones Nxx se presentan en la sección 0). Ya que la condensación dentro de los poros del hormigón se ve di-

ferenciada de la absorción capilar respecto de la fracción de tamaño de poro involucrada en cada caso, pueden plantearse dudas sobre la relación entre la velocidad de succión capilar y la de difusión de cloruro en hormigón no saturado.

3.1.3. Resistividad eléctrica y absorción de agua

En las Figuras 3.8 y 3.9, se muestran la absorción de agua en 24h y la resistividad eléctrica de los hormigones saturados, respectivamente, en función de la relación a/mc .

Lógicamente, la absorción de agua se ve incrementada con el aumento de la relación a/mc . Los hormigones con reemplazos parciales del cemento por adiciones minerales (EF40, E40 y F40), y los hormigones con cemento CPC, presentan valores incrementados por sobre la tendencia de los hormigones elaborados con CPN (Nxx, NP, NC, N41 y N61).

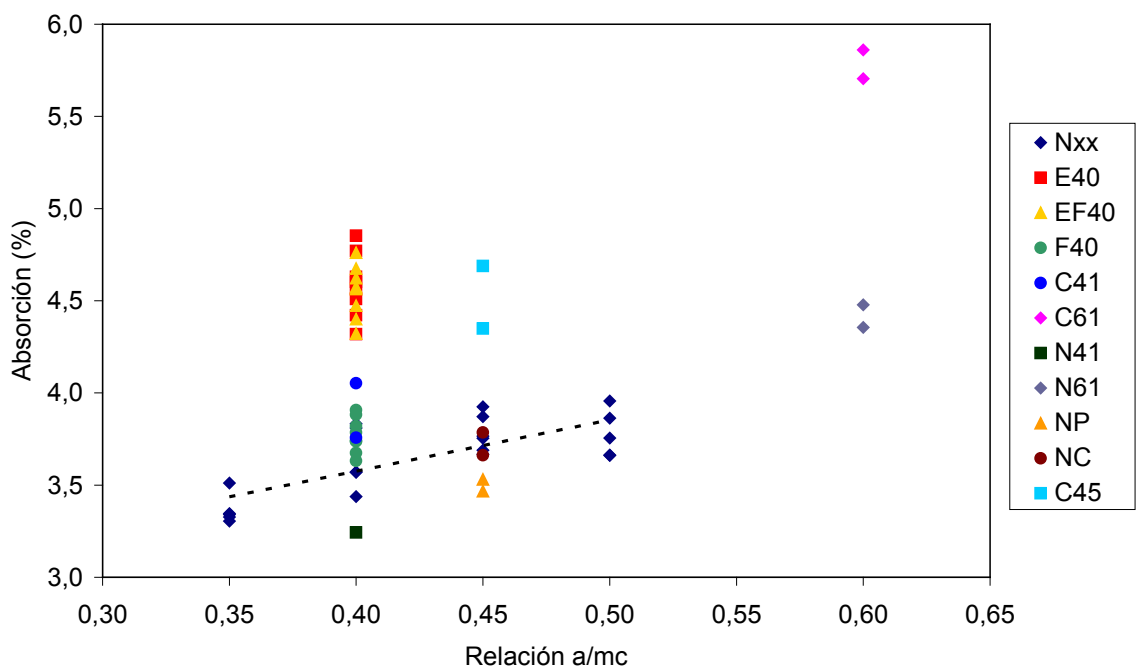


Figura 3.8. Absorción de agua 24h en inmersión.

Respecto a la resistividad del hormigón, en la Figura 3.9 puede observarse cómo el uso de escoria aumenta dicho parámetro en forma muy significativa. La capacidad del hormigón de conducir carga eléctrica aumenta sensiblemente cuando disminuye la relación a/mc , pero esta relación se presenta con una dependencia importante del tipo de ligante utilizado en la mezcla.

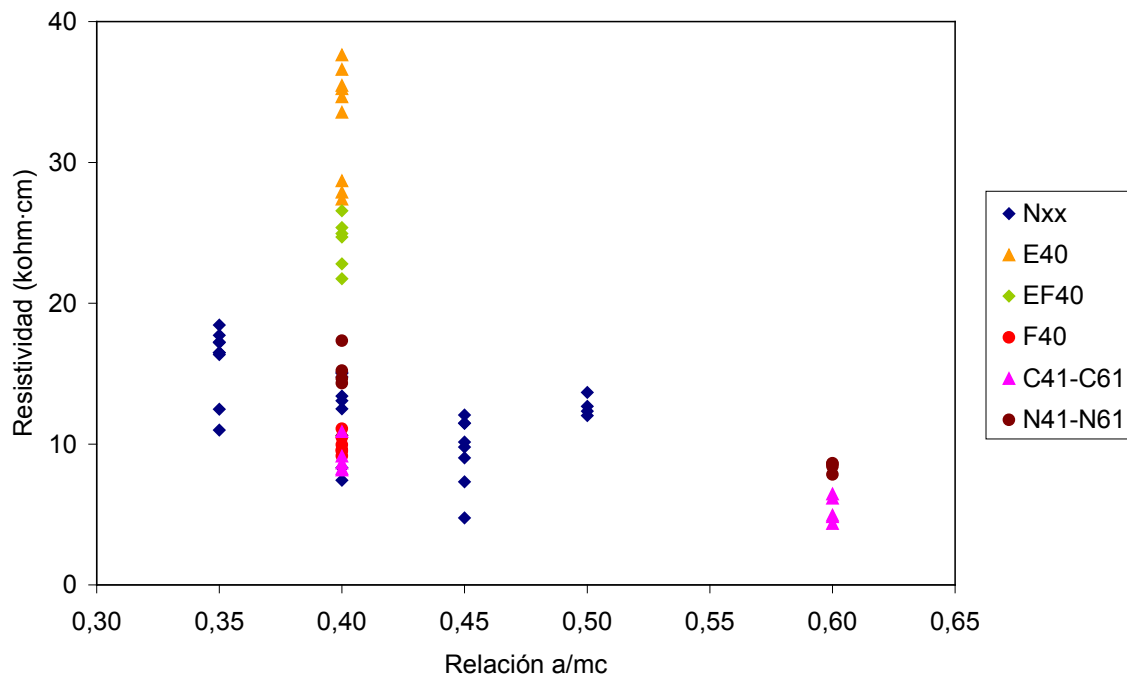


Figura 3.9. Resistividad eléctrica en hormigones saturados Nxx, EF40, E40, F40, C41, C61, N41 y N61.

La resistividad eléctrica del hormigón saturado se relaciona directamente con el volumen de poro accesible, ya que la conductividad eléctrica en el hormigón es debida a los iones en solución y el volumen relativo de esta. De manera que resulta esperable que la resistividad del hormigón saturado muestre una variación inversa a la de la relación a/mc , y la porosidad medida por la absorción de agua en 24h.

En la Figura 3.10 se presenta la relación entre la porosidad accesible (determinada mediante la absorción de agua), y la relación a/mc . Es notorio que el refinamiento de poro que produce la escoria en los hormigones E40 y EF40 no se traduce en una disminución neta significativa de la porosidad total. Esto no implica que las propiedades de transporte se mantengan, sino que el aumento de la resistencia del hormigón al ingreso de agentes agresivos se produce mayormente por el aumento de la tortuosidad [Richardson 2002].

Un aspecto de sumo interés para conocer la resistividad eléctrica del hormigón es su relación con el contenido de solución de poro. El hormigón seco es un material aislante, pero la solución de poro le otorga conductividad cuando el hormigón se encuentra húmedo. El hormigón saturado presenta su máxima conductividad posible, al contener el máximo volumen de fase conductiva posible. Si puede considerarse a la solución de poro en los hormigones, por ejemplo, de las series con *CPN*, como sistemas de composición equivalente, puede relacionarse a la resistividad con el volumen de solución de poro de cada hormigón y obtener así una forma empírica de la ley de Archie.

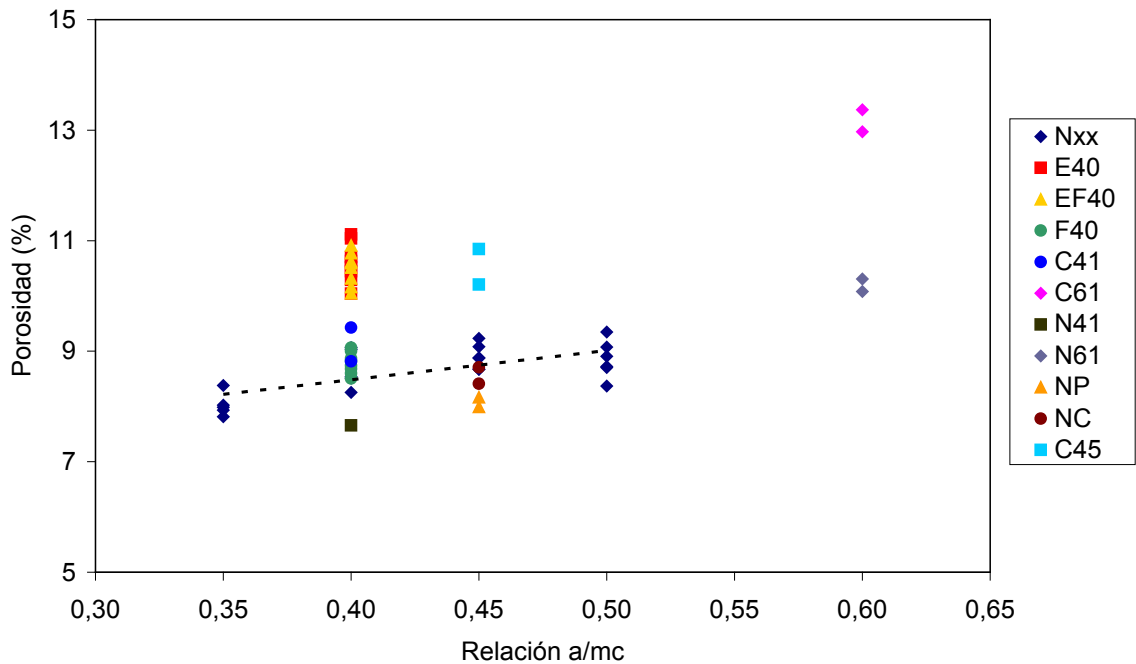


Figura 3.10. Porosidad volumétrica determinada mediante absorción de agua 24h.

La Figura 3.11 muestra las relaciones halladas entre resistividades y porosidades. Las correlaciones para cada conjunto de materiales cementíceos (serie Nxx: *CPC*, serie F40: *CPC+filler*, serie E40: *CPC+escoria* y serie EF40: *CPC+escoria+filler*, N41-N61: *CPC*, C41-C61: *CPC*) se muestran con buen ajuste. Debe mencionarse que en las series F40, E40 y EF40, todos los puntos corresponden a una única relación *a/mc* y pastón, por lo que los datos (constituidos por los pares de valores para cada probeta) representan la dispersión de los respectivos ensayos. En la serie Nxx, en cambio, están agrupados cuatro pastones con distintas relaciones *a/mc*. Nótese cómo las series Nxx y N41-N61 muestran las mismas curvas de regresión, a pesar que estos hormigones fueron elaborados en períodos diferentes. Es notorio cómo la incorporación de escoria aumenta la resistividad del hormigón, actuando sobre la conductividad de la solución de poro antes que sobre la porosidad del hormigón. Esto encuentra relación con la acción puzolánica de la escoria, que se combina con parte del CH originado en la hidratación del cemento, y reduce la resistencia iónica de la solución de poro. Al corresponder los valores a hormigón saturado, la porosidad (de tipo accesible), es determinada a través del contenido de agua evaporable en el hormigón luego de ser sumergido. Debe destacarse que los datos recogidos para la resistividad y para la porosidad accesible corresponden a una misma probeta de 10x20cm en diámetro y altura, pero en diferentes sectores.

Es interesante notar que los hormigones elaborados con cemento *CPC* comercial (C41 y C61), muestran una tendencia muy similar a la serie F40, diferenciándose de la serie EF40, que contiene al igual que el *CPC*, adiciones de filler y escoria. Parece que la influencia del filler calizo resulta prevalente por sobre la de la adición activa en el hormigón con *CPC*, mientras que la relación se invierte en el hormigón EF40.

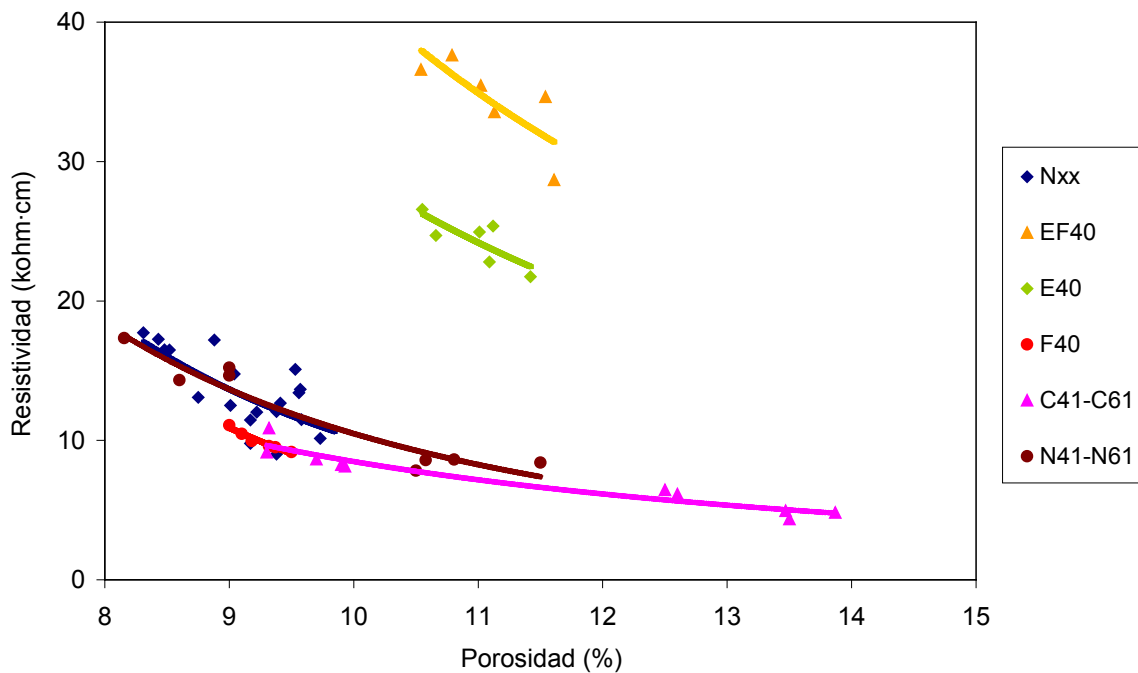


Figura 3.11. Relaciones entre resistividad y porosidad medida por absorción de agua 24h en hormigones Nxx (N35, N40, N45 y N50), E40, EF40, F40, C41, C61, N41 y N61.

3.1.4. Penetración de agua a presión

En las Figuras 3.12 y 3.13 se presentan los resultados de penetración de agua a presión, media y máxima, respectivamente. Se realizaron seis ensayos para las series N35, N40 y N45, tres ensayos para las series N50, EF40 y F40, y cuatro ensayos para la serie E40. Los ensayos fueron realizados luego de 28 días de curado húmedo. La serie N45 mostró valores significativamente más altos de penetración que el resto de los hormigones, debido a su mayor volumen de porosidad conectada. El resto de los hormigones cumplen o están cerca del límite establecido por CIRSOC 201-2005 (indicados con una línea negra en las Figuras).

Es notable la forma en que este ensayo refleja el aumento de poros conectados debido a la exudación, reflejado en los resultados para N45, respecto al resto de hormigones estudiados (con volúmenes de exudación casi nulos). Esta influencia se presentó con menor incidencia para otras propiedades porosas del hormigón, y en algunas propiedades relacionadas como la resistencia a compresión ni siquiera se manifiesta sensiblemente. Un factor a considerar es que el ensayo de penetración de agua a presión fue realizado con la dirección de flujo en el mismo sentido que la de moldeo, y por lo tanto de exudación. La influencia relativa de la exudación en sentido perpendicular seguramente hubiera resultado mucho menor.

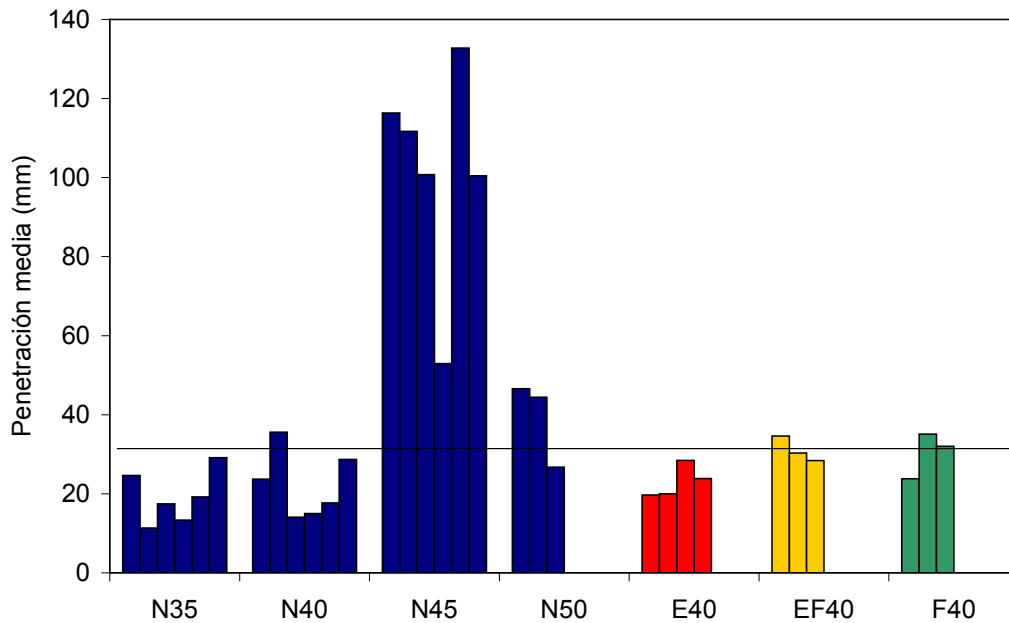


Figura 3.12. Resultados de penetración media de agua a presión.

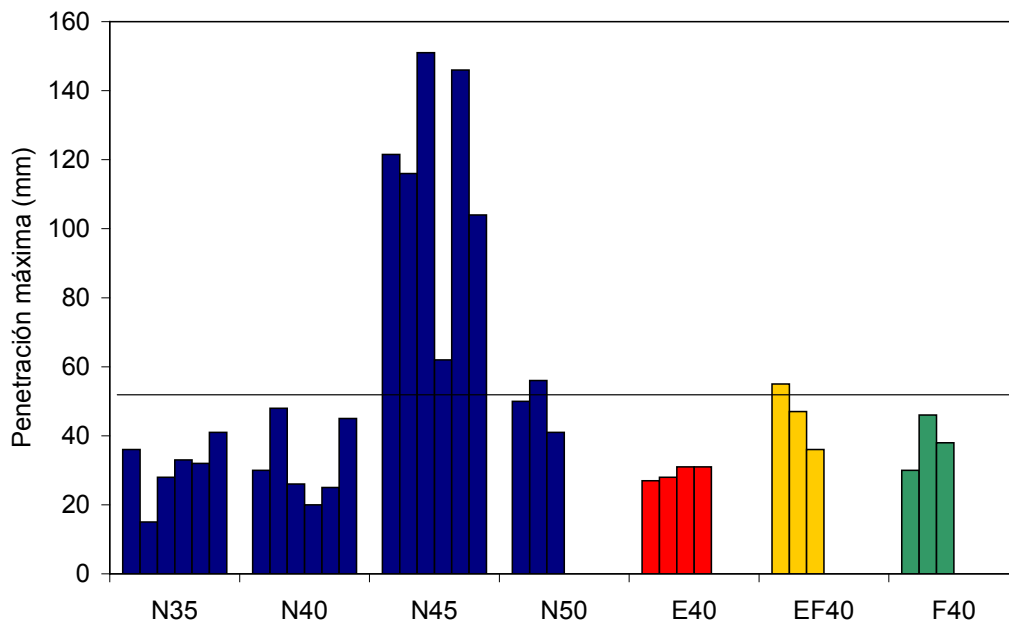
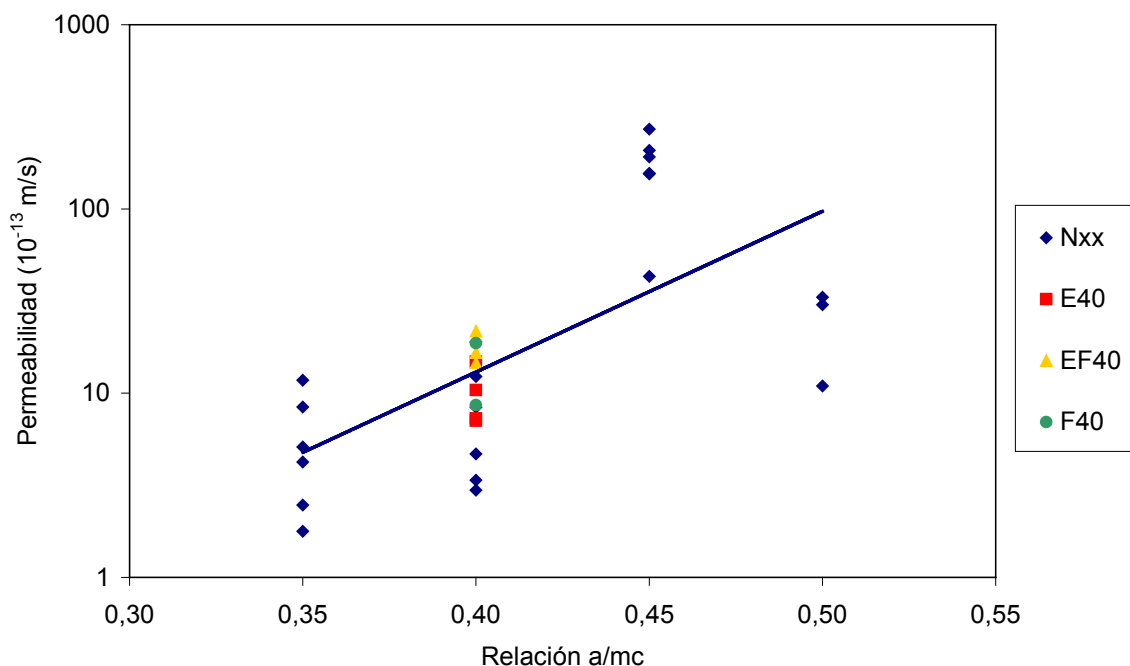


Figura 3.13. Resultados de penetración máxima de agua a presión.

En la Figura 3.14 se presentan en escala semilogarítmica los valores de permeabilidad estimados a partir de las penetraciones medias, aplicando la Ecuación (2.5), y considerando las medias de las porosidades presentadas en la Figura 3.10. Los valores medios y desviaciones estándar para los hormigones N35, N40, N45, N50, E40, EF40 y F40 resultan $5,63 \pm 3,8$, $8,45 \pm 6,23$, $170,84 \pm 75,69$, $24,80 \pm 12,08$, $9,90 \pm 3,61$, $17,65 \pm 3,65$ y $13,64 \pm 7,12 \cdot 10^{-13}$ m/s, respectivamente.

En este caso, la utilización de escoria no resulta en una disminución efectiva de la permeabilidad del hormigón. En parte, esto puede ser atribuido a la corta edad del hormigón al momento del ensayo; con lo que a mayores edades la diferenciación podría hacerse más notable. Por otro lado, la participación de la porosidad total en el mecanismo de penetración de agua bajo presión origina un menor peso relativo de la tortuosidad, y por lo tanto un aumento de esta debido a la acción puzolánica no repercutiría en una menor permeabilidad.

La dispersión de resultados de permeabilidad es relativamente alta. El resultado de penetración expresado en profundidad provoca coeficientes de permeabilidad calculados muy diferentes con pequeños cambios. Aunque en todos los casos se mantiene relativamente el orden de magnitud, las diferencias porcentuales son apreciables, como puede apreciarse en los valores mencionados anteriormente. En algunos casos, la variación supera el 50% del valor de la media.



Para las determinaciones de isothermas de adsorción de agua se utilizaron rebanadas de hormigón de 7,5x7,5x0,5cm de espesor cortadas de probetas prismáticas. El volumen de las muestras podría resultar pequeño para considerar a los resultados como representativos de las propiedades del hormigón en masa. Por ello, se realizaron determinaciones sobre 10 muestras para cada serie, y los datos presentados resultan el promedio de las mismas. Como parámetro de evaluación, se presenta en la Figura 3.15 la comparación entre las medias de los contenidos máximos de agua evaporable determinados en probetas cilíndricas de 10x20cm (determinaciones de absorción de agua en 24 horas), y las medias de los contenidos determinados en las muestras utilizadas para evaluar las isothermas de adsorción de agua. También se representan las respectivas desviaciones estándar. En la Figura 3.16 se informa la comparación análoga para las resistividades.

La dispersión de resultados es notablemente mayor para las rebanadas que las probetas de 10x20. Esto surge del hecho que el volumen de muestra es mayor para las probetas, con lo que la homogeneidad del material está mejor asegurada; a esto se suma el hecho de que para obtener mayor representatividad se utilizaron 10 muestras para las determinaciones de isothermas de adsorción, mientras que para las determinaciones de resistividades convencionales se utilizaron 6 muestras. A pesar de esto, la relación entre valores medios es buena.

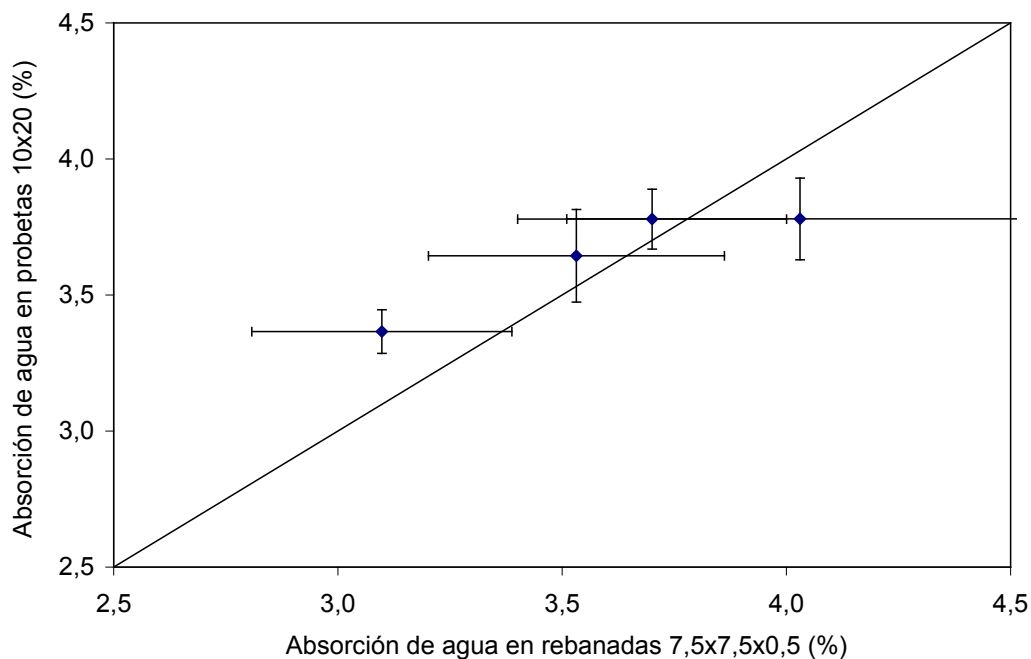


Figura 3.15. Relaciones porcentuales entre contenidos máximos de agua evaporable determinados en probetas de 10x20cm y en rebanadas para determinaciones de isothermas de adsorción de agua.

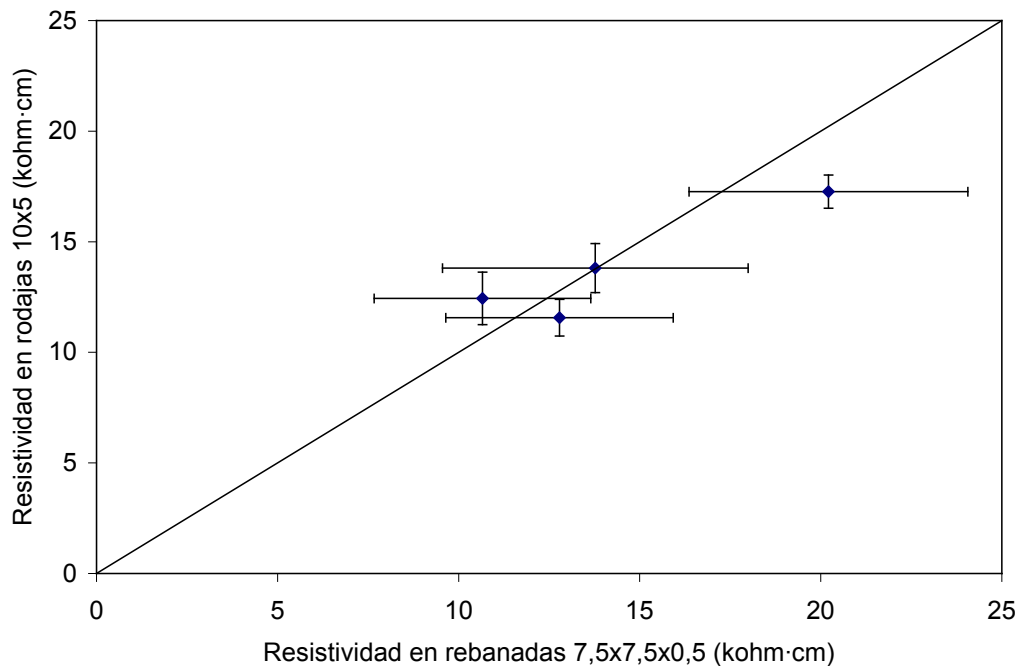


Figura 3.16. Relaciones entre resistividades determinadas en rodajas de 10x5cm y en rebanadas para determinaciones de isothermas de adsorción de agua.

En la Figura 3.17 se presentan las curvas de contenido de agua evaporable para distintas humedades relativas. Los valores informados son promedio de las 10 determinaciones de cada serie. Puede verse un ordenamiento decreciente de las curvas conforme disminuye la relación a/mc . Los datos presentados son de la rama de adsorción. No se realizaron determinaciones de desorción, con lo que el efecto de histéresis no ha sido determinado. Esto implica que no pueda verificarse estrictamente la tipología de las curvas, pero las curvas ascendentes determinadas podrían ser consideradas como ramas de curvas Tipo IV en la escala de Brunauer, sin mesetas en condiciones cercanas a la saturación.

A partir de las curvas obtenidas en la Figura 3.17 puede estimarse el contenido volumétrico de líquido de poro para los hormigones Nxx en equilibrio con atmósferas de humedad relativa entre el 40% y la condición de saturación.

Las diferencias en los contenidos de agua evaporable para humedades relativas bajas (menores al 80%), muestra diferenciaciones en cuanto a la estructura porosa de los hormigones. Se presenta mayor contenido para N50 respecto al resto, lo que permite inferir una mayor superficie específica de la estructura porosa y compuestos de hidratación de mayor volumen. Asimismo, el nivel de significación de estas diferencias resulta algo disminuido teniendo en cuenta las respectivas relaciones a/mc . Esto puede explicarse teniendo en cuenta los contenidos de agua de mezclado limitados que fueron usados para la elaboración de estos cuatro hormigones.

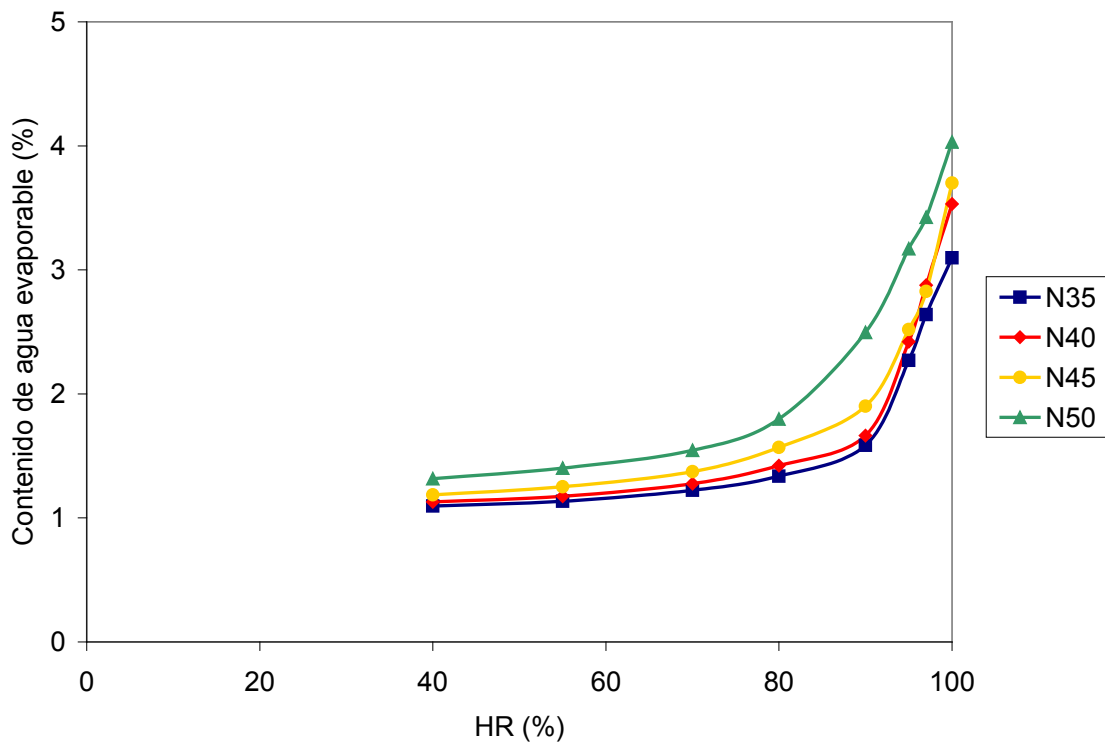


Figura 3.17. Isotermas de adsorción de agua en hormigones Nxx.

En todas las curvas puede verse un incremento relativamente pequeño entre los contenidos de agua evaporable a 90, 95 y 99%, respecto a la saturación en inmersión (último punto de las curvas). Si bien el contenido de agua en condición de saturación en inmersión no corresponde a mecanismos de adsorción, es valioso notar a estos pequeños aumentos respecto a condiciones que sí se corresponden con las curvas de adsorción como indicativo de la baja porosidad capilar que presentaban estos hormigones. Esto es consecuente con las velocidades de absorción capilar presentadas en la Figura 3.4.

En la Figura 3.18 se presentan los resultados de las resistividades evaluadas para estados en equilibrio con atmósferas con distintas humedades relativas. La gráfica se presenta en escala semilogarítmica para su mejor apreciación. La mayor diferenciación relativa entre las muestras se presenta para humedades relativas superiores al 80%. Para valores menores de humedad relativa, los valores de corriente resultan pequeños y debe tenerse en cuenta que el error relativo de lectura aumenta. Los resultados presentados muestran resistividades muy similares para humedad relativa del 40% para las cuatro series Nxx. La conductividad se reduce drásticamente para valores cercanos al 40% de humedad relativa, ya que el agua evaporable corresponde a moléculas adsorbidas, y no existe prácticamente condensación intersticial [Hunkeler 1996], con lo que la continuidad de la fase conductiva se ve casi totalmente eliminada. Las conductividades para humedad relativa del 40% resultan muy bajas en relación a la precisión con que se midieron las corrientes conducidas (0,1mA).

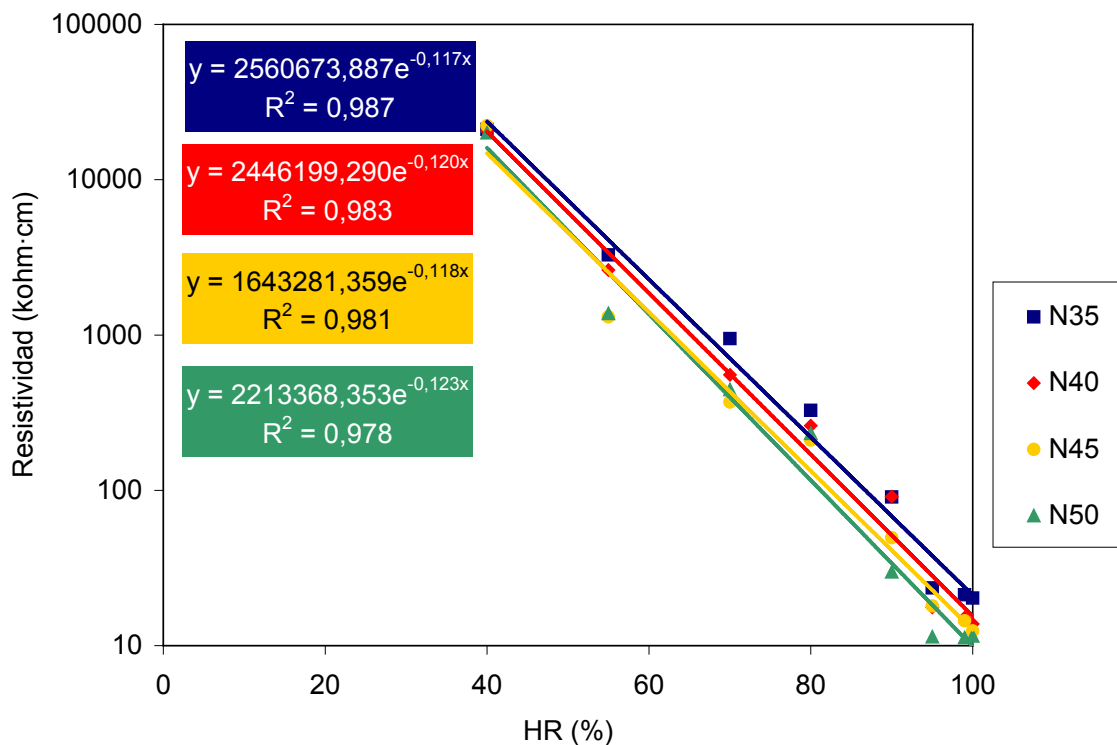


Figura 3.18. Relación entre resistividad y humedades relativas para hormigones Nxx.

La diferenciación mostrada por el cambio de peso no se manifestó en los cambios de resistividad con la misma sensibilidad para las humedades relativas menores a 80%. Sin embargo, la medición de resistividad presenta una buena correlación con el contenido de agua evaporable, como se muestra en la Figura 3.19. Para las diferentes relaciones a/mc se presentan relaciones con cambios leves. Los hormigones N35, N40 y N45 se muestran muy similares, mientras el N50 presenta mayores discrepancias. En la Figura 3.19 se presentan las relaciones de acuerdo a la ley de Archie [Whittington *et al.* 1981], que establece la proporcionalidad entre la resistividad del hormigón y una potencia del contenido de agua evaporable. Los coeficientes de correlación con esta ley son altos en las cuatro series evaluadas.

En la Figura 3.20 se presenta la correlación entre las determinaciones sobre los hormigones Nxx presentadas en el inciso 3.1.3, en estado saturado, y las determinaciones en estado insaturado de acuerdo a la metodología diseñada y presentada en el inciso 2.2.4. Resulta notable la coincidencia en la tendencia, aunque la curva de regresión requiere ser recalculada, debido principalmente a la falta de ajuste de los datos de la Figura 3.19 a la Ley de Archie. En la Figura 3.20 se presenta una curva de correlación descartando los valores de resistividad mayor a 1000kohm·cm, con el fin de limitar los errores inherentes a las muy bajas conductividades de las que resultan los mismos. Esto se relaciona con el cambio de escala que requiere el equipo de ensayo, pues los 350kohm·cm corresponden a un cambio de rango de medida del aparato.

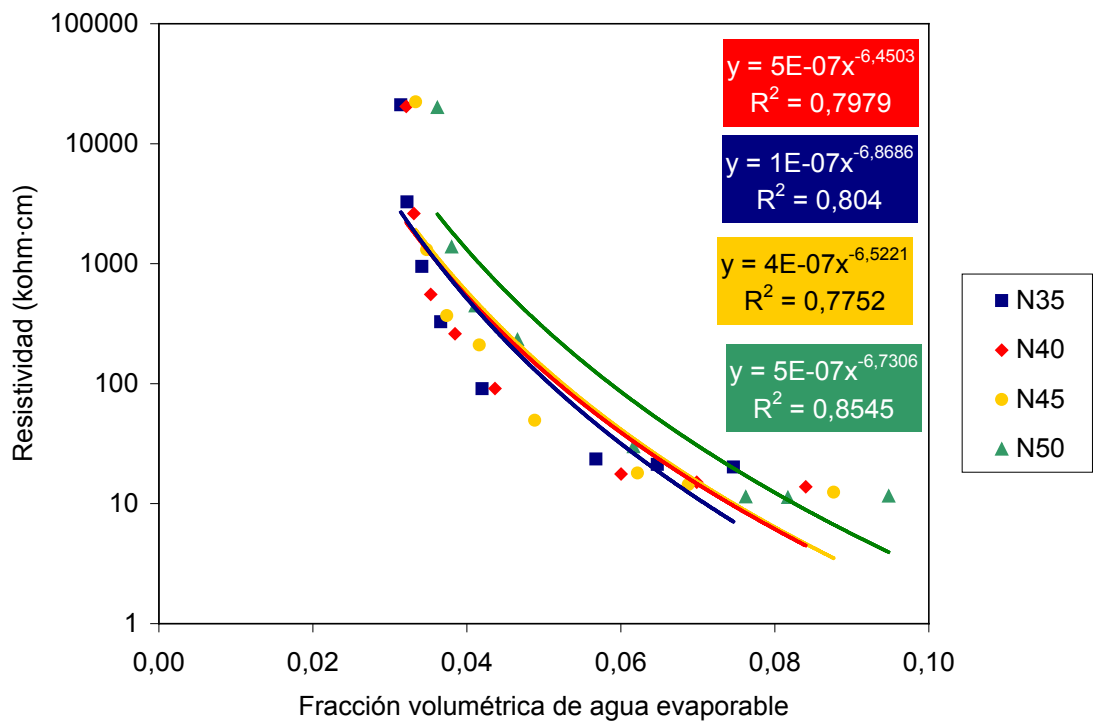


Figura 3.19. Relación entre resistividad y los contenidos de agua evaporable para hormigones Nxx.

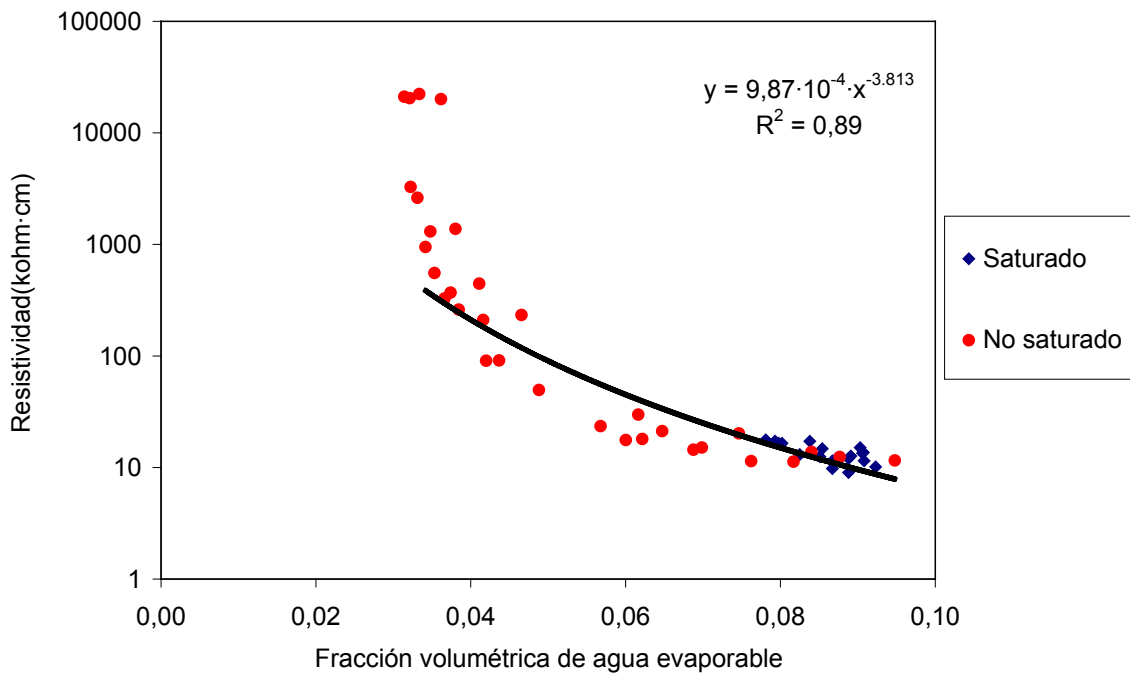


Figura 3.20. Resistividades de acuerdo a método estándar en hormigones Nxx saturados y resistividades medidas en rodajas en hormigones Nxx no saturados, en función de la fracción volumétrica de agua evaporable.

3.1.6. Difusión de vapor de agua

En las Figuras 3.21 y 3.22 se muestran los resultados de difusión de vapor de agua para humedad relativa interna de 11% (NaLi), a través de los hormigones Nxx y E40, EF40 y F40, respectivamente. En las Figuras 3.23 y 3.24 se muestran los resultados respectivos para humedad relativa interna de 75% (NaCl). Los incrementos de peso (masa de vapor difundida al interior de la copa) muestran una evolución lineal con el transcurso del tiempo a partir de las 100h de ensayo. Los datos iniciales corresponden al régimen transitorio de difusión, tiempo requerido para que evolucione la humedad en el interior de la muestra hasta que el perfil de humedad sea el correspondiente a régimen estacionario. A partir de este punto, la cantidad de masa de vapor de agua que ingresa por la cara superior de la muestra es la misma que la cantidad de masa que egresa por la cara inferior al interior de la copa. Es evidente que el régimen no estacionario presenta un período más prolongado cuando la humedad interna es más cercana a la externa. Esto es debido a que el gradiente de concentraciones de vapor es menor.

Los valores se presentan en relación a la relación a/mc de cada hormigón. La adición de escoria presenta un efecto beneficioso, reduciendo la difusividad de agua. Debe mencionarse que la presunción de que el transporte es meramente un proceso difusivo resulta una simplificación, ya que no se está considerando la condensación intersticial en los poros del hormigón. Esta consideración demanda un análisis mucho más profundo que el que se desea en este trabajo, ya que implica tener en cuenta la presión de vapor en los poros, y su distribución. A pesar de ello, el balance de masa hace que en estado estacionario la velocidad de transporte esté gobernada por la máxima velocidad de difusión de humedad, con lo cual, si bien pueden surgir incertezas respecto al régimen no estacionario, no resulta de igual manera los resultados que se presentan de régimen estacionario.

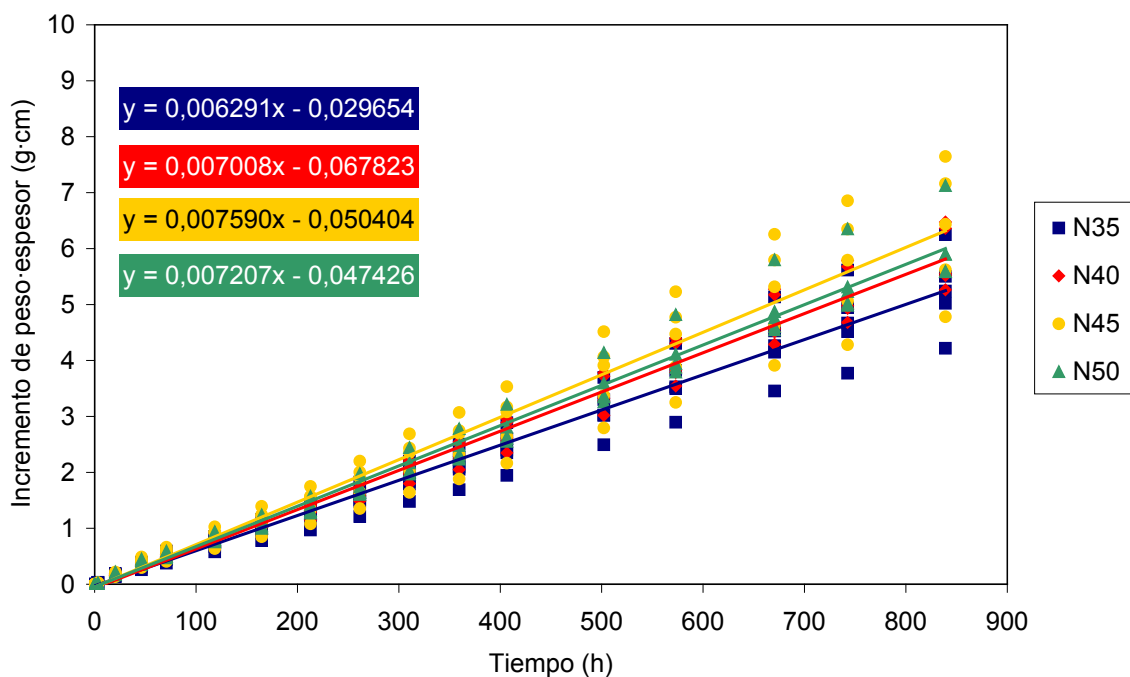


Figura 3.21. Difusión de vapor de agua en hormigones Nxx, HR interna = 11%.

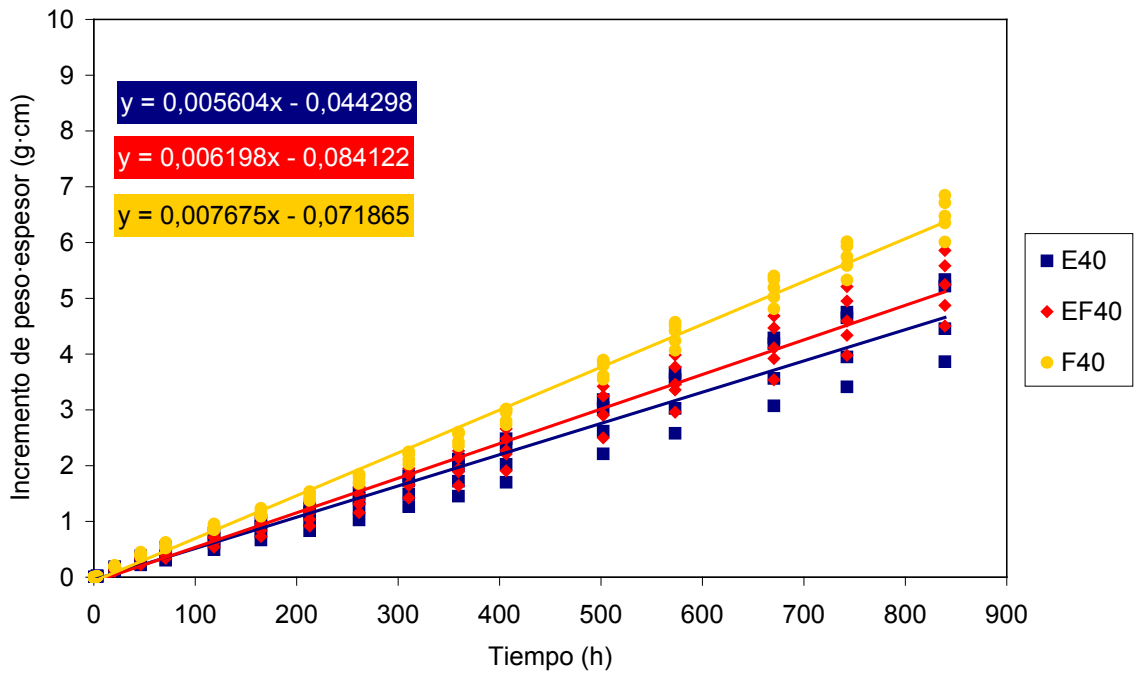


Figura 3.22. Difusión de vapor de agua en hormigones E40, EF40 y F40, HR interna = 11%.

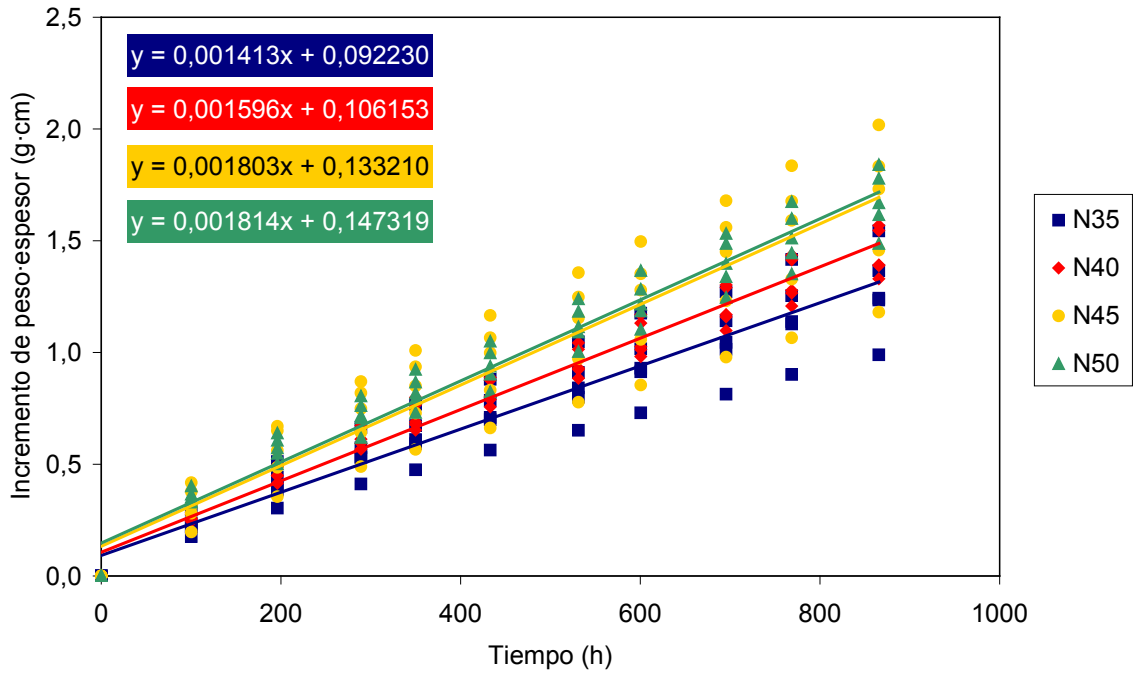


Figura 3.23. Difusión de vapor de agua en hormigones Nxx, HR interna = 75%.

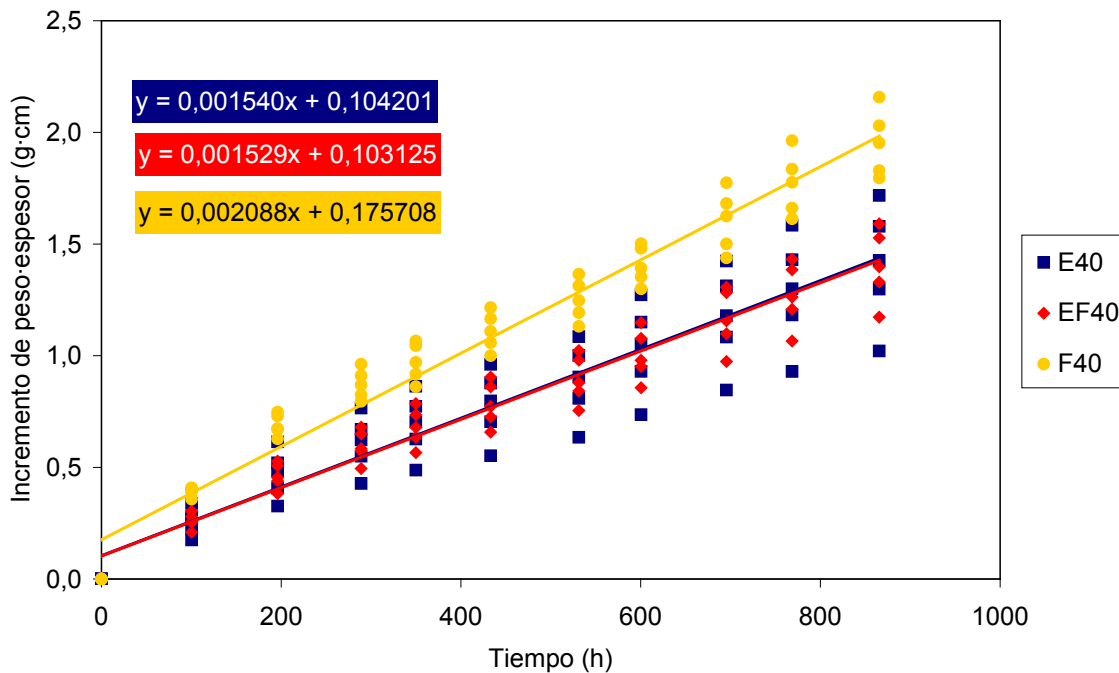


Figura 3.24. Difusión de vapor de agua en hormigones E40, EF40 y F40, HR interna = 75%.

3.2. Migración de cloruro

3.2.1. Método CTH

En la Figura 3.25 se presentan los coeficientes de migración de cloruro según el método CTH, obtenidos para los hormigones Nxx, E40, EF40, F40, C41, C61, N41 y N61. Puede verse un incremento natural de los resultados de migración con el aumento de la relación a/mc . Es notable el margen relativamente estrecho de valores obtenidos, teniendo en cuenta la variación en la porosidad entre el hormigón N35 y el N50. Serían esperables mayores diferencias entre las relaciones $a/mc=0,35$ y $0,50$. Esta escasa variación también se presentó en la velocidad de succión capilar y puede notarse sucesivamente en las otras propiedades de transporte evaluadas presentadas más adelante, mostrando una incidencia disminuida de la relación a/mc . Como se mencionó anteriormente, esto puede relacionarse con los bajos contenidos de agua de mezclado, y puede considerarse un indicio de que el uso de aditivos químicos reductores de agua de mezclado en los hormigones de uso actual puede requerir considerar el contenido unitario de agua como un nuevo factor definitorio de la durabilidad del hormigón.

La disminución del coeficiente de migración D_{CTH} es altamente significativa con la incorporación de escoria, como puede verse en las series EF40 y E40, al compararlas con las demás series de relación $a/mc=0,40$ (N40, F40 y C41). Ya que el método evalúa el contenido de cloruro libre (sólo el cloruro en solución origina los precipitados de AgCl que

marcan el frente blanquecino de penetración de cloruro), una de las causas de esta diferenciación podría ser la mayor capacidad de retención de cloruro conseguida por el alto contenido de fases alumino-ferrito aportadas por la escoria. Como ya fue mencionado, esta retención tiene el doble efecto de disminuir tanto la velocidad de transporte (al disminuir el gradiente de concentración) como el contenido de cloruro libre (que es el responsable del ataque a la capa pasiva y el picado). Sin embargo, la capacidad de retención de cloruro en ensayos de migración de corta duración ha sido comprobada con una extensión limitada [Castellote *et al.* 1999], con lo cual, gran parte de esta disminución debe ser atribuida a la menor conductividad del hormigón cuando contiene escoria (ver Figura 3.9). De esta forma, debe ser mencionado que la diferenciación fenomenológica del transporte de cloruro por migración respecto a la difusión de cloruro muestra relevancia práctica que, en principio, impediría una extrapolación directa, y que debe atender al tipo de ligante utilizado.

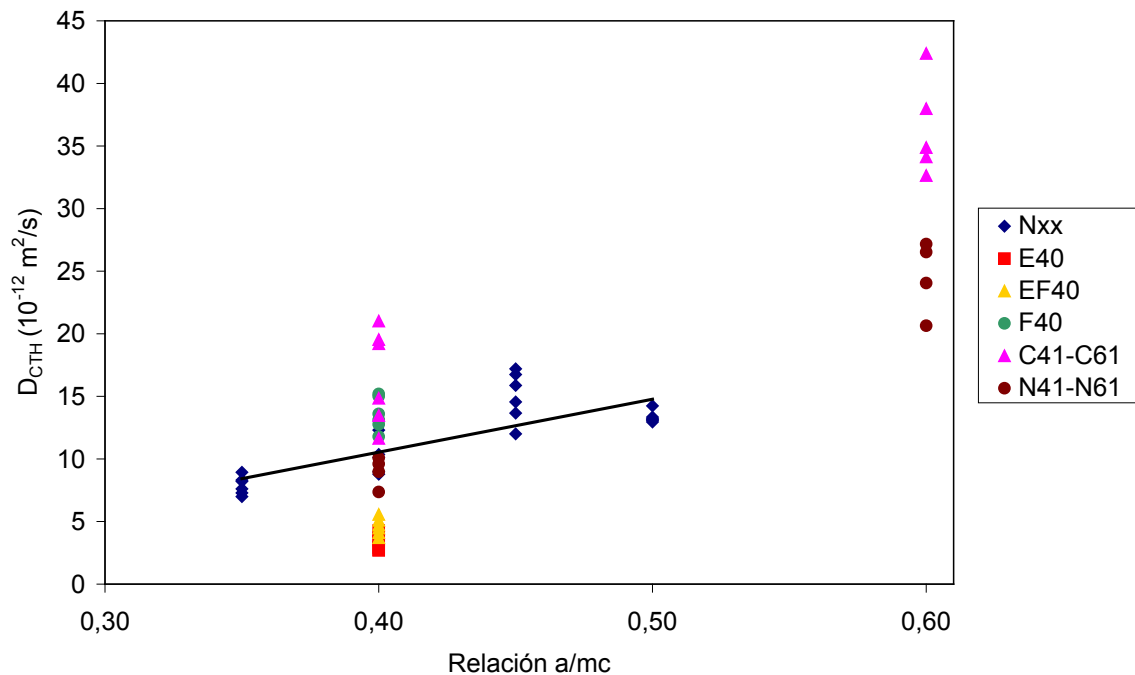


Figura 3.25. Coeficientes D_{CTH} en hormigones Nxx, E40, EF40, F40, C41, C61, N41 y N61.

Lo anterior se aprecia mejor en la Figura 3.26, donde se muestra la relación obtenida entre conductividad y el coeficiente D_{CTH} . Los valores de conductividad son los recíprocos de los valores en la Figura 3.9. Debe hacerse la observación de que la resistividad fue determinada mediante aplicación de corriente alterna, mientras que el ensayo CTH utiliza corriente continua. Es notable la marcada relación lineal entre los dos parámetros. En el caso de los hormigones con escoria (series EF40 y E40), tanto los valores de conductividad como de migración de cloruro son menores respecto a la serie N40. Lo primero surge por la acción puzolánica de la adición, que reduce la conectividad y la carga iónica de la solución de poro. Lo segundo podría ser debido a la capacidad de retención de clo-

ruro aportada principalmente por la incorporación de escoria, que favorece la formación de mayores cantidades de sales de Friedel [Luo *et al.* 2003]. Sin embargo, la acción neta de la escoria origina que en la Figura 3.26 los puntos para las series E40 y EF40 se encuentren alineados con los de la serie Nxx (con CPN solamente) y F40, con lo cual, puede afirmarse que la caída en el coeficiente D_{CTH} en los hormigones con escoria responde a la disminución de la conductividad y no refleja suficientemente a la capacidad de retención de cloruro adicional que puedan mostrar estos hormigones.

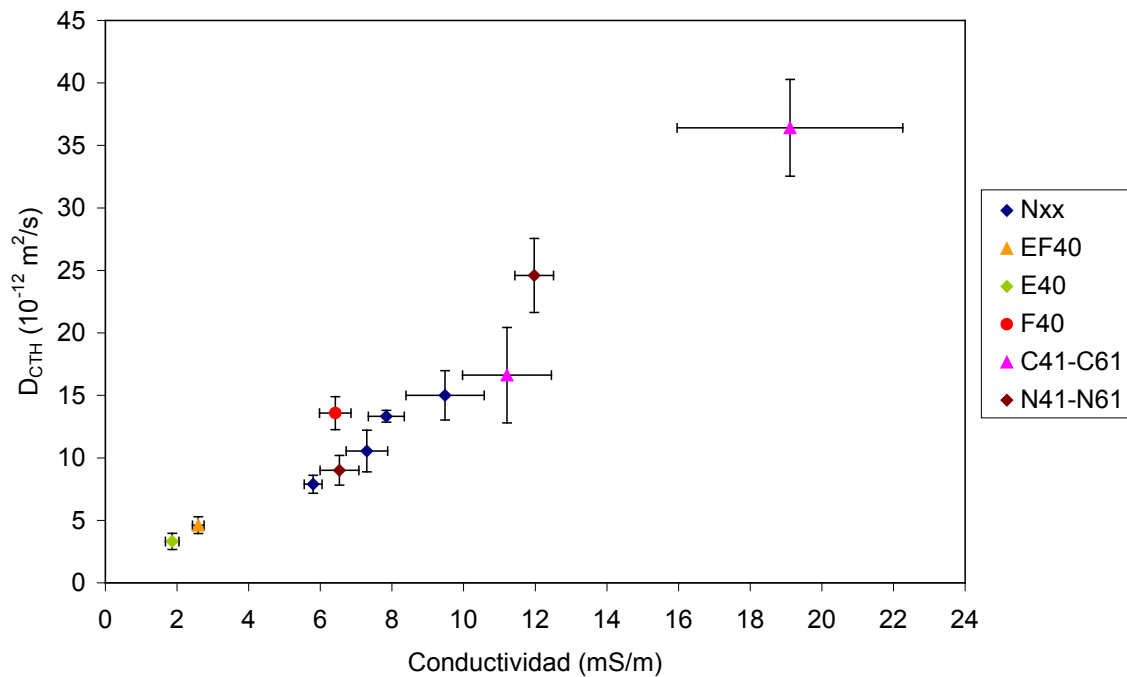


Figura 3.26. Relación entre la conductividad y el coeficiente D_{CTH} .

Estos resultados desalientan respecto a la aplicación práctica del método CTH, en cuanto sus resultados se presentan con proporcionalidad suficiente a la conductividad del hormigón, como para desestimar su implementación y, en cambio, eventualmente estimar el valor para D_{CTH} a partir de la resistividad del hormigón, parámetro de mucha más sencilla determinación. Por otro lado, a partir de esto parece factible determinar indirectamente la conductividad de la solución de poro de los distintos hormigones. Además, debe atenderse especialmente el caso de hormigones con escoria, ya que ni la conductividad ni el método CTH reflejan la capacidad adicional de retención de cloruro.

3.2.2. Método Integral

Los resultados de penetración de cloruro por migración en el método integral para los hormigones Nxx se presentan en la Figura 3.27. Se realizaron ensayos de una serie saturando las probetas al vacío y manteniéndolas impermeabilizadas durante todo el en-

sayo (estado saturado), y otra serie saturando las probetas en inmersión y permitiendo un secado natural durante el período de ensayo. Es interesante resaltar que para el hormigón ensayado en estado parcialmente saturado la influencia de la relación a/mc es leve (no se debe perder de vista que los hormigones analizados fueron elaborados todos con bajo contenido de agua de mezclado y por lo tanto bajas capacidades de exudación).

Asimismo, se presenta una relación directa con el método CTH, como puede verse en la Figura 3.28 (cada punto está indicado con su respectiva relación a/mc). Si bien ambos están basados en el mismo principio de migración, los potenciales eléctricos aplicados son diferentes (mayores en el método CTH). A pesar de esto, los resultados son proporcionales, con D_{INTE} siendo aproximadamente un 150% del valor de D_{CTH} , de acuerdo a la línea de regresión para el caso en que el hormigón es saturado en vacío para el ensayo integral, y un 70% del valor de D_{CTH} para el caso del hormigón ensayado por el método integral en estado parcialmente saturado.

Por otra parte, el ensayo CTH evalúa una pieza de hormigón que constituye una porción del núcleo de la probeta de hormigón (eliminando cualquier efecto pared), mientras que el método integral evalúa directamente el hormigón de recubrimiento. Por lo tanto, estas diferencias no pueden ser atribuidas sólo a la metodología de cada uno, sino además a diferencias de las muestras evaluadas. Además de esto, la diferencia en los potenciales aplicados implica una diferenciación apreciable en el perfil de ingreso de cloruro [Baroghel-Bouny *et al.* 2007]. Cuanto menor es el potencial eléctrico utilizado, mayor es el tiempo requerido de ensayo y mayor es la influencia relativa del término difusivo en la velocidad de ingreso de cloruro. Esto origina perfiles de ingreso más suaves, lo que puede tornar algo difuso el frente de penetración. Cuando se utilizan voltajes altos ($U > 30V$), el perfil de ingreso presenta una meseta inicial, con un descenso más abrupto.

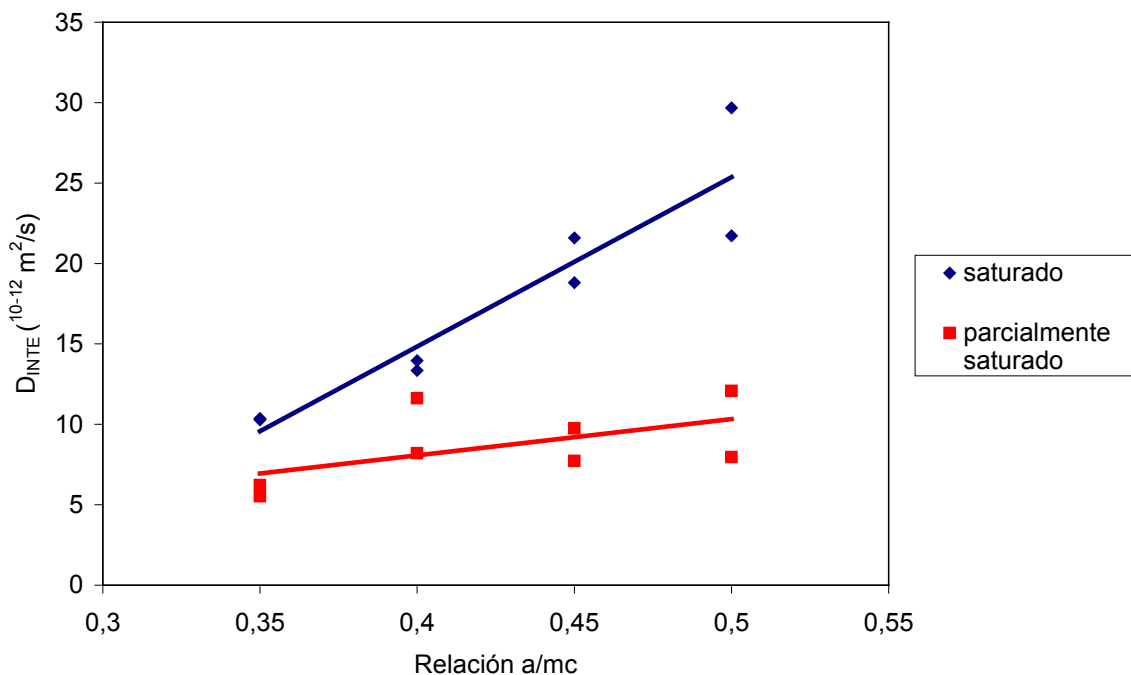


Figura 3.27. Relación entre el coeficiente D_{INTE} y la relación a/mc .

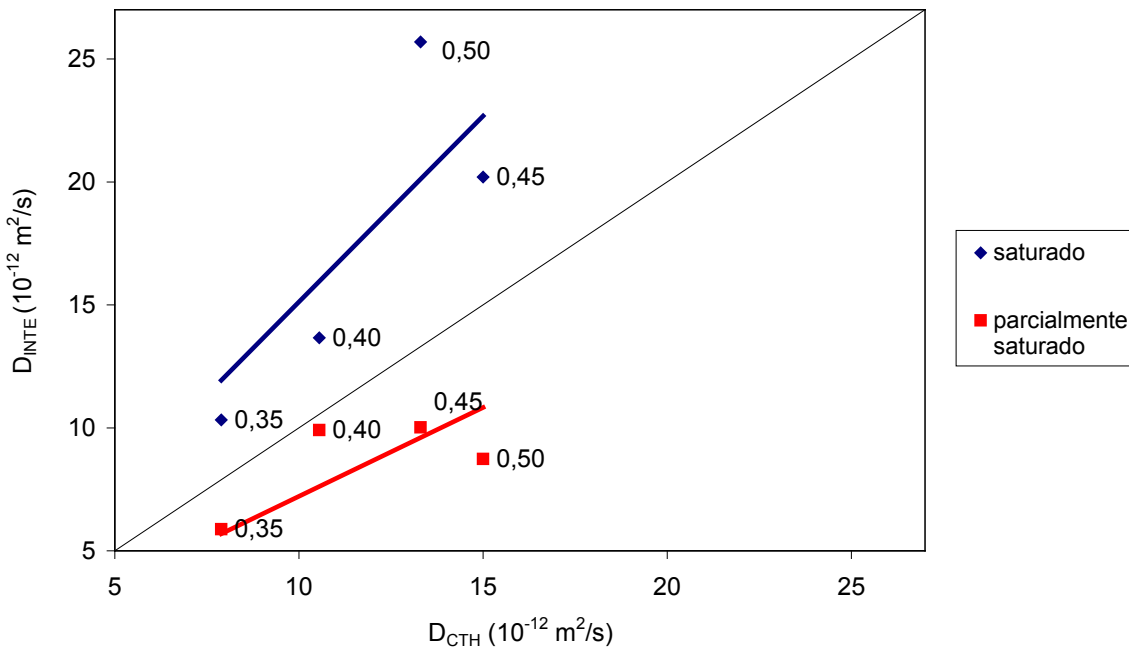


Figura 3.28. Relación entre coeficientes D_{INTE} y D_{CTH} .

3.2.3. Método ASTM C1202

En la Figura 3.29 se muestran los resultados del método ASTM C 1202, en función de la relación a/mc . Si bien la carga transportada se relaciona directamente con el volumen de poro en el hormigón (que al estar en estado saturado se encuentra totalmente ocupado por solución), la química de la solución de poro puede verse influida en gran medida con el uso de adiciones minerales activas. La mayor diferenciación del conjunto se presenta en las series F40 y C41-C61. En la Figura 3.8 se presentó un incremento de la absorción de agua 24h en la serie F40, respecto a la serie N40, con valores comparables a las series N45 y N50. Sin embargo, el incremento de absorción es bastante mayor para las series EF40 y E40. Pero estas diferencias no se manifiestan en lo que es carga transportada en el método ASTM C1202, sino que al contrario, las series con escoria (EF40 y E40) presentan menores cargas mientras que la serie con *filler* calcáreo (F40) muestra cargas notablemente aumentadas. Esto es claro reflejo de una diferente composición de la solución de poro, que origina mayor transporte de carga en el hormigón con *filler* calcáreo (como puede verse también comparando las series EF40 con E40).

La variación de la carga transportada con la relación a/mc está sumamente equiparada a la mostrada por la Figura 3.25. Ambos métodos están basados en la aplicación de un gradiente de potencial eléctrico para producir el transporte de cloruro en el hormigón saturado. La principal diferencia surge en el método de cuantificación de la velocidad de transporte de cloruro en el hormigón, mientras el ASTM C1202 utiliza la carga total que pasa a través de la muestra, el método CTH evalúa la profundidad de penetración del cloruro. En la Figura 3.30 se muestra la relación entre la carga transportada y el coeficiente de migración D_{CTH} . Puede notarse la clara relación lineal mencionada anteriormente en la serie Nxx. Las series con escoria (E40 y EF40) muestran descensos tanto en su conductivi-

dad (por la acción puzolánica de la escoria, véanse Figuras 3.9 y 3.11), como en la velocidad de transporte de cloruro (por la mayor capacidad de retención de cloruro), por lo que ambas disminuciones ubican a estas series en sectores de menores propiedades de transporte, en forma más o menos alineadas con la serie Nxx. La serie F40 se separa de la tendencia marcada por el resto. La causa de ello puede ser la modificación de la composición de la solución de poro, la menor capacidad de retención de cloruro, o bien una suma de ambas.

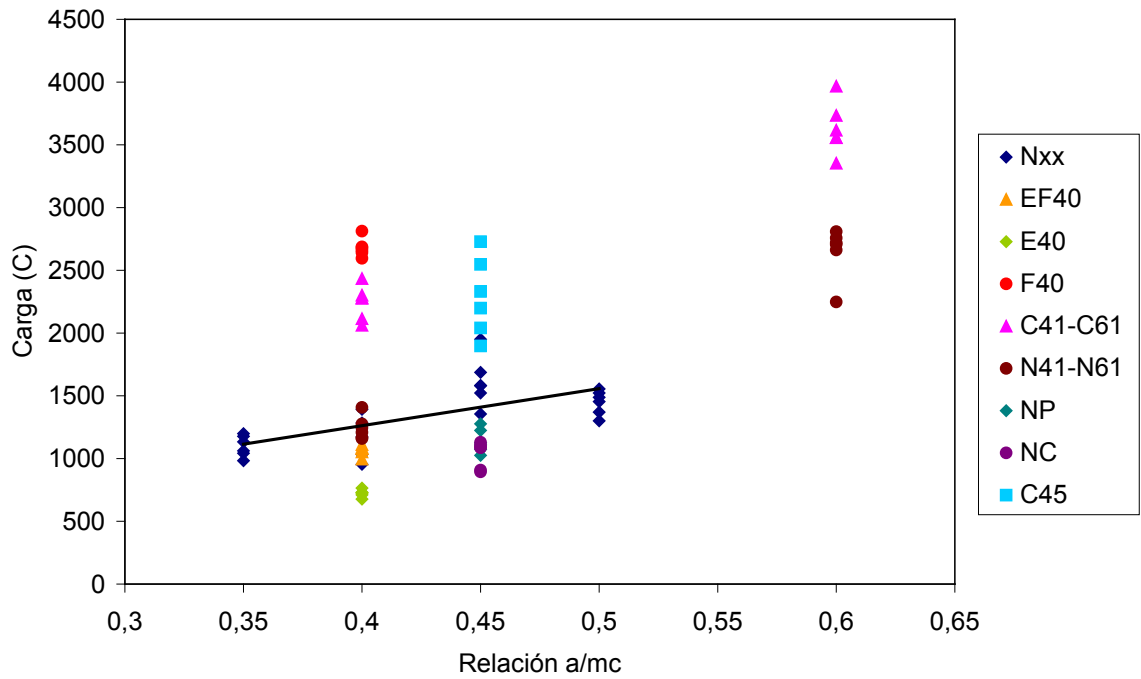


Figura 3.29. Resultados ensayo ASTM C1202.

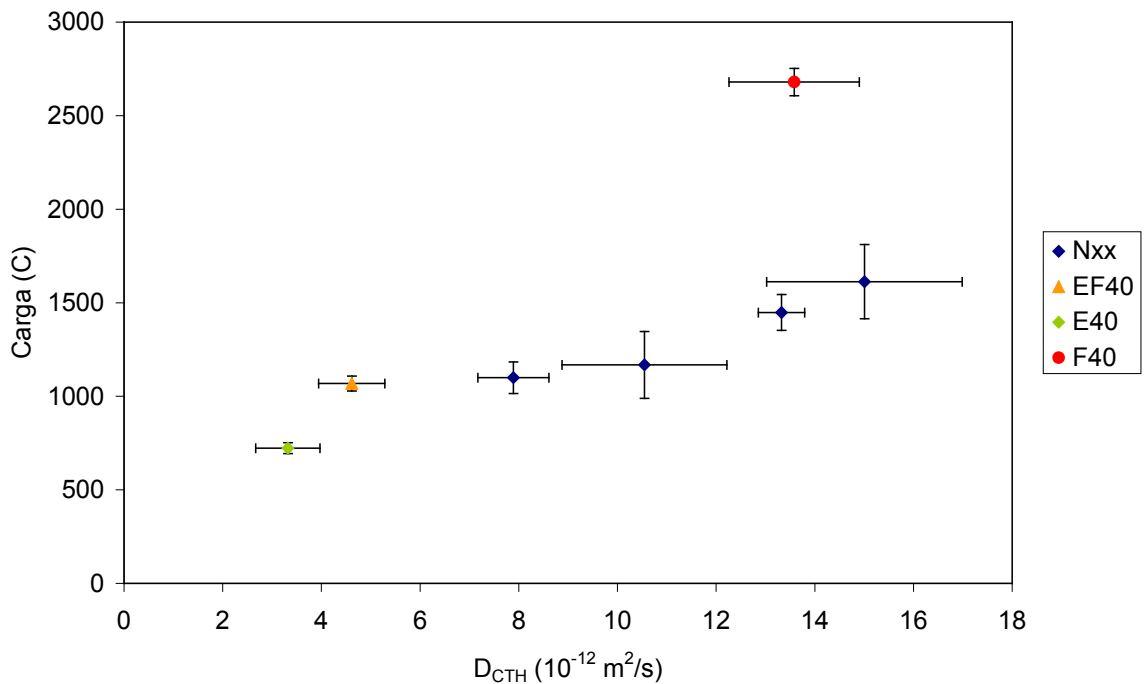


Figura 3.30. Relación entre coeficientes D_{CTH} y carga Q_e de ASTM C1202.

De la discusión mencionada puede inferirse que los métodos que utilizan la resistividad u otras propiedades eléctricas permiten definir en gran medida a las propiedades porosas del hormigón, y puesto que estas están relacionadas con la velocidad de transporte de cloruro, se relacionan indirectamente con ella. Una muestra más de esto resulta cuando se observa la Figura 3.31, donde se presenta la relación entre resistividades y cargas en el ensayo ASTM C 1202. Sin embargo, esto no considera la influencia de la capacidad de retención de cloruro, que resulta ampliamente influida por el uso de adiciones minerales como la escoria de alto horno y el filler calcáreo. Precisamente, estas son algunas de las objeciones para la aplicabilidad del método ASTM C1202.

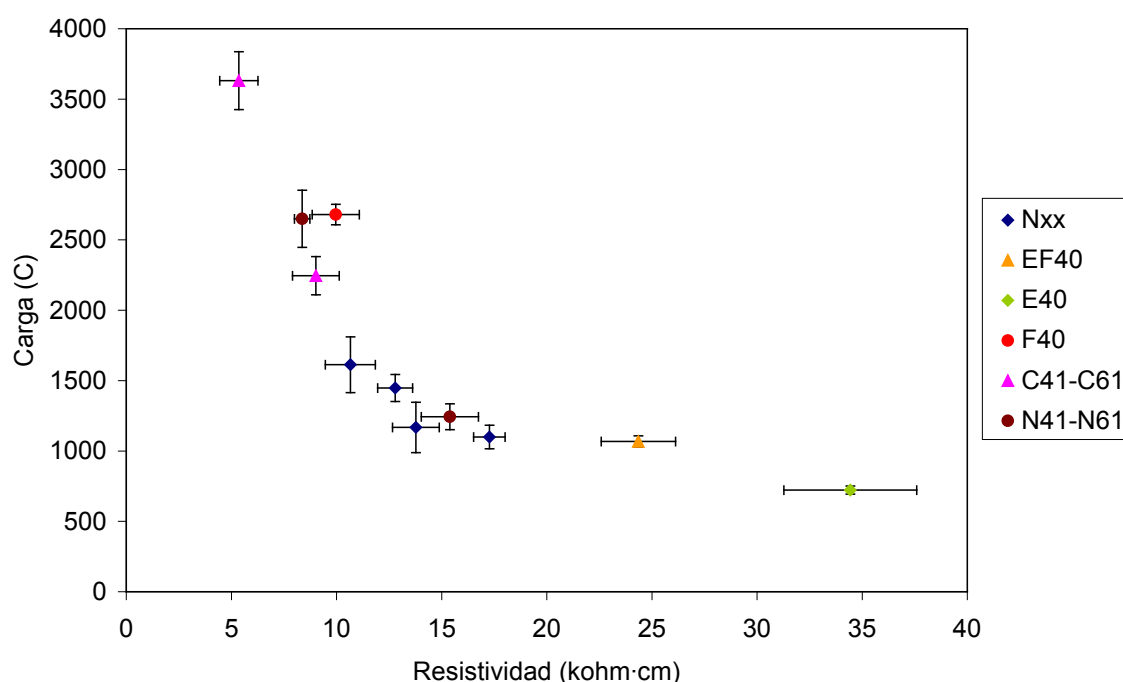


Figura 3.31. Relación entre resistividad y carga Q_e de ASTM C1202.

De la Figura 3.31 surge claramente la relación entre la carga Q_e y la resistividad del hormigón. Mostrando que el ensayo ASTM C1202 resulta un reflejo de la conductividad del hormigón. Por lo tanto, su evaluación no ofrece mayores ventajas a las de la evaluación de la conductividad en estado saturado (usando corriente alterna). Esta falta de valor agregado implica que el ensayo, que demanda 6 horas, resulte demasiado laborioso y costoso para la información que brinda, ya que es equivalente a la proporcionada con la medida de la resistividad, que demanda menos de 5 minutos.

Es notorio que el efecto que las adiciones minerales activas presentan sobre la conductividad del hormigón, también se manifiesta sobre la carga transportada en el ensayo ASTM C1202. Esto también es claro indicio de que este método más que un índice de la velocidad de migración de cloruro, es una medida de la conductividad del hormigón.

Sumado a esto, resulta el hecho de que la aplicación de potenciales eléctricos tan altos como 60V implica un notorio aumento de la temperatura que afecta el resultado del ensayo y es complicada su consideración, debido a que varía de acuerdo a la porosidad del hormigón.

3.2.4. Método multirrégimen

En las Figuras 3.32 a 3.35 se presentan las evoluciones en los contenidos de cloruro en la celda de anolito en el ensayo multirrégimen para los hormigones N35, N40, N45 y N50, respectivamente.

Los gráficos muestran evoluciones de la concentración de cloruro en el anolito de acuerdo a lo esperado. Inicialmente, se presentan contenidos muy poco variables del contenido de cloruro (período durmiente), para luego comenzar a incrementarse de forma proporcional con el transcurso del tiempo (estado estacionario de migración).

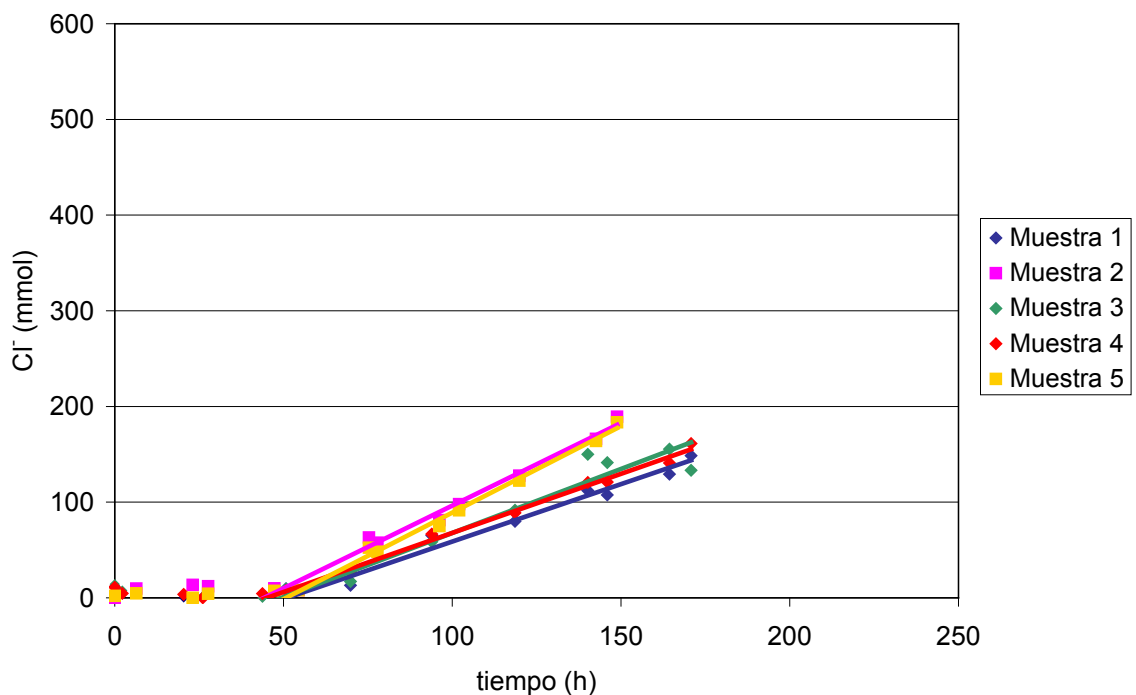


Figura 3.32. Evolución del contenido de cloruro en ensayo multirrégimen, hormigón N35.

Un aspecto significativo que marca diferencias con otros métodos de migración es la duración del ensayo. Al desarrollarse en períodos más prolongados, el ensayo multirrégimen permitiría el desarrollo de la capacidad de retención de cloruro, mientras que esta retención es casi nula en los ensayos de migración anteriores. Esto se manifiesta con seguridad en el parámetro de velocidad que se obtiene por cada método, debido a que la retención de cloruro es un parámetro de atenuación del ingreso. Por otro lado, la capaci-

dad de retención de cloruro en ensayos de migración tampoco puede alcanzar los niveles del proceso de difusión natural. Por lo tanto, cualquier ensayo de migración presentará ciertas diferencias con la velocidad de ingreso por difusión, pero cuanto menor sea el potencial eléctrico aplicado y mayor sea el período de ensayo, menor será esta diferencia.

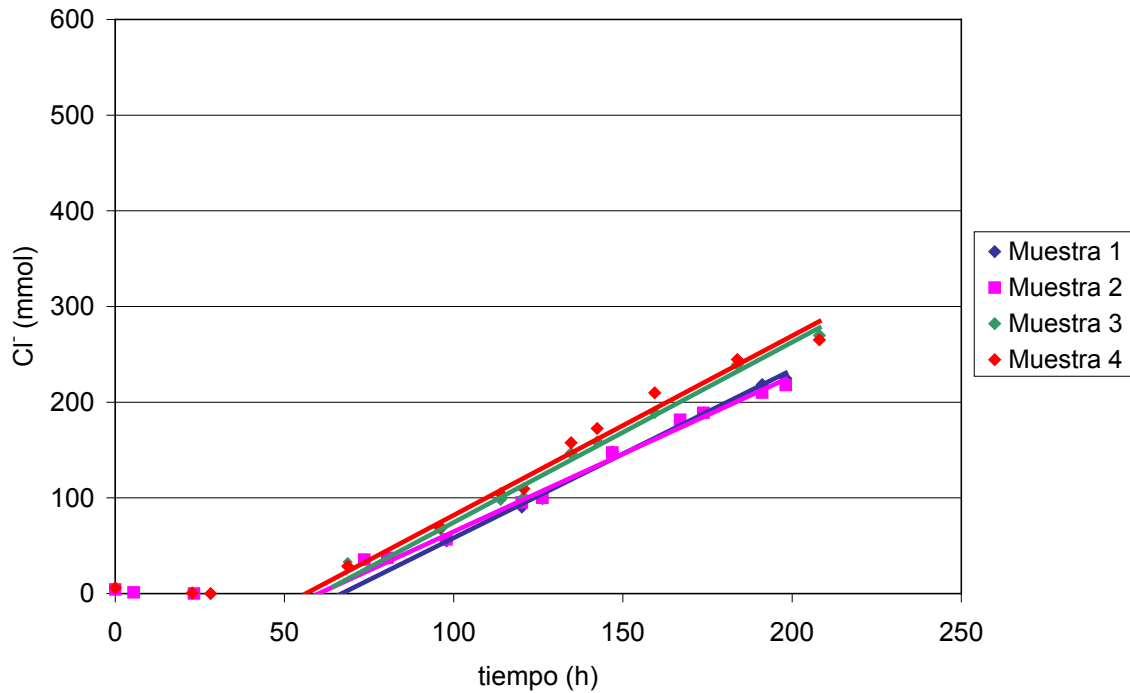


Figura 3.33. Evolución del contenido de cloruro en ensayo multirrégimen, hormigón N40.

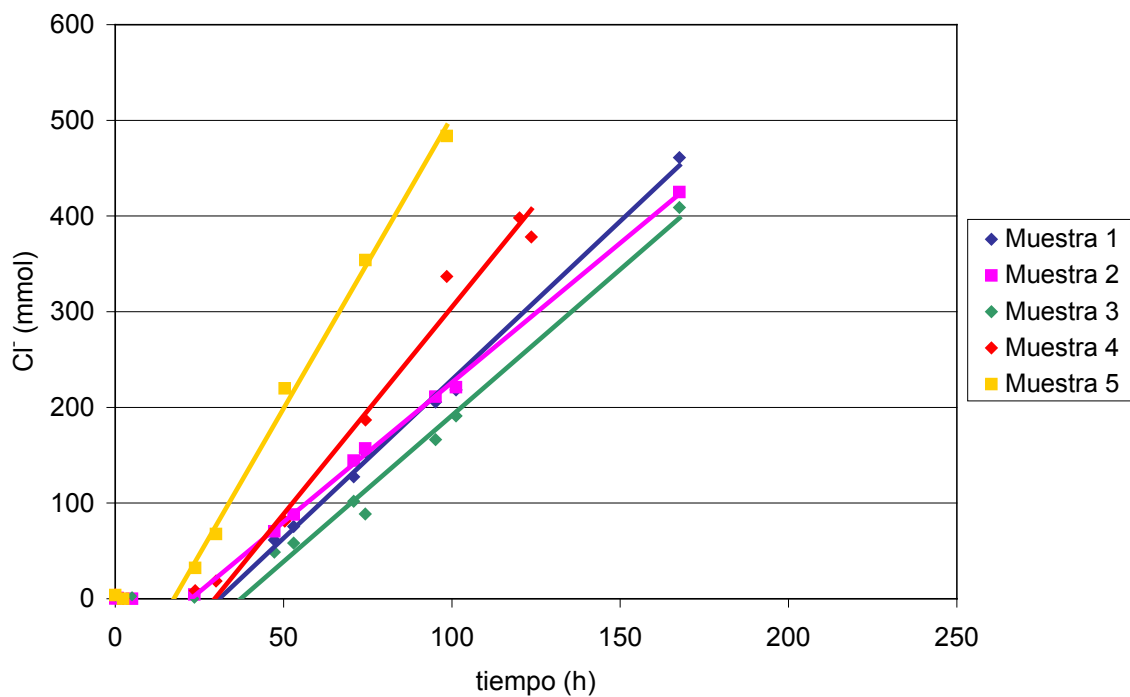


Figura 3.34. Evolución del contenido de cloruro en ensayo multirrégimen, hormigón N45.

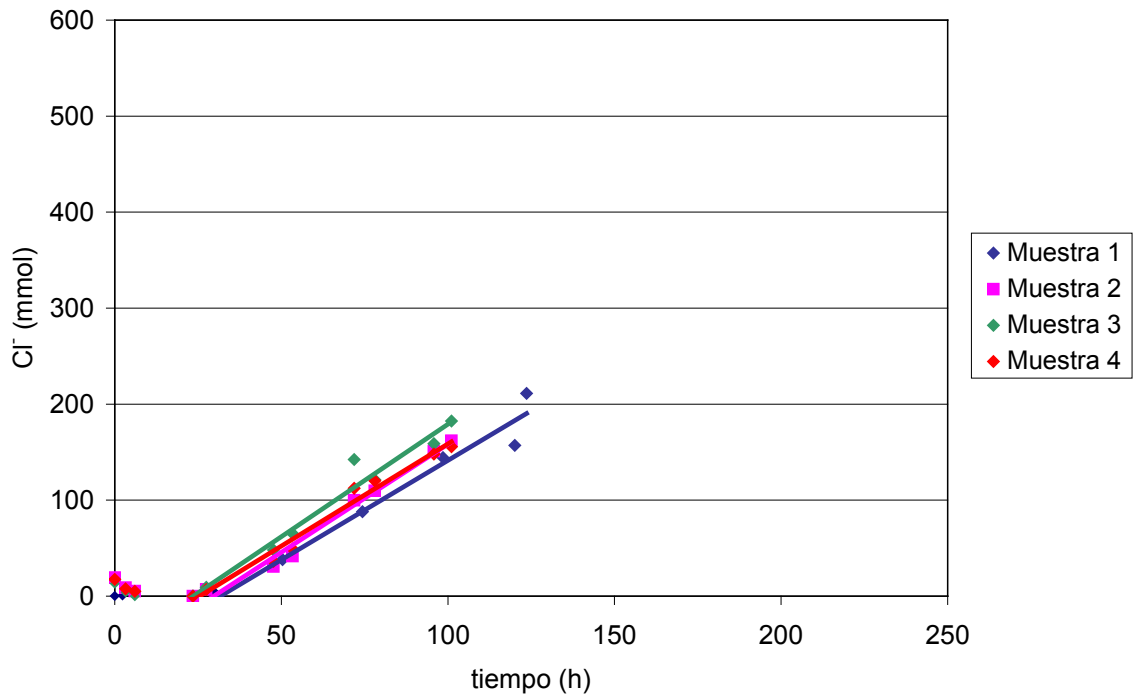


Figura 3.35. Evolución del contenido de cloruro en ensayo multirrégimen, hormigón N50.

Por otra parte, debe decirse que la capacidad de retención de cloruro calculada a partir de la relación entre difusividades en distintos regímenes resulta en un valor discreto. Esto obvia la dependencia de la capacidad de retención de la concentración de cloruro libre, es decir, asume una capacidad de retención constante.

Durante el régimen estacionario de transporte de cloruro se presentó una evolución suficientemente lineal del contenido de cloruro en la celda de llegada. Sin embargo, debe hacerse notar que pequeños cambios en la pendiente de la recta regresionada originan cambios relativamente importantes en el coeficiente D_m .

En las Figuras 3.36 y 3.37 se presentan los coeficientes de migración determinados para las curvas presentadas anteriormente, en régimen estacionario calculado a partir de la Ecuación (2.6), y para régimen no estacionario calculado a partir de la Ecuación (2.8), respectivamente. En la Figura 3.38 se presenta la relación entre estos dos coeficientes.

Si se utiliza una relación análoga a la de la Ecuación (1.18), la relación de proporcionalidad y la porosidad permiten obtener capacidades de retención de cloruro a partir de las determinaciones de migración multirrégimen (Figura 3.39). Sin embargo, estos valores no son directamente extrapolables al hormigón en atmósfera marina, ya que el período de ensayo puede ser insuficiente para permitir el desarrollo total de la capacidad de retención.

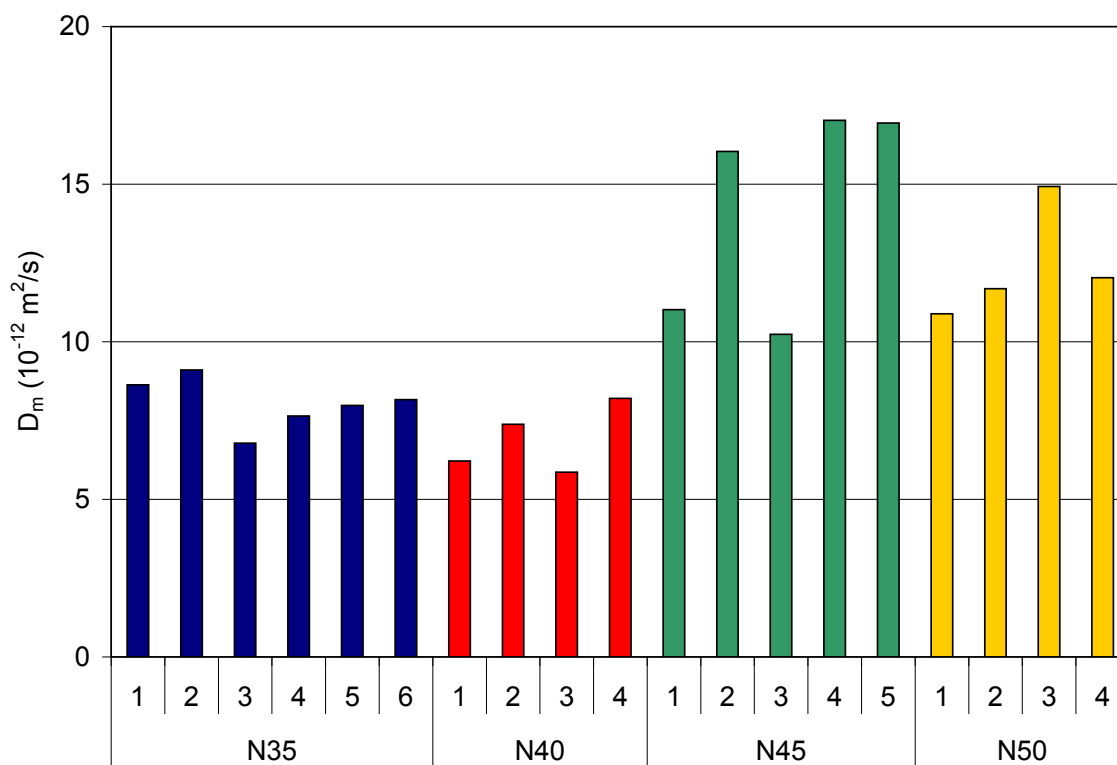


Figura 3.36. Coeficientes de migración no estacionarios en ensayo multirrégimen.

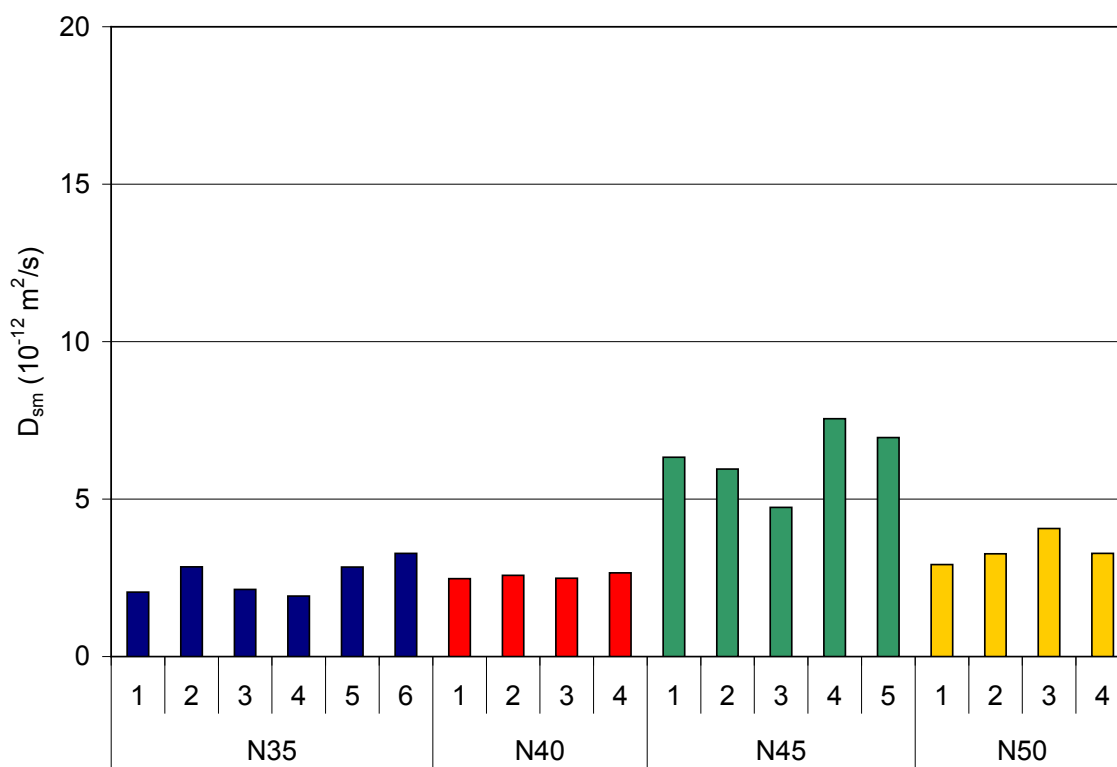


Figura 3.37. Coeficientes de migración en régimen estacionario en ensayo multirrégimen.

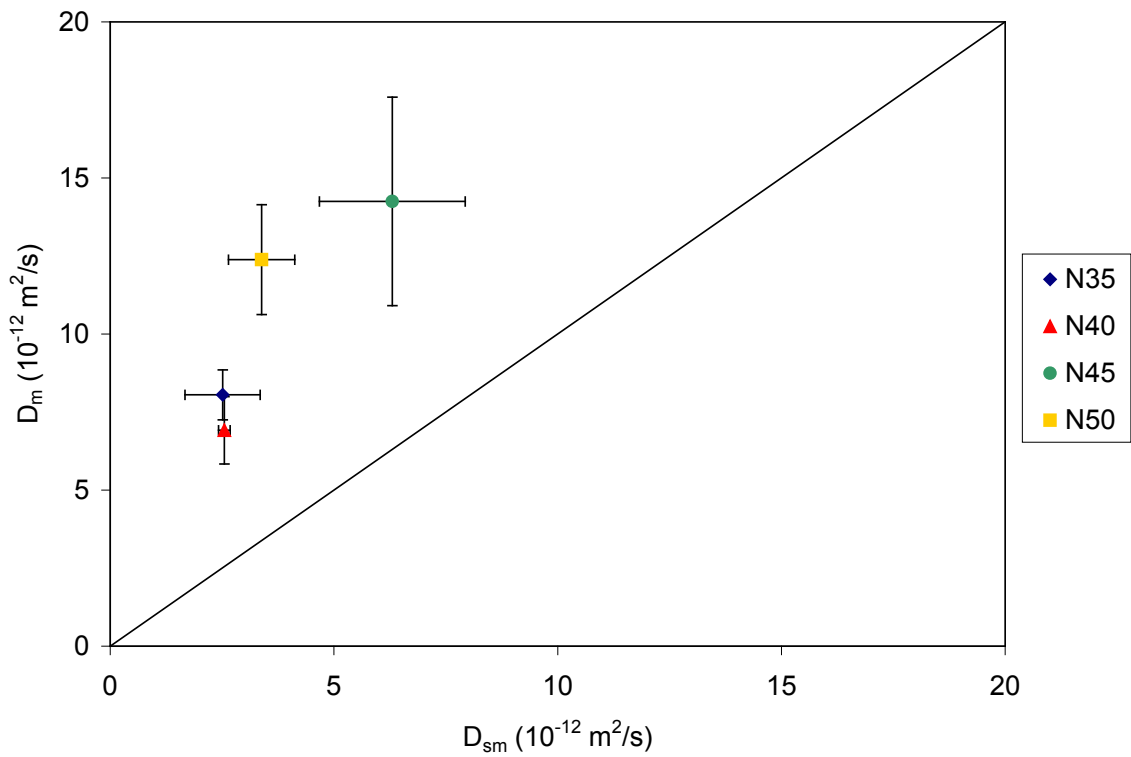


Figura 3.38. Relación entre coeficientes de migración en ensayo multirrégimen, en estado estacionario y estado no estacionario.

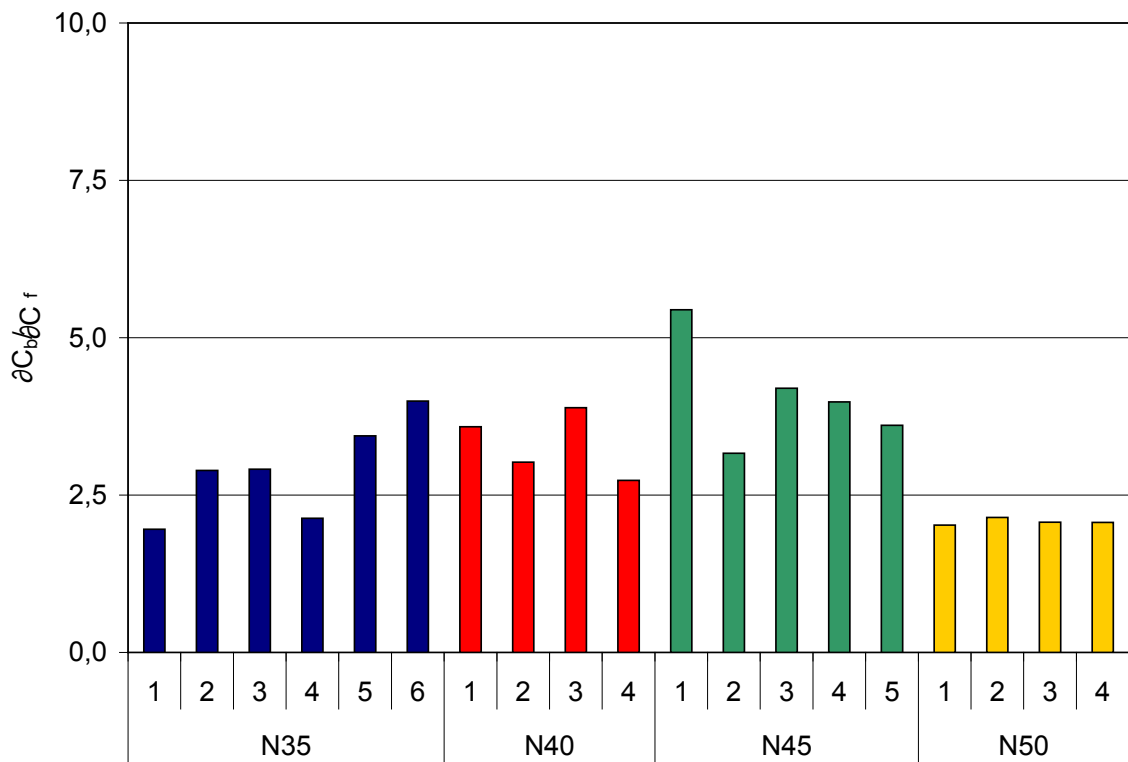


Figura 3.39. Capacidades de retención de cloruro obtenidas a partir del ensayo multirrégimen.

3.3. Ingreso de cloruro en probetas en inmersión

Los perfiles determinados en las probetas en inmersión luego de 6 meses de exposición se muestran en la Figura 3.40; y los determinados luego 12 meses, en la Figura 3.41. Se analizaron luego de la exposición en inmersión en solución NaCl 3%, realizándose un perfil para los hormigones N35, N45 y N50, y tres perfiles para el hormigón N40 para cada período. Se representan los valores de contenidos de cloruro libre y cloruro total. Los contenidos de cloruro están expresados en porcentaje en peso respecto al peso de las muestras de hormigón.

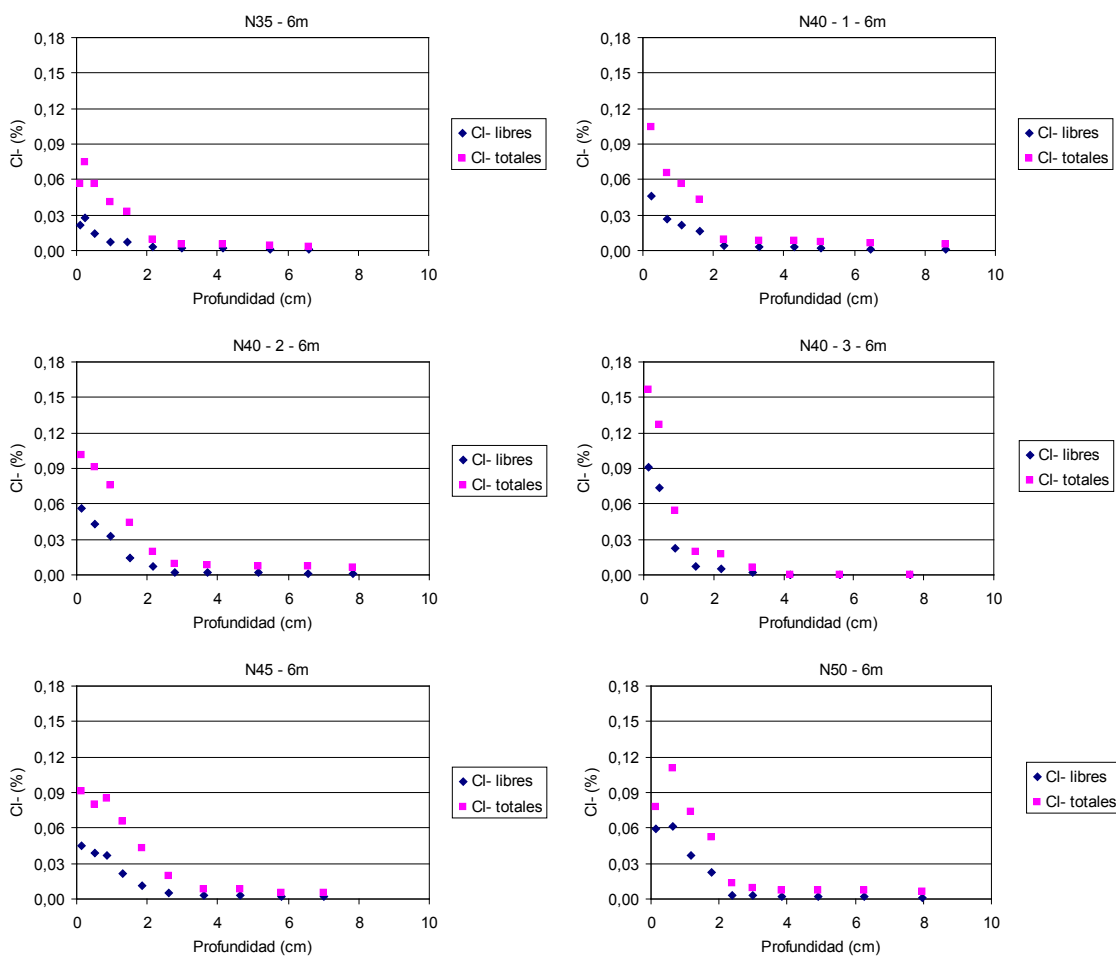


Figura 3.40. Perfiles de ingreso de cloruro en hormigón Nxx en inmersión solución NaCl 3%, 6 meses.

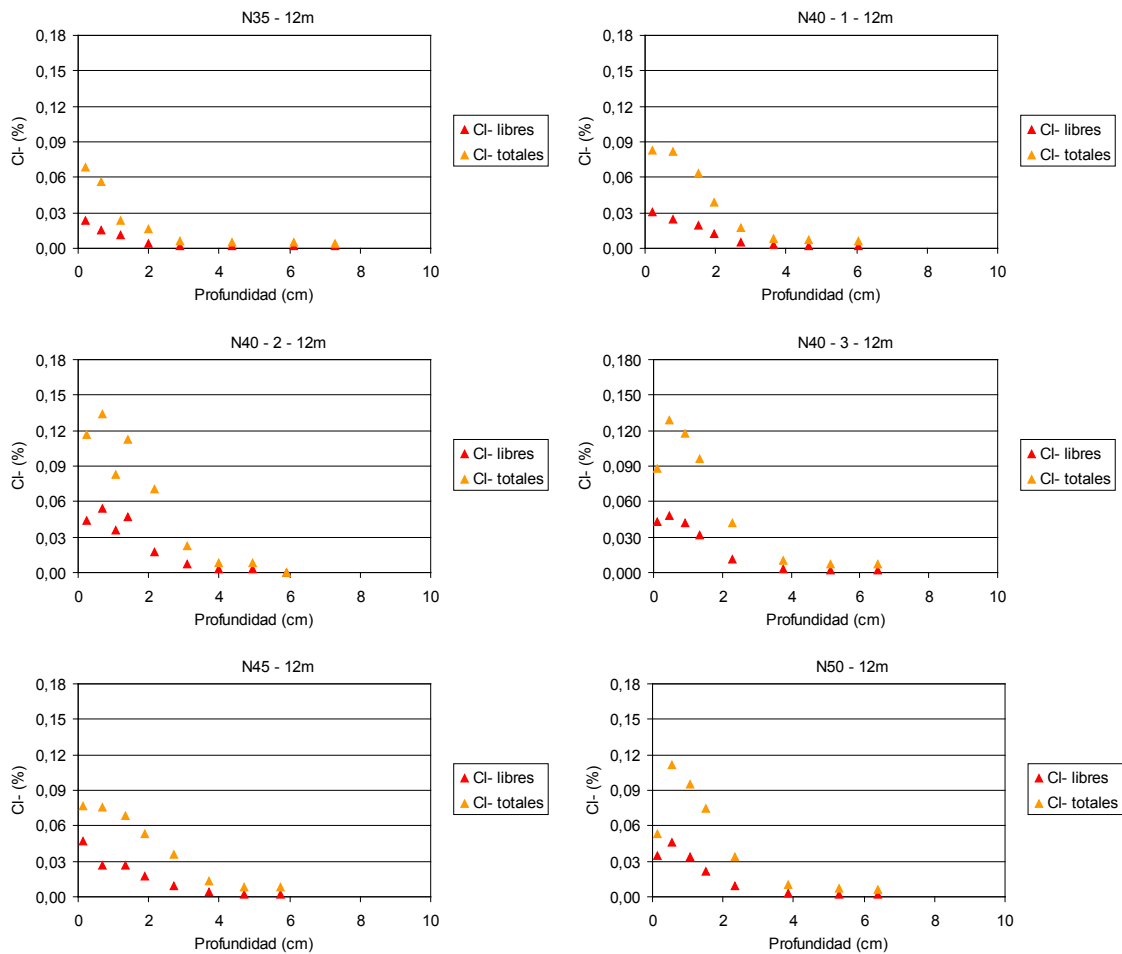


Figura 3.41. Perfiles de ingreso de cloruro en hormigón Nxx en inmersión solución NaCl 3%, 12 meses.

Las velocidades de ingreso pueden calcularse a partir de regresiones de los perfiles de ingresos a soluciones matemáticas de las leyes de transporte como las de Fick o Nernst-Planck. Todos los perfiles presentan al menos 6 determinaciones en la zona con contenidos de cloruro mayor al inicial, lo que permite obtener regresiones estadísticamente fiables. Algunas determinaciones resultaron fuera de lo que es un perfil de ingreso de cloruro estándar de hormigón en inmersión, como es el caso de los perfiles N50-6m, N40-12m 2 y N40-12m 3 (segundo y tercero presentados para N40), y N50-12m. En estos casos, para las regresiones matemáticas a la Ecuación (1.4) para obtener los coeficientes D_{ap} , se descartaron las determinaciones que se apartan de la tendencia de la curva típica de difusión.

En la Figura 3.42 se muestran los valores obtenidos en función de la relación a/mc para probetas en inmersión. Los resultados se presentan conforme a las respectivas relaciones a/mc , a excepción de N45. Como en el caso de anteriores parámetros expuestos, la influencia de la mayor exudación se presenta en forma significativa. De todos modos, el rango de valores obtenidos es bastante estrecho para las relación a/mc estudiadas, más si

se lo compara con los resultados de penetración de agua a presión, por ejemplo. En el caso de la difusión, la porosidad total, incluyendo los poros de gel, participa como fase a través de la cual se produce el flujo. Por lo tanto, la dependencia respecto al tamaño de poro que se presenta en el transporte por permeabilidad es de baja incidencia en el caso de la difusividad. En el caso de la difusividad, la tortuosidad de la red de poro presenta mayor incidencia. El transcurso del tiempo muestra una disminución de la difusividad, pero que resulta insuficiente en cantidad de datos para obtener un valor fiable de m .

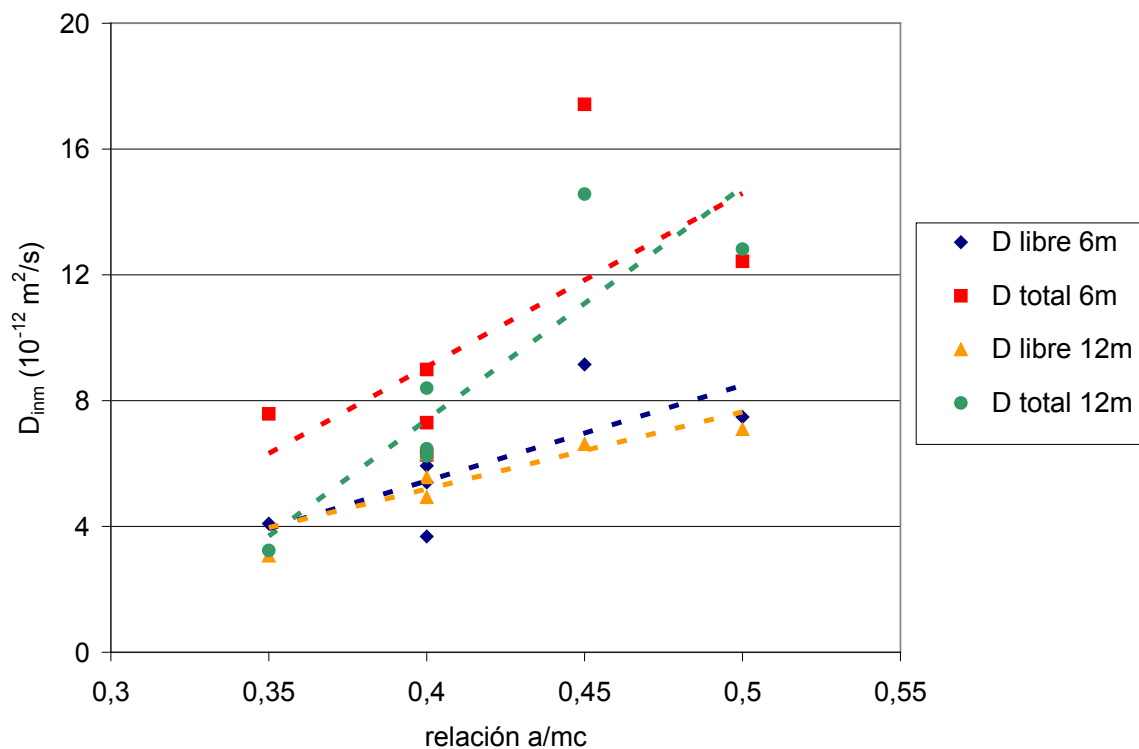


Figura 3.42. Coeficientes D_{imm} obtenidos de los perfiles de ingreso en inmersión para hormigones Nxx.

3.4. Ingreso de cloruro en probetas en exposición atmosférica marina

En la Figura 3.43 se presentan los perfiles determinados en las probetas en exposición en atmósfera marina en la ciudad de Mar del Plata. Se realizaron luego de un período de exposición de 16 meses, uno para los hormigones N35, N45 y N50, y tres para el hormigón N40. Se muestran los perfiles de cloruro libre y de cloruro total.

En la Figura 3.44 se muestran los valores de coeficientes D_{ap} obtenidos en función de la relación a/mc para probetas en atmósfera marina, mediante regresión no lineal a la Ecuación (1.4).

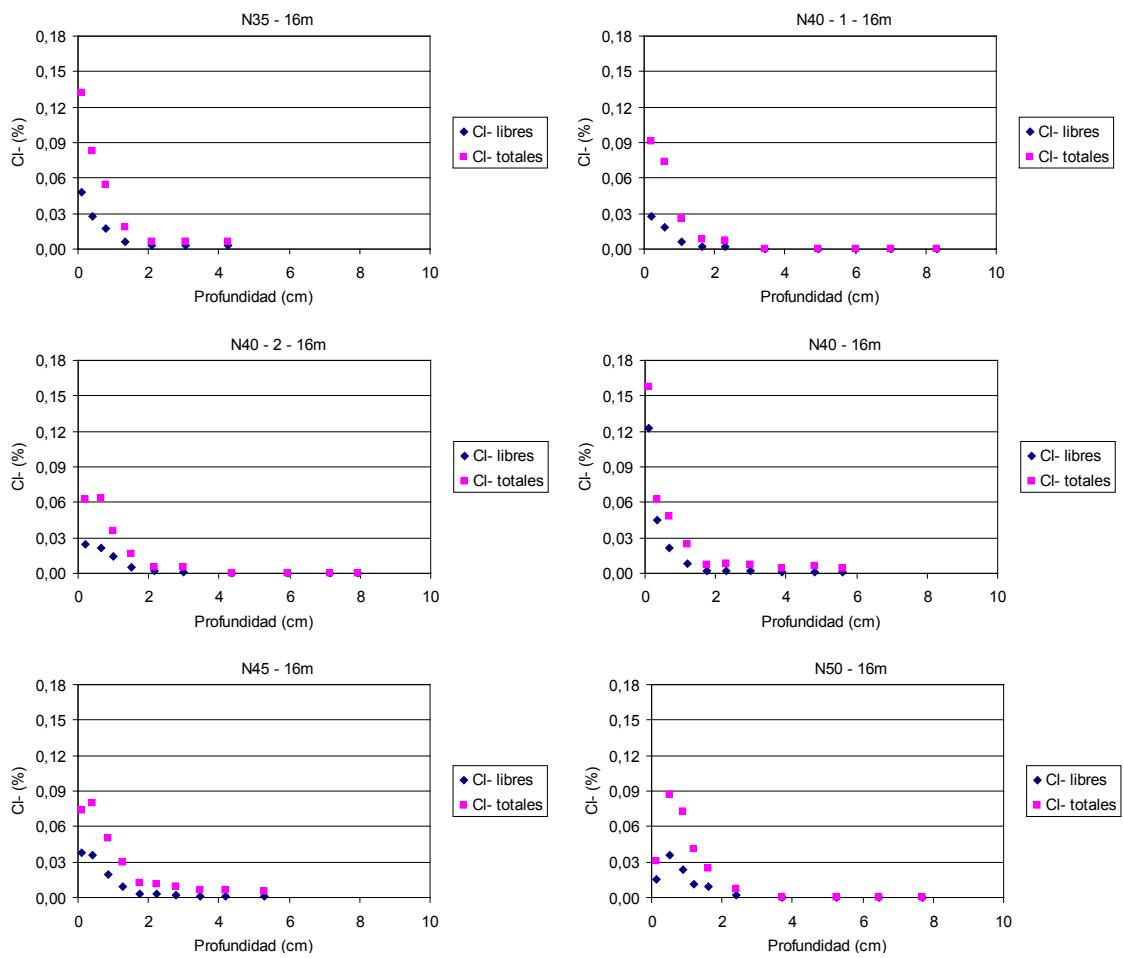


Figura 3.43. Perfiles de ingreso de cloruro en hormigón Nxx en exposición en atmósfera marina natural, 16 meses.

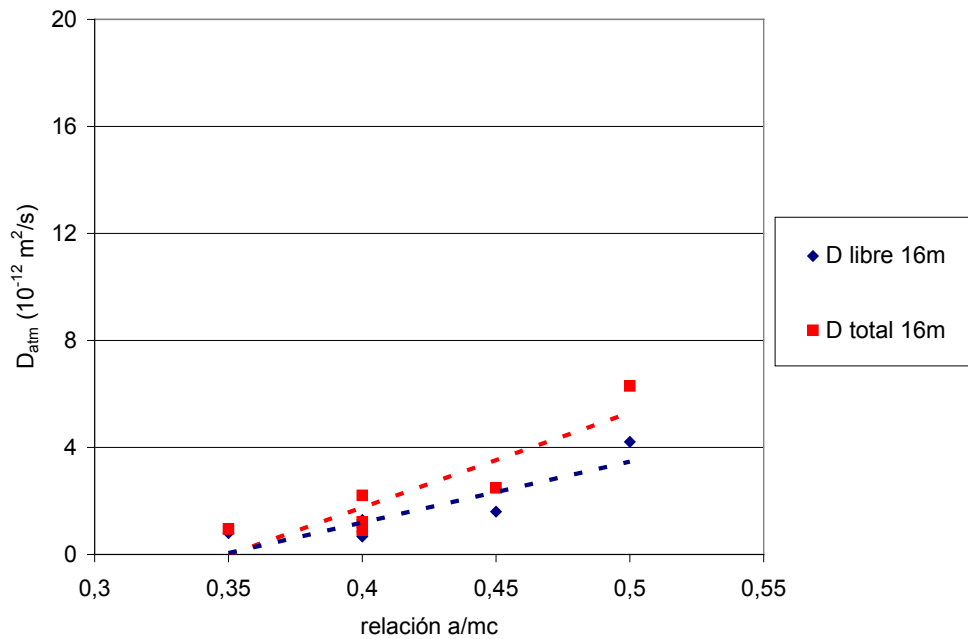


Figura 3.44. Coeficientes D_{atm} obtenidos de los perfiles de ingreso en atmósfera marina para hormigones Nxx.

De acuerdo a la Ecuación (1.19), la relación entre la difusividad en hormigón parcialmente saturado y hormigón saturado es de tipo proporcional, en función de la humedad relativa ambiente y la isoterma de adsorción de agua del hormigón. Esto resulta una simplificación importante para el hormigón expuesto en atmósfera natural, debido a la falta de consideración de los efectos de mojado y secado o el efecto mecha. La relación entre los coeficientes D_{ap} en atmósfera marina y en inmersión se muestra en la Figura 3.45. No hay diferencias sensibles entre coeficientes de cloruro total y coeficientes de cloruro soluble en agua. Las relaciones se ubican en el entorno del 20%, con excepción del hormigón N50, cuya relación es de 50%. Por una parte, esto puede explicarse debido a los bajos niveles de exudación del hormigón. Si todos los hormigones hubieran presentado los mismos volúmenes de agua exudada, la porosidad capilar sería similar en los mismos. El uso de aditivos reductores de agua de mezclado implica que el volumen de agua exudada no sea en relación directa con la relación a/mc .

El ingreso de cloruro en exposición atmosférica, habitualmente resulta sensible a los ciclos de mojado y secado del hormigón. Sin embargo, esta afectación resulta tanto menor cuanto menor es la porosidad del hormigón. Como se mencionó, los hormigones de las series Nxx presentaron en su conjunto bajos niveles de exudación, y el contenido limitado de agua de mezclado resultó en una porosidad capilar controlada. Por lo tanto, en los perfiles de ingreso de cloruro en exposición atmosférica, esto se tradujo en una zona convectiva pequeña, manteniéndose el comportamiento difusivo a partir de los 5mm de profundidad en todas las probetas analizadas. Esto no implica que el contenido de cloruro en la capa más externa analizada refleje el contenido superficial de cloruro de acuerdo a la ecuación de la función error.

Por lo expuesto, la utilización de parámetros que definen la permeabilidad del hormigón, como la velocidad de succión capilar, pueden resultar útiles como parámetros prescriptivos, pero pueden no reflejar la velocidad de ingreso de cloruro en forma suficientemente eficaz, particularmente en el caso de hormigones de baja porosidad capilar, como los estudiados. Entonces, la velocidad de succión capilar se muestra con potencialidades en su aplicación como parámetro de control o prescriptivo, pero con grandes limitaciones para el diseño prestacional.

El hormigón N45, que presentó una exudación notoriamente elevada respecto a los demás hormigones, presenta una porosidad capilar incrementada, que se manifiesta en la difusividad del hormigón saturado, pero no en la del hormigón en exposición atmosférica. Los poros de gran diámetro no se saturan a humedad relativa ambiente, sino en contacto con agua. La condensación de vapor de agua sucede en los poros más finos y en poros de diámetro incrementado conforme es mayor la humedad relativa ambiente, pero con un límite de diámetro de poro inferior al diámetro de poros originados por la exudación de agua. Es así, que la relación en la Figura 3.45 para el hormigón N45 se muestra disminuida respecto a la tendencia incremental mostrada entre las serie N40 y N50. El incremento de las propiedades de transporte medidas en el hormigón saturado por el volumen de poros de exudación en el hormigón N45 no se refleja en el perfil de penetración de cloruro. Esto trae a colación, nuevamente, la relevancia del ensayo de velocidad de absorción capilar respecto a la velocidad de penetración de cloruro en atmósfera marina.

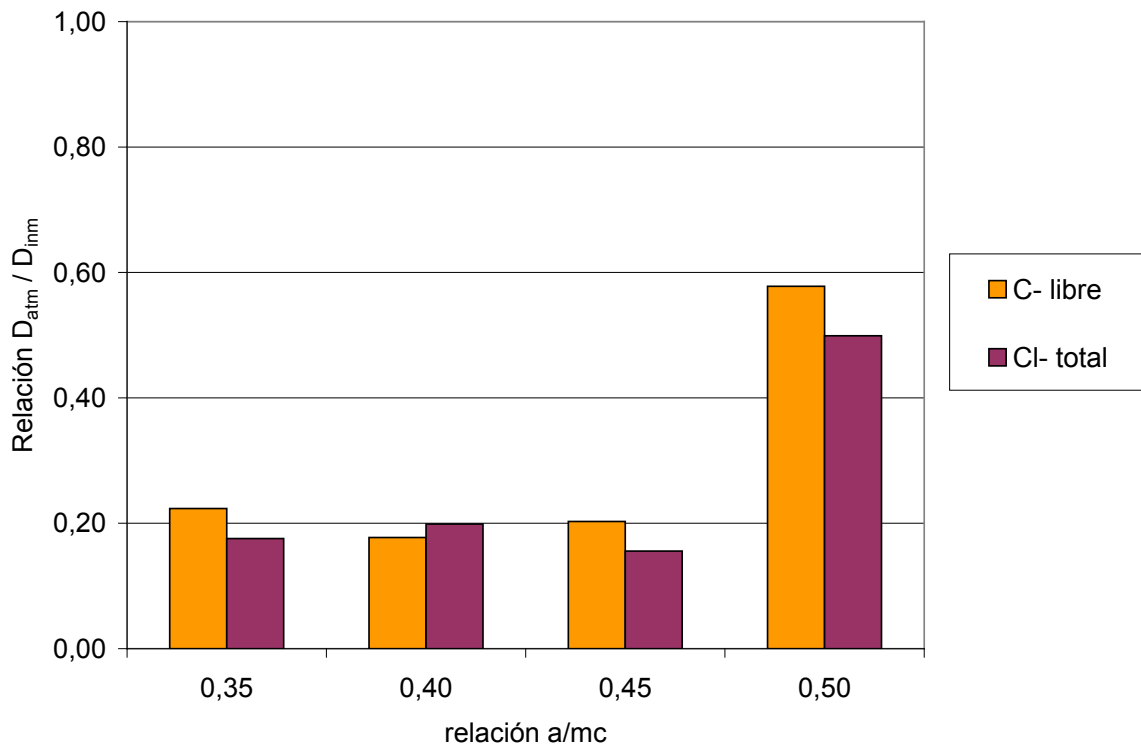


Figura 3.45. Relación de coeficientes D_{atm}/D_{inm} para hormigones Nxx.

La relación entre coeficientes, D_{atm}/D_{inm} resulta muy similar en todos los hormigones entre cloruro libre y cloruro total. Sólo en la serie N40 la relación para cloruro total supera a la relación para cloruro libre. El número de datos no permite afirmar una tendencia u otra, con lo cual, se infiere que el grado de saturación del hormigón no resulta de mayor relevancia respecto al estado del cloruro en el hormigón. Esto puede surgir tanto de una modificación de las propiedades higroscópicas del hormigón debido al contenido de cloruro, como a la distribución de la humedad en los poros debido a la condensación en los poros más finos.

3.5. Capacidades de retención de cloruro

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 según metodologías como la de IRAM 1857 [IRAM 1875 2000] y el contenido de cloruro libre. Específicamente, el contenido de cloruro soluble en agua depende de ciertas variables en la determinación experimental (como la relación sólido-líquido, el tiempo de estacionamiento, la finura de la muestra, el pH).

En la Figura 3.46 se presentan las relaciones entre contenidos de cloruro libre (de acuerdo a la relación líquido/sólido y tiempo de contacto) del método RILEM TC 178 descripto en 2.3.6.2.

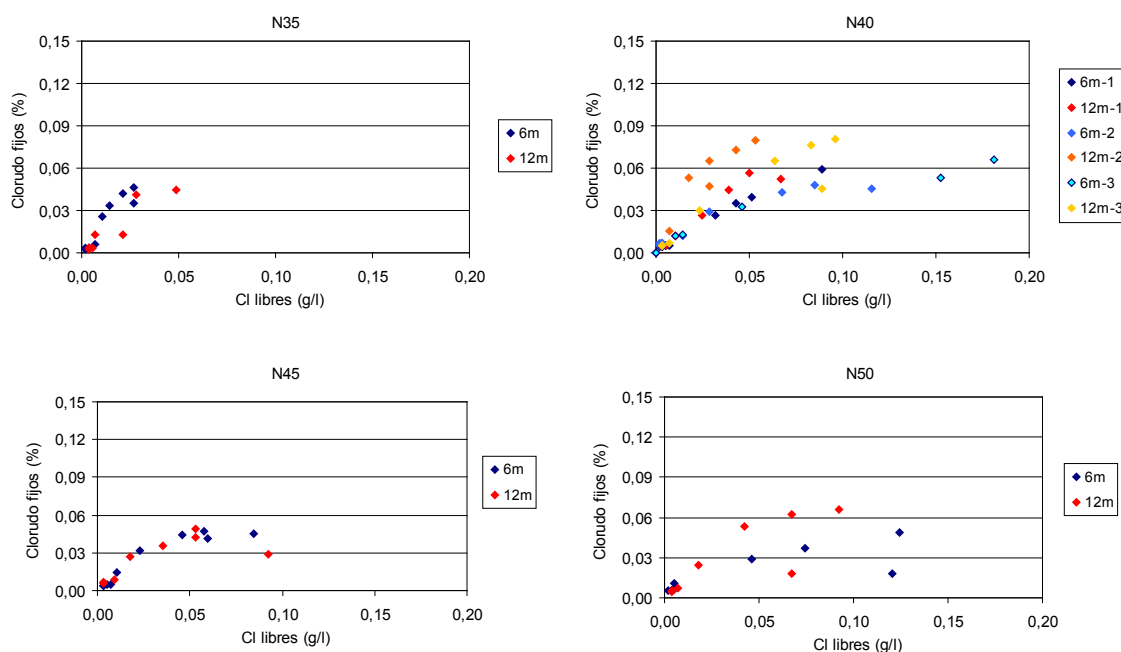


Figura 3.46. Relaciones entre cloruro libre y cloruro retenido en hormigones Nxx.

No se presentan diferencias apreciables por la eventual evolución de la hidratación entre las determinaciones con 6 y 12 meses de exposición.

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 N35 se presentan todos los puntos en el rango de contenidos de cloruro libre menor a 0,05N, mientras que para N50 se presentan valores mayores 0,1N). Se destaca el caso de la serie N40 6m-3, que presenta valores mayores a la tendencia mencionada, como resultado de los altos contenidos de cloruro a nivel de superficie, donde evidentemente se ha visto menos afectado por los efectos advectivos que el resto de los hormigones. La dispersión de los puntos de las series es la esperable en comparación con la que puede encontrarse en la bibliografía [Lindvall 2003, Khitab *et al.* 2005].

No puede establecerse una diferenciación significativa entre las diferentes relaciones a/mc , tan sólo una leve tendencia de aumento de la capacidad de retención con la disminución de la relación a/mc , pero estadísticamente poco significativa. En principio las relaciones con menor relación a/mc , presentando mayor contenido de cemento, debieran presentar mayor capacidad de retención de cloruro. Por otro lado, las relaciones a/mc más altas presentan mayor contenido de agua de mezclado, lo que permite mayor espacio para

el crecimiento de los productos de hidratación. Esto puede permitir productos de mayor volumen, y por lo tanto superficie que permita la adsorción de cloruro. Por lo tanto, los dos efectos contrapuestos pueden estar resultando en similares capacidades de retención de cloruro.

En las Figuras 3.47 y 3.48 se muestran los perfiles de cloruro retenido para los hormigones en inmersión en solución NaCl 3% y en exposición atmosférica marina, respectivamente.

Una primera observación permite distinguir entre la cantidad relativa de cloruro retenido en las primeras profundidades, y las retenidas en profundidades mayores. Se aprecia en varias de las series que el contenido de cloruro retenido disminuye en la primera profundidad analizada respecto a la siguiente (inmersión: N35-6m, N35-12m, N40-12m-1, N40-12m-2, N40-12m-3, N45-6m, N45-12m, N50-12m; atmósfera: N40-2, N40-3, N50). Esto es resultado de la disminución del contenido de cloruro total en el hormigón, producto del avance iónico desde el medio externo. En algunos de estos casos 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, del determinado en la primera profundidad desde la superficie respecto al de la consecutiva más interna. Esto es atribuido a 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 retenido, devolviendo estos iones a la solución de poro.

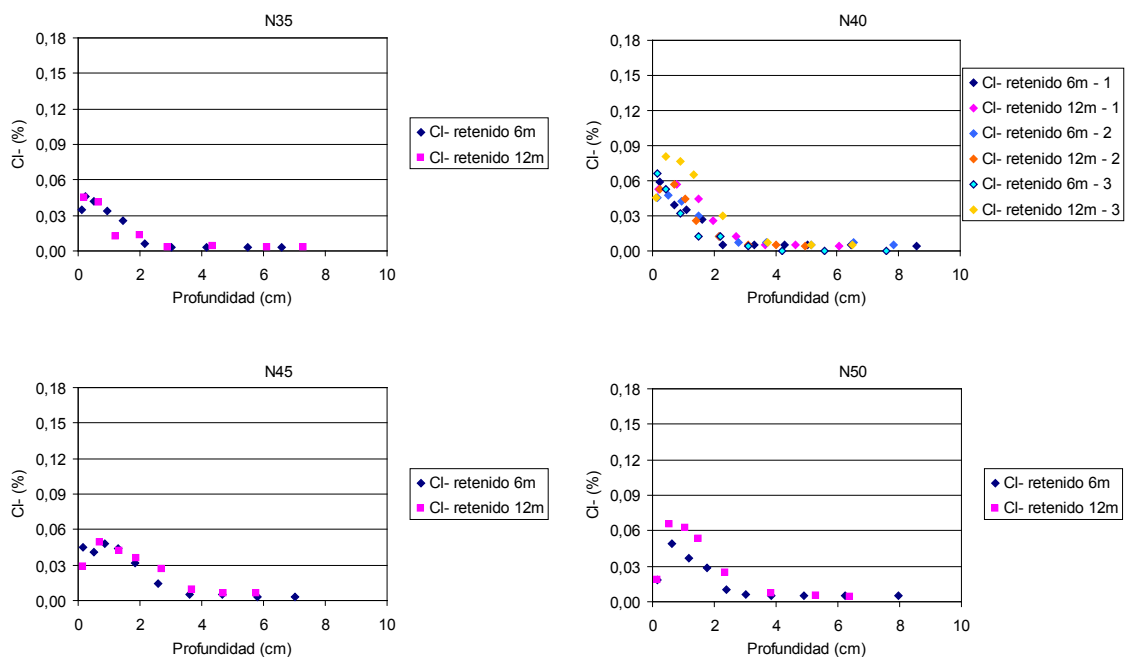


Figura 3.47. Perfiles de cloruro retenido en hormigones Nxx en inmersión NaCl 3%.

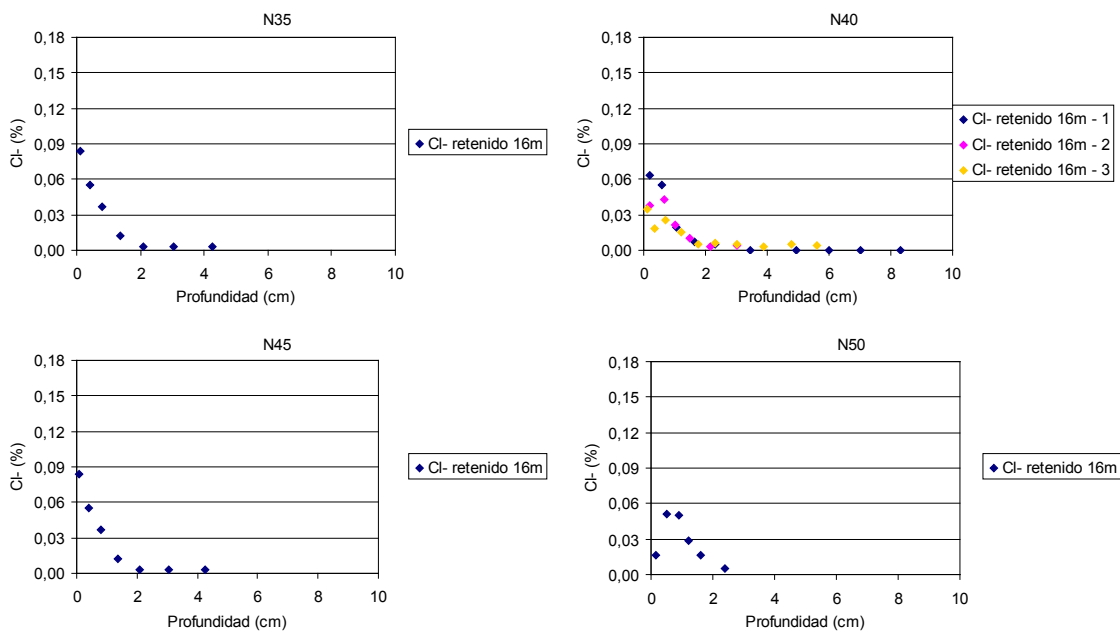


Figura 3.48. Perfiles de cloruro retenido en hormigones Nxx en exposición marina.

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, esto modifica radicalmente la relación entre cloruro libre y cloruro total, acercándola a un valor de uno.

Respecto al efecto de la capacidad de retención sobre la velocidad de ingreso de cloruro, la incidencia teórica está definida por la Ecuación (1.18). 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 de difusión aparentes, calculados a partir de los contenidos de cloruro soluble en agua y de los contenidos de cloruro total (Figura 3.49), surge una relación proporcional como la descrita por la Ecuación (1.18).

En la relación D_{sol} versus D_{tot} no se manifiesta una dependencia significativa de la relación a/mc (los puntos se disponen de manera lineal independientemente del valor de difusividad). La mayor porosidad de los hormigones con relación a/mc más alta se contrapone con la capacidad de retención (siendo ambas diferencias relativamente pequeñas), originando una relación similar entre ambos coeficientes. La tendencia es que el coeficiente calculado a partir del contenido de cloruro total supera al calculado a partir del contenido de cloruro soluble en agua. En el caso de la serie D_{atm} 16m, debe tenerse en cuenta al evaluar la influencia de la relación a/mc que el hormigón no se encuentra saturado, y sólo una fracción de la porosidad afecta la velocidad de penetración en la zona difusiva. No se manifiesta, sin embargo, una diferenciación respecto a las relaciones a/mc

para los hormigones en inmersión. Esto puede asociarse con la relación entre la humedad relativa y el contenido de solución de poro. Como mostraban las isotermas de adsorción de agua en la Figura 3.17, la fracción de volumen de poro conteniendo solución es mayor en el hormigón con mayor relación a/mc , la afectación sobre la capacidad de retención de cloruro es despreciable, ya que estas variaciones no están afectando la solubilidad del AC_3 o el contenido de CSH .

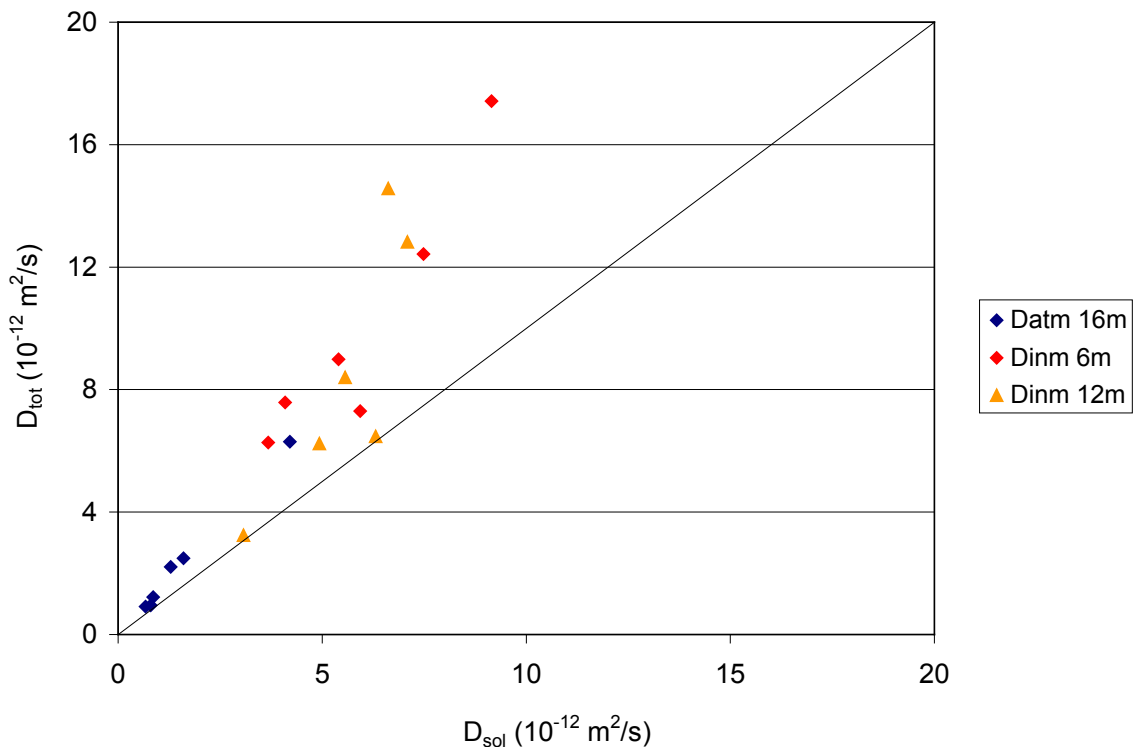


Figura 3.49. Relación entre coeficientes aparentes de difusión en hormigones Nxx.

3.6. Consistencia de resultados de propiedades tecnológicas e ingreso de cloruro

A continuación se presentan otras comparaciones para demostrar la consistencia de los resultados obtenidos para las diferentes propiedades de transporte. Éstos pueden no estar necesariamente asociados en forma teórica directa, pero sí pueden ser relacionados empíricamente respecto a las propiedades tecnológicas esperables para el hormigón.

También, debe mencionarse que los parámetros obtenidos no reflejan directamente a las propiedades tecnológicas del hormigón, pero esto resulta de importancia secundaria cuando se trata del transporte de cloruro, ya que no solamente debe tenerse en cuenta a las propiedades porosas del hormigón, sino también a las propiedades de actividad química de las paredes y solución de poro.

En la Figura 3.50 se presentan las relaciones entre las velocidades de succión capilar y el coeficiente D_{ap} (D_{atm} y D_{imm}). Se muestra una buena correlación, algo menor en el caso de D_{atm} respecto a D_{imm} . Debe hacerse notar que los valores de velocidad de succión capilar se encuentran en un rango bastante bajo en comparación con los de las Figuras 1.4 y 1.5. Por lo que, esta correlación no es necesariamente contradictoria con lo mostrado en aquellas figuras, donde se insinúa una falta de linealidad entre la velocidad de succión capilar y la difusividad aparente (especialmente D_{atm}).

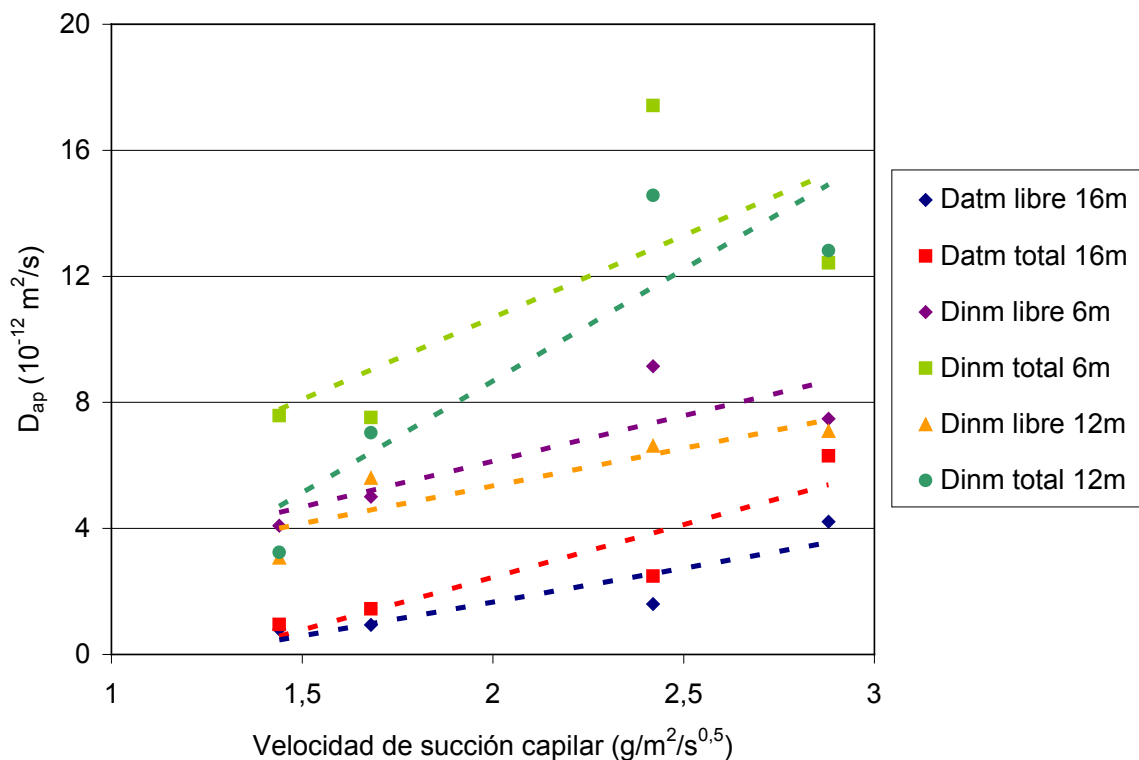


Figura 3.50. Relación entre coeficientes de difusión aparente y velocidades de succión capilar, para hormigones Nxx.

En la Figura 3.51 se muestra la relación del coeficiente de migración de ASTM C 1202 y la velocidad de succión capilar. No se presenta la desviación estándar para la absorción capilar ya que la metodología según IRAM 1871 (IRAM 1871 2004) no permite la obtención de valores individuales, sino que se realiza un único cálculo para el conjunto de probetas de cada serie.

Puede apreciarse la consistencia de resultados entre la carga según ASTM C 1202, resistividad y succión capilar. Es necesario realizar un análisis particular para el hormigón F40, cuyo comportamiento difiere del resto de los hormigones. Si bien la resistividad del hormigón saturado es función de la porosidad, al igual que la succión capilar, la fuerza iónica estaría mostrando una variación y/o tortuosidad. Esto surge de considerar que la carga Q_e y la conductividad muestran incrementos en sus valores, aunque en diferente

grado, de la serie N40 a la F40, mientras que este incremento no está en relación con la variación de acuerdo a la relación a/mc mostrada por los demás hormigones y tampoco se refleja en la succión capilar. En un rango intermedio puede hallarse la comparación entre EF40 y E40, donde la sustitución con filler en el primero nuevamente refleja aumentos en la carga Q_c y la conductividad, pero no muestra variaciones significativas en la succión capilar.

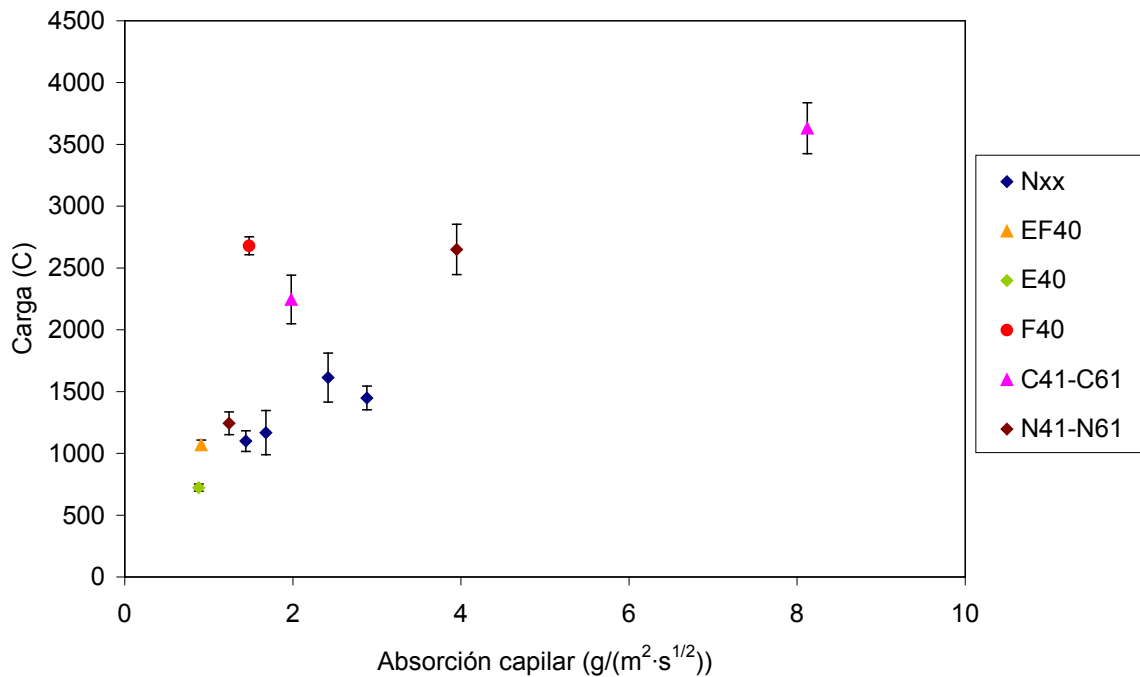


Figura 3.51. Relación entre la velocidad de succión capilar y el método ASTM C 1202.

Diversos autores han presentado resultados que muestran la influencia de la incorporación de adiciones minerales sobre la respuesta según el método ASTM C1202, haciendo necesario diferenciar el análisis de acuerdo a si se utilizaron o no adiciones minerales [Torrent 2010]. Es considerado que la mejora sobre la resistividad debido a la incorporación de adiciones puzolánicas no resulta reflejada en las prestaciones del hormigón en ambiente marino, sino que se relaciona con la metodología por migración del ensayo acelerado.

La Figura 3.52 muestra la relación entre la difusividad de los hormigones Nxx en estado saturado y la resistencia cilíndrica a compresión a 28d. Se presenta una buena correlación, sin embargo, la resistencia a compresión puede ser considerada como un índice cualitativo, pero que no siempre guarda relación directa con la resistencia a la penetración de cloruro. La resistencia a compresión de los hormigones Nxx se vio afectada por parámetros tecnológicos en forma diferente a la afectación de las propiedades de transporte. A pesar de ello, la simplicidad y universalidad del ensayo de resistencia lo potencia como parámetro de control de la durabilidad potencial del hormigón.

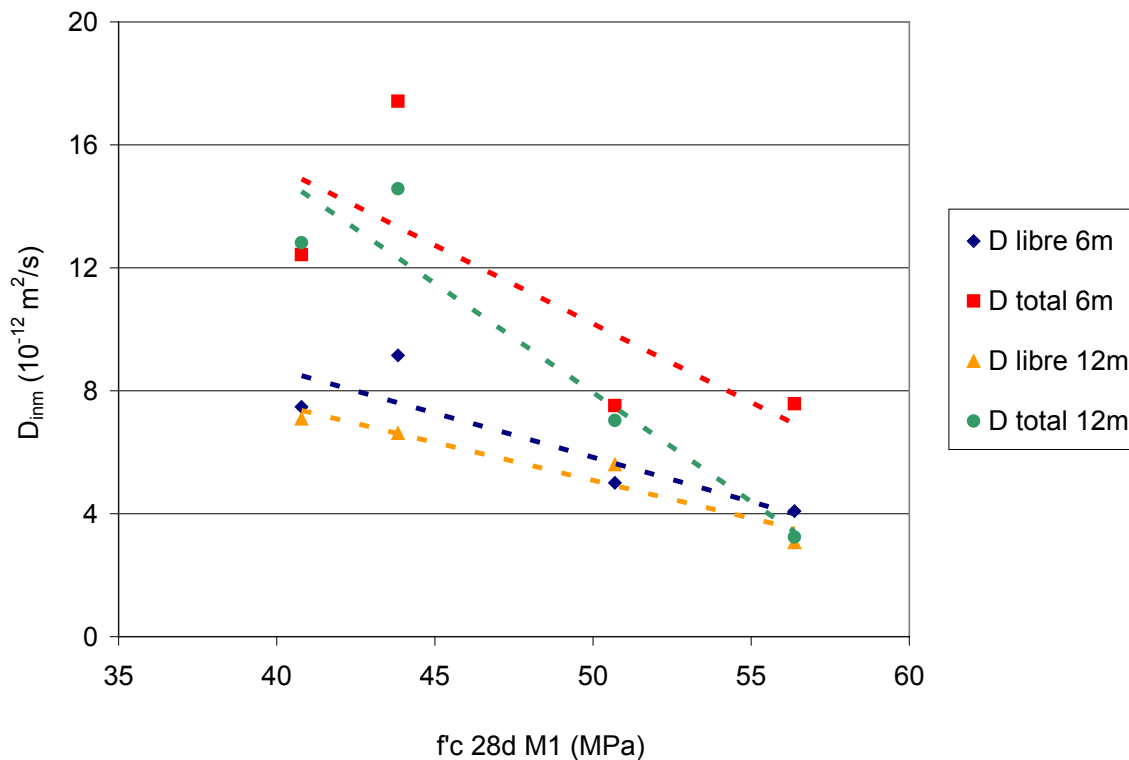


Figura 3.52. Relación entre D_{imm} y resistencia a compresión a 28d para hormigones Nxx.

En las Figuras 3.53 a 3.56 se informan los valores relativos de los parámetros evaluados en todos los hormigones estudiados. Se presentan los datos en relación a la media para cada parámetro del conjunto de series evaluadas. En el caso de las propiedades que se incrementan con la calidad del hormigón (resistencia a compresión, contenido crítico de cloruro), los datos se muestran como la inversa de los respectivos valores.

Se considera a las series con mayor consistencia entre parámetros a aquellas que muestran valores relativos poco variables (curvas equidistantes al centro). La presencia de picos indica la diferenciación importante de un parámetro respecto al resto, siempre en términos relativos. La presencia de picos generalizada para las diversas series puede interpretarse como un indicativo de poca relación de ese parámetro específico respecto al resto de variables.

La Figura 3.53 muestra que el método de penetración de agua a presión presentó valores que magnifican la diferenciación respecto a otras propiedades de transporte, y en especial respecto a los coeficientes de difusión y migración de cloruro. En principio la inconsistencia se presenta debido a la permeabilidad muy alta registrada para N45, lo que influye notoriamente en la media y, por lo tanto, en el resto de valores relativos. Por otra parte, debe asociarse al hecho de que el transporte de fluido a presión en el hormigón está relacionado con el tamaño de poro en mayor medida que los otros métodos de transporte, en los que el volumen de poro se presenta como un descriptor más apropiado.

Por otra parte, la porosidad, medida a través de la absorción de agua en 24h, resultó en valores con poca variación entre los diferentes hormigones estudiados. La pequeña variación relativa de la porosidad frente a las importantes diferencias en cuanto a relación a/mc y volumen de poros capilares entre los hormigones ratifica la baja eficacia de esta propiedad para estudiar la resistencia del hormigón al ingreso de agentes agresivos.

La conductividad es función del volumen de fase conductiva (solución de poro); la cual es coincidente con el volumen de poro total en el hormigón saturado. Sumado a esto, es un parámetro más sensible que la porosidad determinada gravimétricamente. Resultan interesantes mayores estudios al respecto, específicamente sobre la determinación de la conductividad de la solución de poro y su relación con parámetros tecnológicos. Esto permitiría un cálculo del volumen de poro a través de propiedades conductivas, que podría ampliarse a estados de saturación parcial.

Es notable en el análisis de consistencia de resultados el hecho que tanto la conductividad como los parámetros D_{CTH} y Q_e presentan una variación uniforme para la mayoría de los hormigones (la serie N61 se presenta como excepción, ver Figura 3.55). Esto indica que los tres parámetros pueden ser considerados como equivalentes, en cuanto describen cualitativamente de la misma manera al hormigón. La única diferenciación es que mientras que el método ASTM C1202 asume su condición de cualitativo, el método CTH pretende brindar un parámetro cuantitativo, que parece débil en cuanto a su potencial para el diseño por durabilidad.

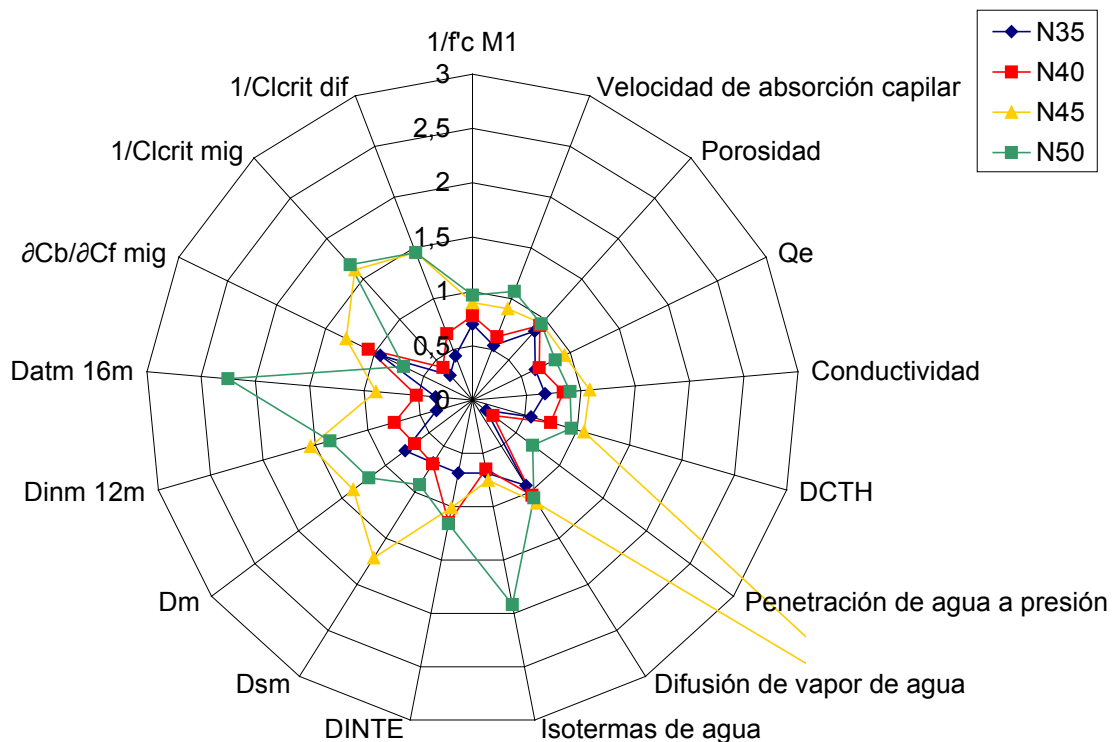


Figura 3.53. Valores relativos de parámetros evaluados para hormigones Nxx.

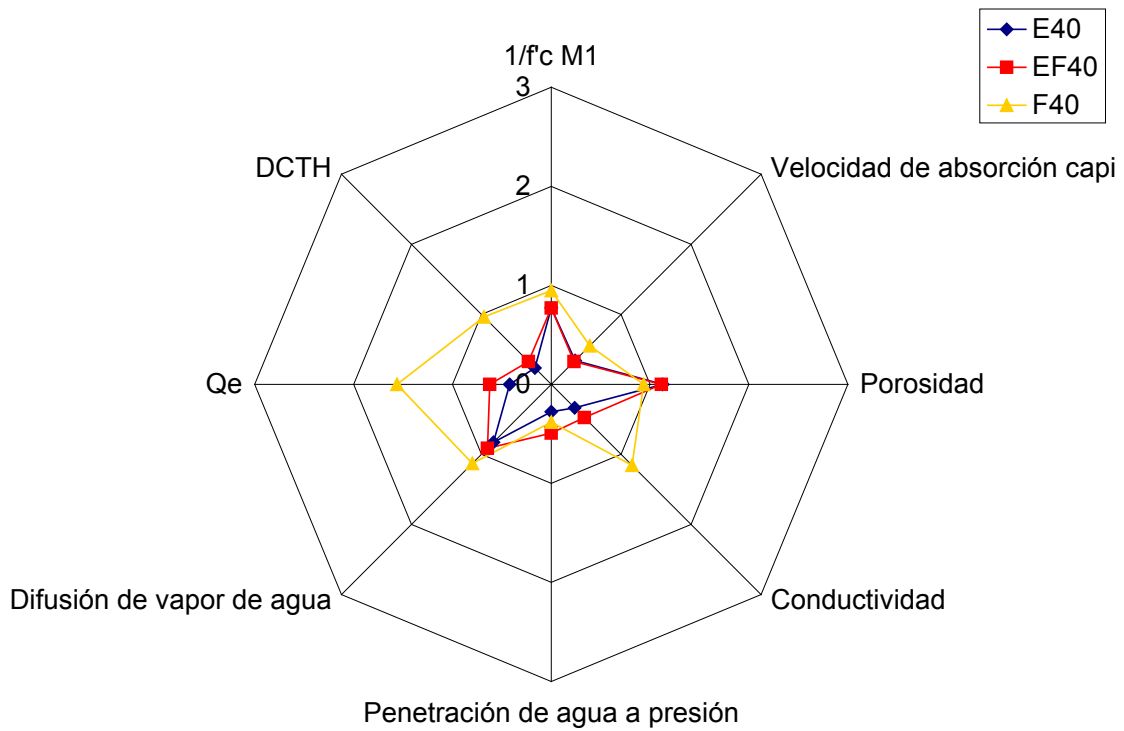


Figura 3.54. Valores relativos de parámetros evaluados para hormigones E40, EF40 y F40.

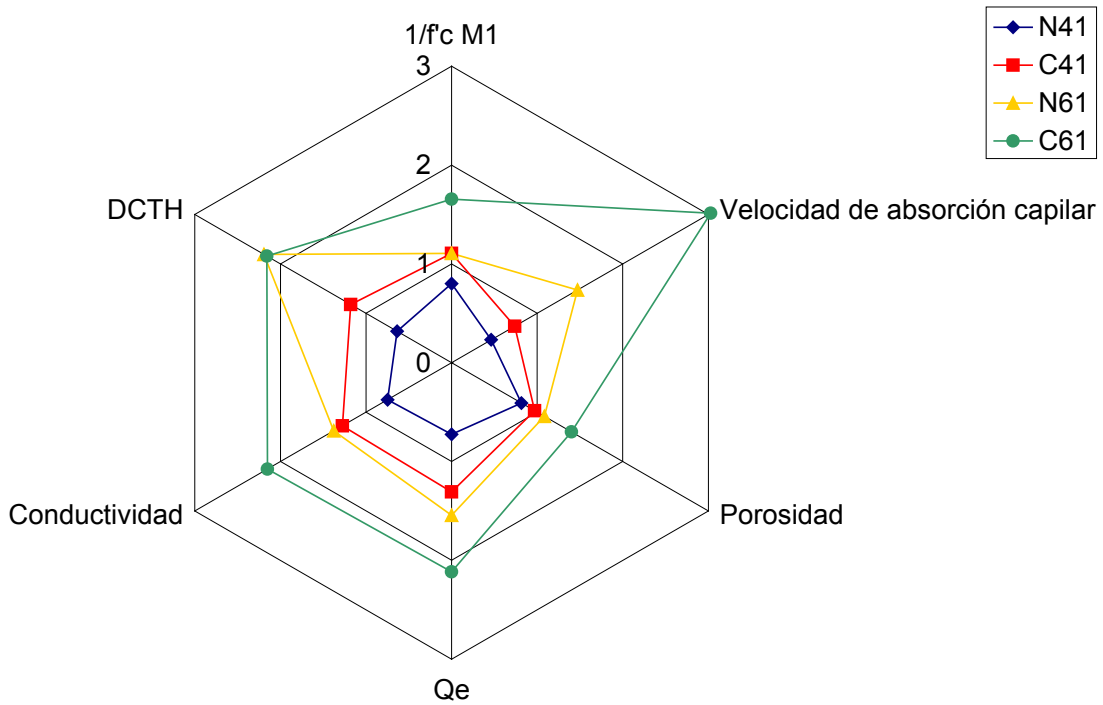


Figura 3.55. Valores relativos de parámetros evaluados para hormigones N41, N61, C41 y C61.

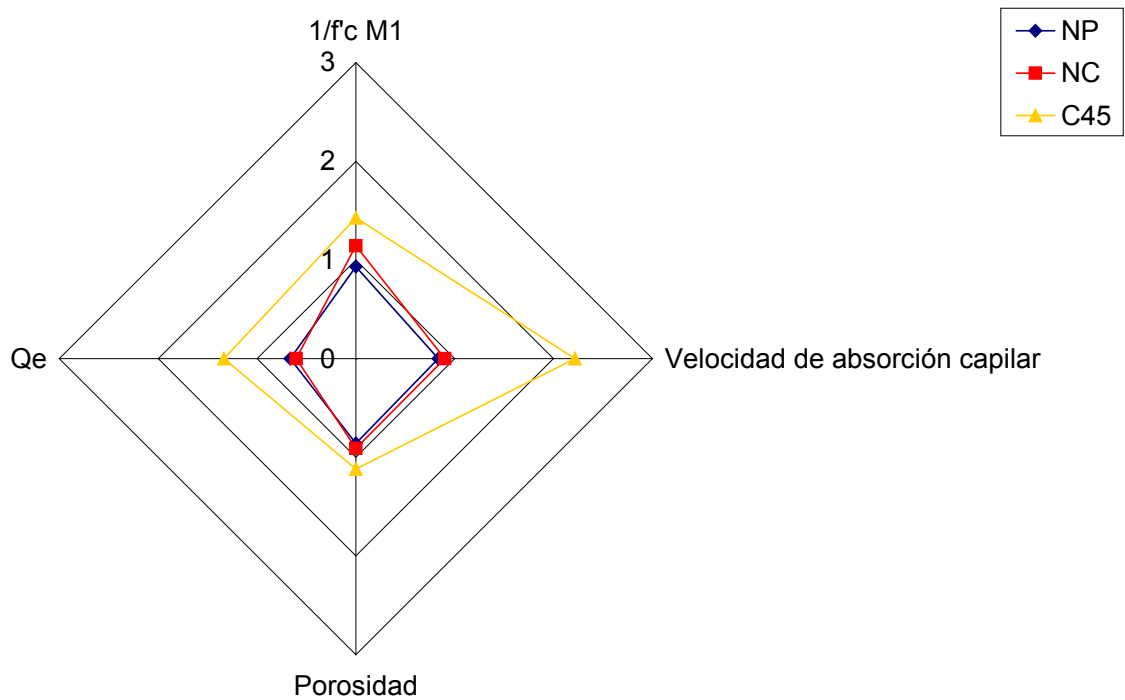


Figura 3.56. Valores relativos de parámetros evaluados para hormigones NP, NC y C45.

3.7. Despasivación de armaduras

3.7.1. Método migracional

Los resultados de detección de despasivación de armaduras se presentan a continuación. En las Figuras 3.57 a 3.60 se muestran las evoluciones de las corrientes y los potenciales de corrosión (versus electrodos de referencia Ag/AgCl, en rojo, comercial descartable de tipo "cardio", permanentemente adosados a la altura de la armadura, en azul mediciones individuales con electrodo de laboratorio introducido en la piscina con cloruro), para las probetas saturadas en vacío. En todos los casos, las mediciones mostradas fueron registradas luego de 45min de apagada la fuente.

Los electrodos para medición de potenciales, entonces, presentaron distintas ubicaciones de contacto. El electrodo tipo cardio se encontraba a nivel del electrodo de trabajo, mientras que el electrodo de vidrio se ubicaba en la piscina en la parte superior. Por lo tanto, mientras que el cardio registraba valores a mitad del eventual campo eléctrico generado, el de vidrio lo hacía en un extremo del campo. Las diferencias mínimas entre los dos electrodos muestran que el campo eléctrico se encontraba completamente desactivado para los tiempos de espera utilizados, ya que la resistividad del hormigón hubiera implicado diferencias apreciables entre las dos ubicaciones.

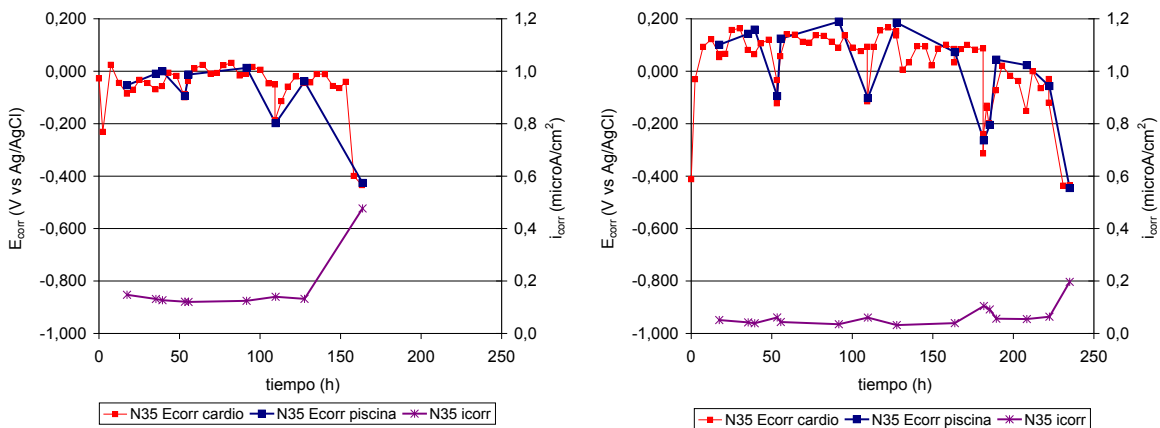


Figura 3.57. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N35 saturadas.

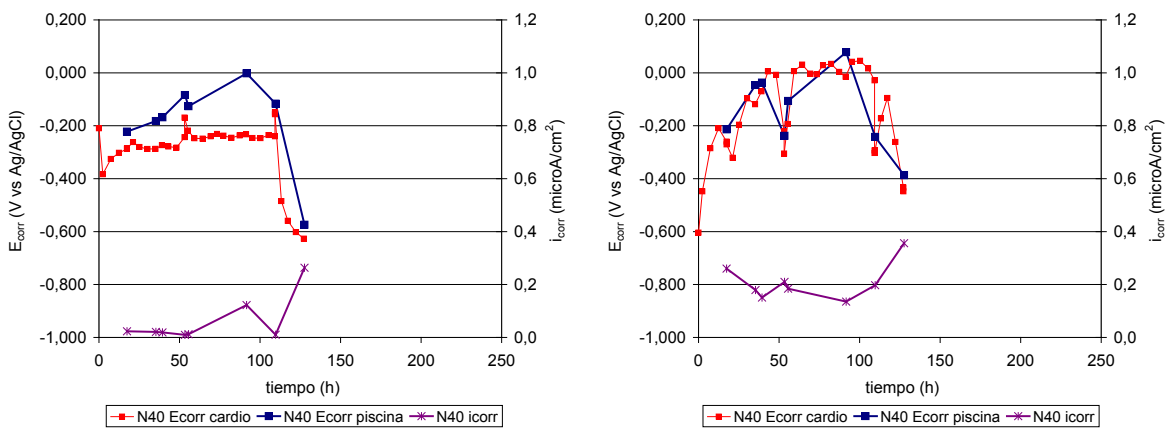


Figura 3.58. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N40 saturadas.

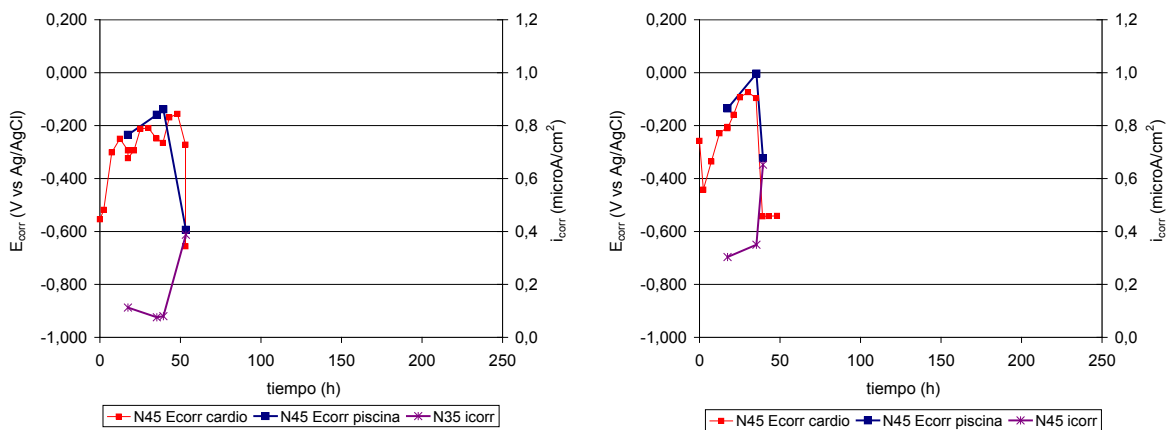


Figura 3.59. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N45 saturadas.

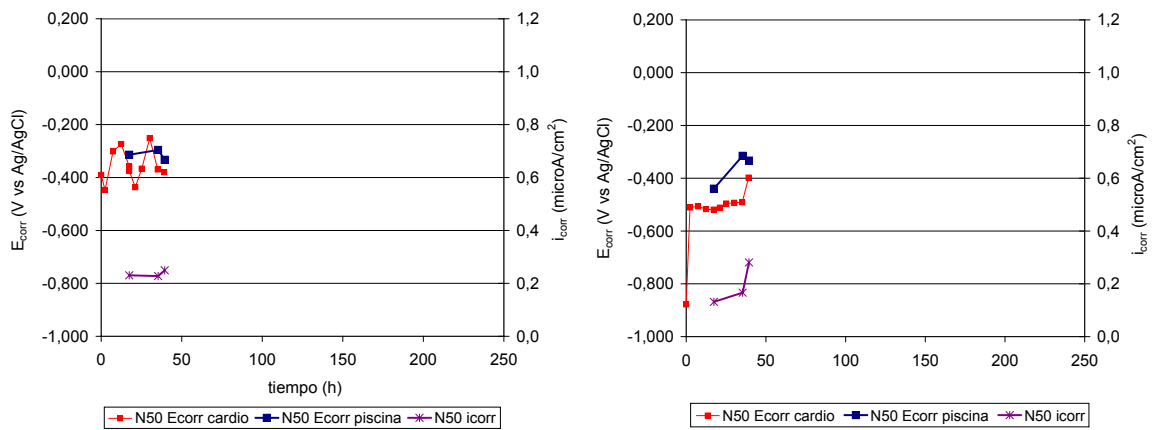


Figura 3.60. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N50 saturadas.

En las Figuras 3.61 a 3.64 se presentan las evoluciones de los parámetros de corrosión para las probetas no saturadas. Los comportamientos son similares a los de las probetas saturadas, con la principal diferencia que los tiempos requeridos para la despasivación son mayores (incrementos cercanos al 50%).

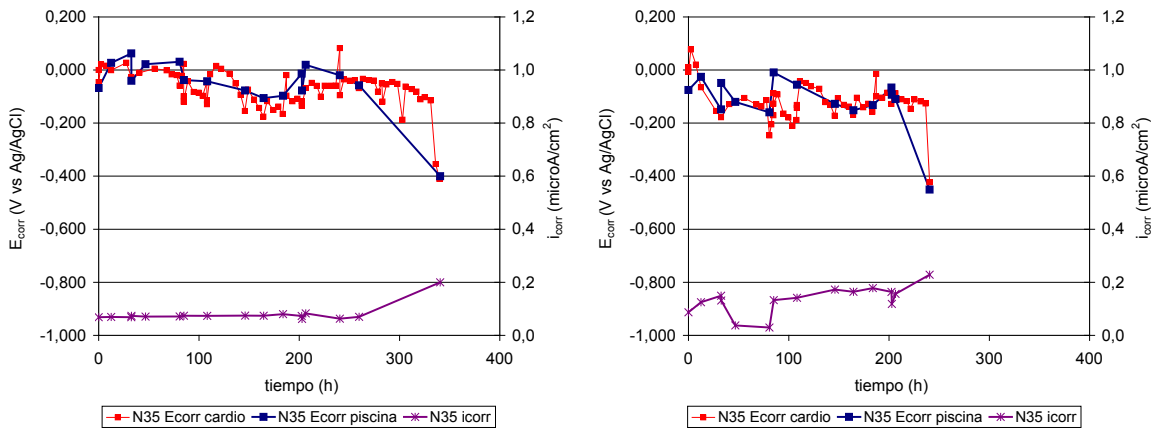


Figura 3.61. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N35 no saturadas.

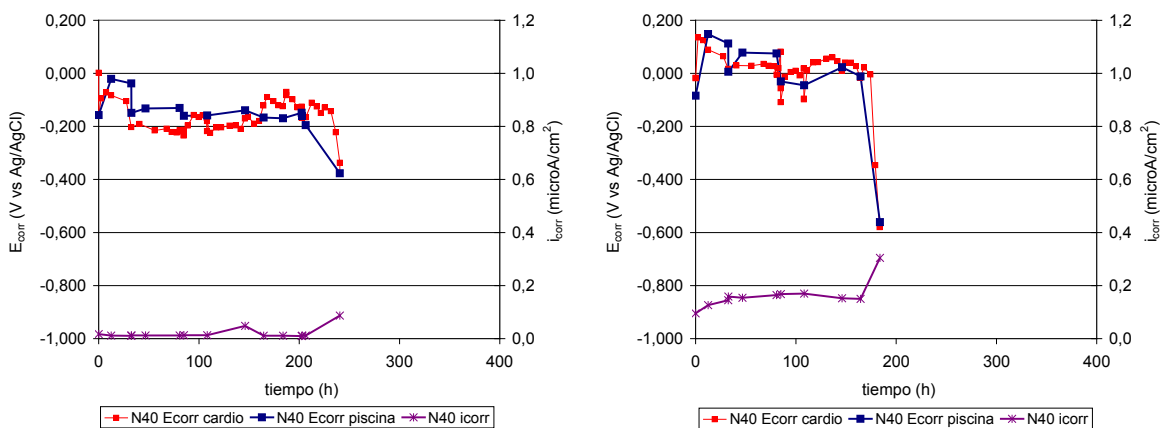


Figura 3.62. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N40 no saturadas.

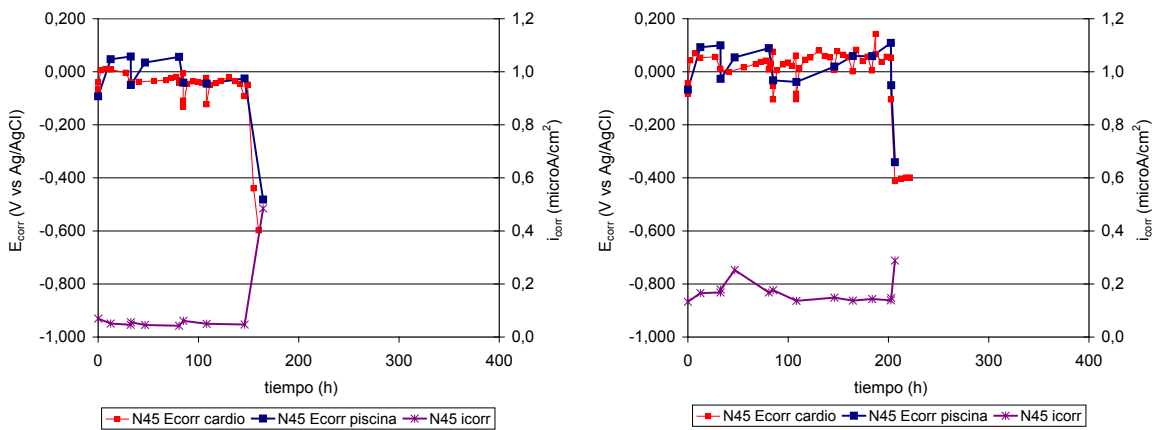


Figura 3.63. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N45 no saturadas.

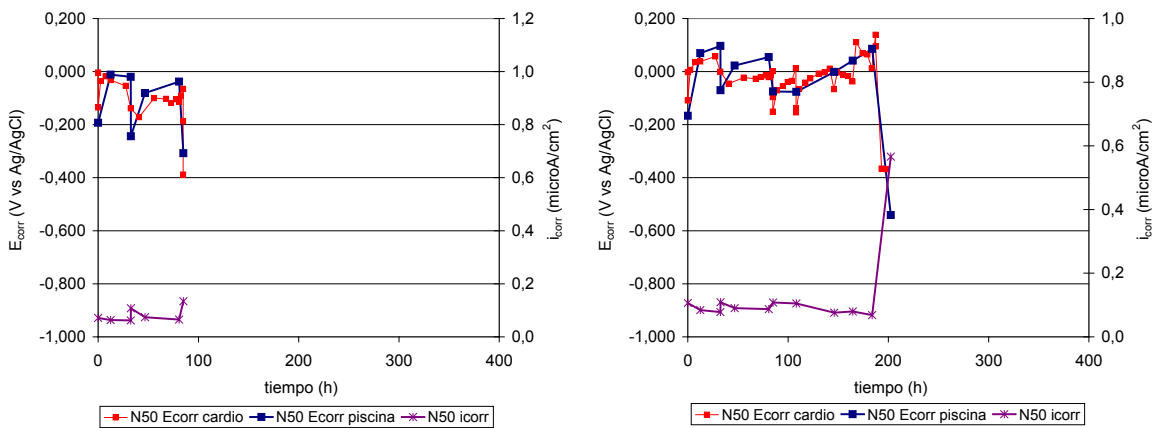


Figura 3.64. Evolución de parámetros de corrosión en probetas N50 no saturadas.

Las muestras analizadas del hormigón adyacente a las barras mostraron contenidos de cloruro en relación a la relación a/mc de cada hormigón, como lo muestran las Figuras 3.65 y 3.66, en estado saturado y no saturado, respectivamente. Los contenidos presentados están expresados en porcentaje en peso de la muestra de hormigón seca. En las Figuras 3.67 y 3.68 se presentan los mismos datos, con los contenidos de cloruro expresados respecto al peso de cemento.

El cloruro a nivel de superficie se muestra con una tendencia levemente creciente, con excepción de un punto *outlayer* para N35. Los contenidos de cloruro a nivel de las barras descienden conforme aumenta la relación a/mc , lo que estaría implicando un umbral de cloruro menor para los hormigones más porosos. La variación en función de la relación a/mc se presenta más acentuada en las probetas que fueron saturadas. Sin embargo, la variabilidad de resultados impide asumir esta diferencia como estadísticamente significativa.

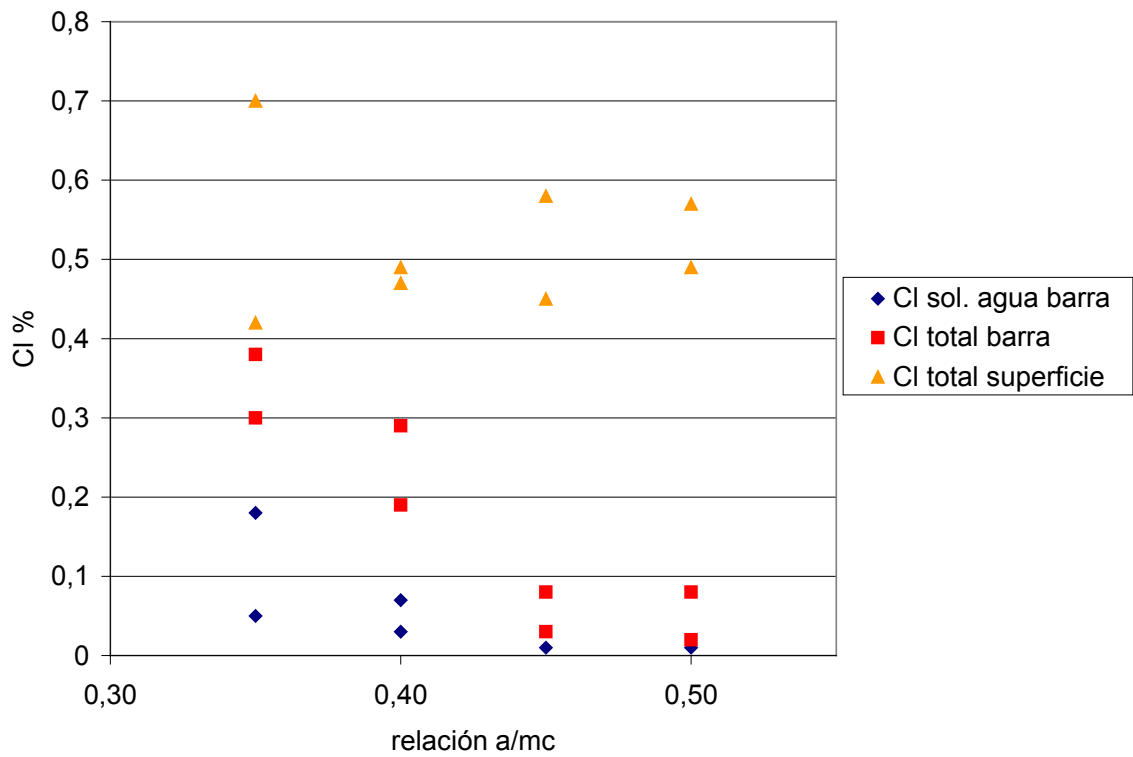


Figura 3.65. Contenidos de cloruro respecto al peso del hormigón, determinados en probetas saturadas, luego de ensayo integral.

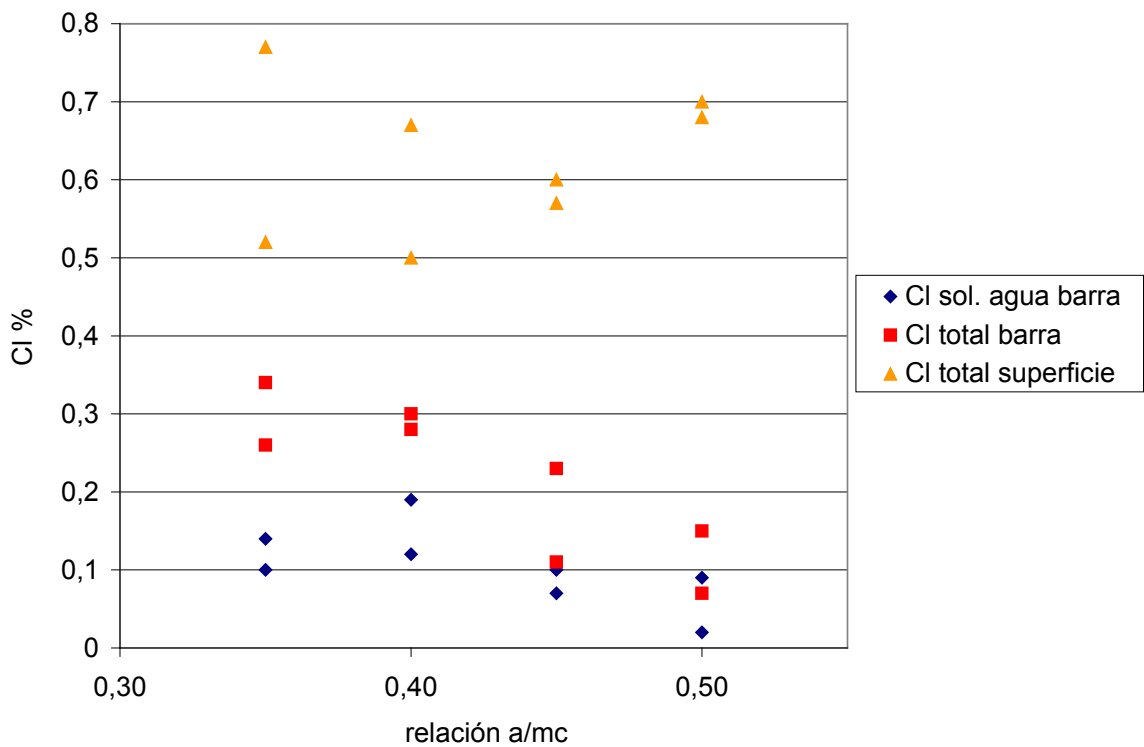


Figura 3.66. Contenidos de cloruro respecto al peso del hormigón, determinados en probetas no saturadas, luego de ensayo integral.

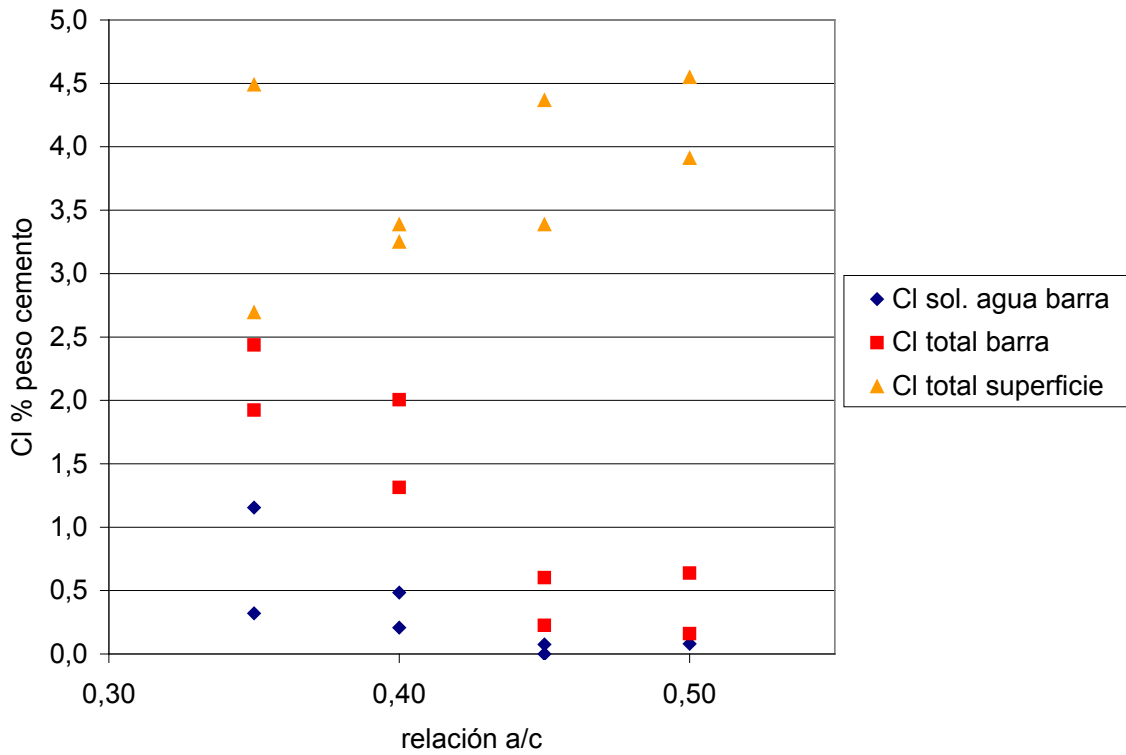


Figura 3.67. Contenidos de cloruro respecto al peso de cemento, determinados en probetas saturadas, luego de ensayo integral.

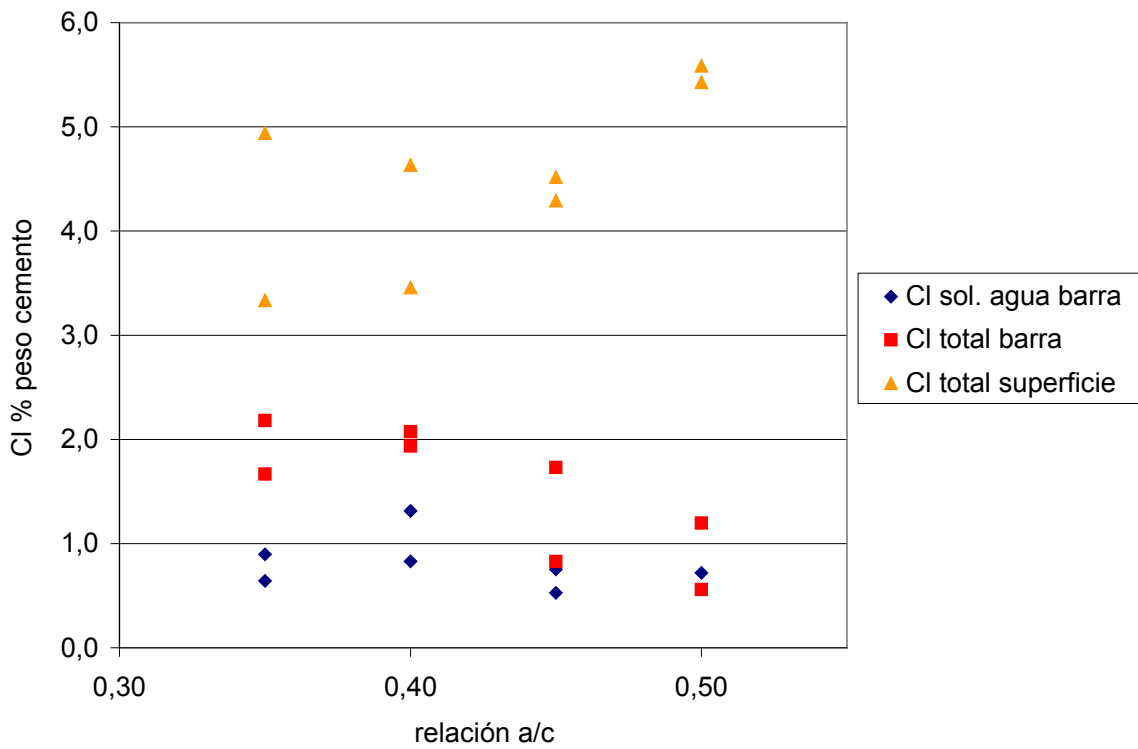


Figura 3.68. Contenidos de cloruro respecto al peso de cemento, determinados en probetas no saturadas, luego de ensayo integral.

Los contenidos de cloruro total medios correspondientes a la despasivación de las armaduras fueron los que se indican en la Tabla 3.1. Los valores de cloruro total de porcentaje en peso del cemento para los hormigones N45 y N50 se encuentran dentro del rango habitualmente referido en la bibliografía para diversos sistemas cementíceos [Thomas 1996, Glass y Buenfeld 1997, Taylor et al. 1999, Alonso *et al.* 2000]. Los valores para N35 y N40 son más altos. La tendencia respecto a la relación a/mc es similar para las probetas saturadas y las no saturadas, con lo que no puede inferirse una diferenciación entre los dos contenidos de solución de poro estudiados respecto al umbral de cloruro.

Tabla 3.1. Contenidos umbrales de cloruro determinados mediante ensayo integral.

	Hormigón	Cl ⁻ % en peso del hormigón				Cl ⁻ % en peso del cemento			
		Libre		Total		Libre		Total	
Hormigón saturado	N35	0,050	0,170	0,300	0,380	0,321	1,090	1,924	2,437
	N40	0,030	0,060	0,300	0,190	0,207	0,415	2,074	1,314
	N45	0,008	0,005	0,070	0,030	0,060	0,038	0,527	0,226
	N50	0,010	0,005	0,080	0,020	0,080	0,040	0,638	0,160
Hormigón no saturado	N35	0,140	0,100	0,340	0,260	0,898	0,641	2,180	1,667
	N40	0,190	0,120	0,280	0,300	1,314	0,830	1,936	2,074
	N45	0,100	0,070	0,230	0,110	0,753	0,527	1,731	0,828
	N50	0,020	0,090	0,070	0,150	0,160	0,718	0,559	1,197

En las Figuras 3.69 y 3.70 se informan las evoluciones de las resistividades de los hormigones durante el ensayo integral de migración de cloruro, para las probetas saturadas y no saturadas, respectivamente. Se presentan variaciones periódicas para cada serie, relacionadas con la desconexión de la fuente para determinar los potenciales y las corrientes de corrosión. Con la fuente conectada, la resistividad comienza a crecer paulatinamente. La variación de la resistividad del hormigón en el ensayo es significativa. Debe tenerse en cuenta la reducción de iones cobre sobre el cátodo de cobre en la piscina con cloruro, lo que podría aumentar la resistividad de la interfase electrodo-solución y de la solución misma. También el ánodo de acero sufre corrosión durante el ensayo, y podría aumentar su resistividad debido a la modificación de la interfase con la solución de contacto. De esta forma, las resistividades más representativas del hormigón son las que se presentan al comienzo del ensayo. En las Figuras 3.71 y 3.72 se presentan los registros mínimos de las resistividades para las probetas saturadas y no saturadas, respectivamente, donde puede apreciarse una disminución de la resistividad con el aumento de la relación a/mc . Estos mínimos se presentaron luego de aproximadamente 3h de ensayo para las probetas saturadas. En las probetas no saturadas las resistividades presentaron mayores variaciones, debido a que su acondicionamiento y desecamiento permitido aumenta por sí misma la dispersión de resultados.

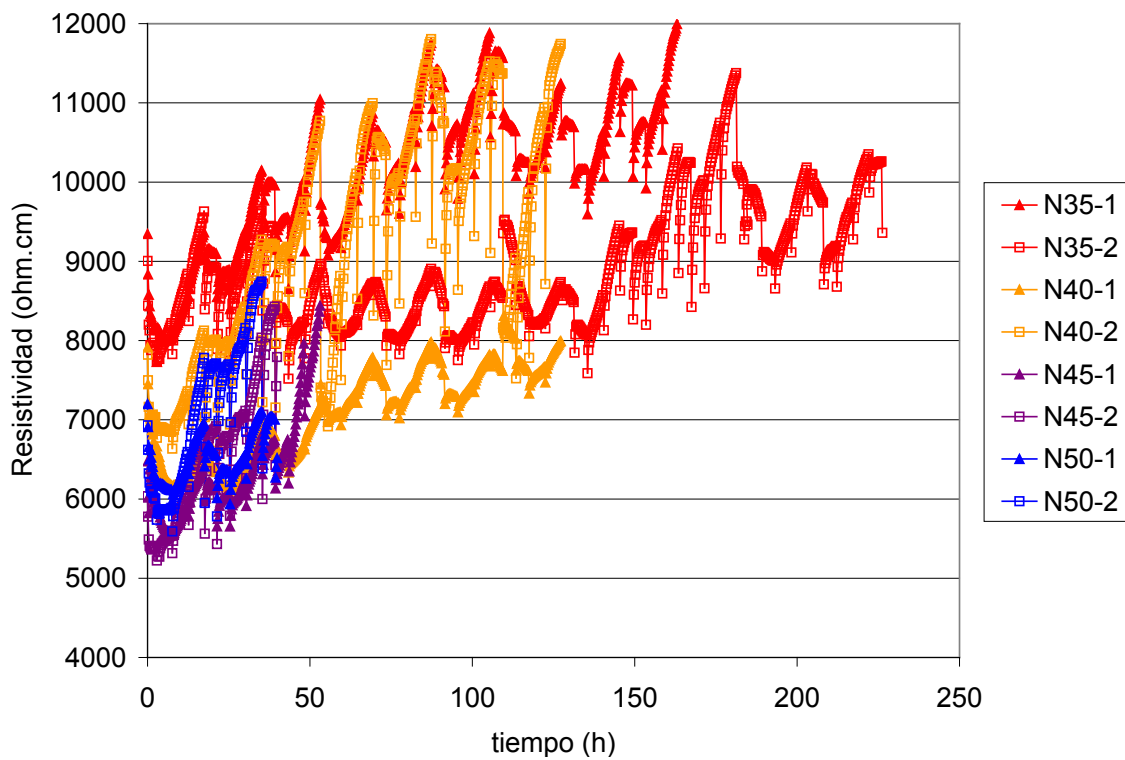


Figura 3.69. Evolución de la resistividad de los hormigones Nxx en el ensayo integral, probetas saturadas en vacío.

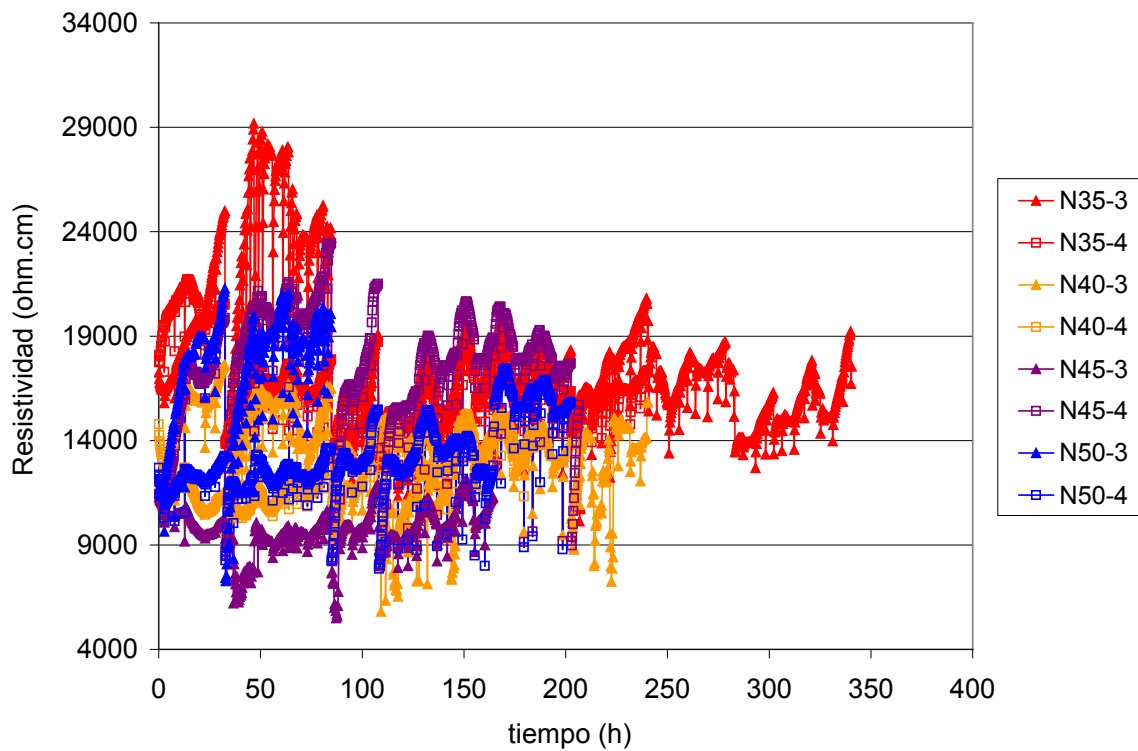


Figura 3.70. Evolución de la resistividad de los hormigones Nxx en el ensayo integral, probetas no saturadas.

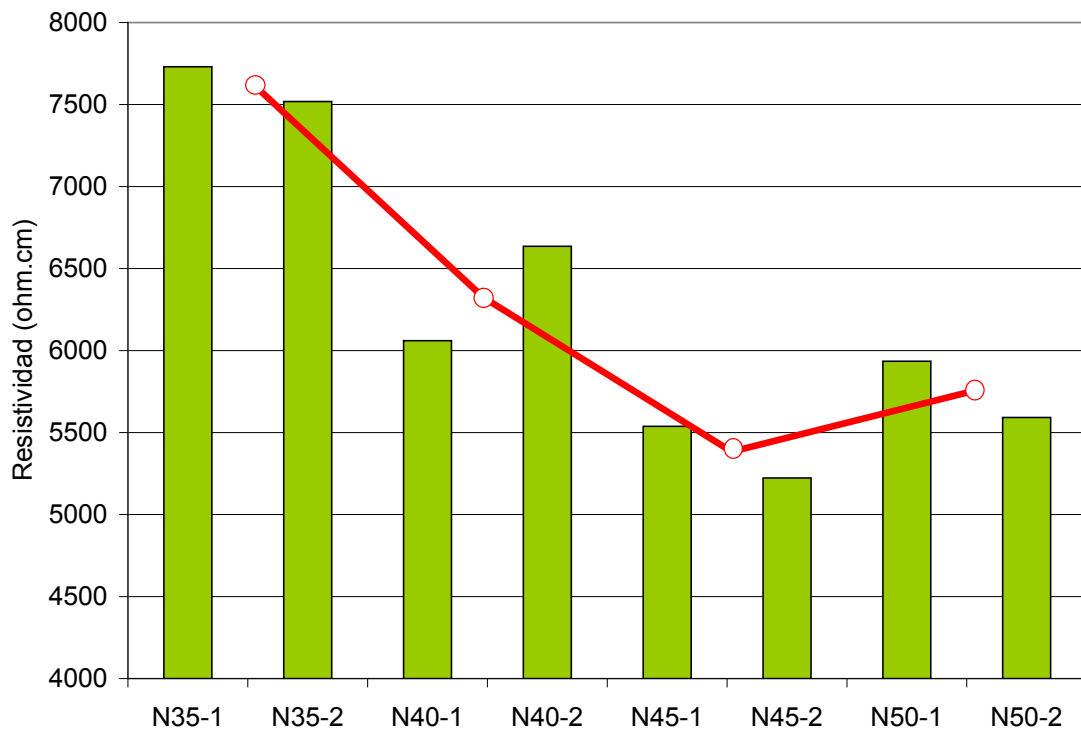


Figura 3.71. Resistividades mínimas de los hormigones Nxx en el ensayo integral, probetas saturadas en vacío.

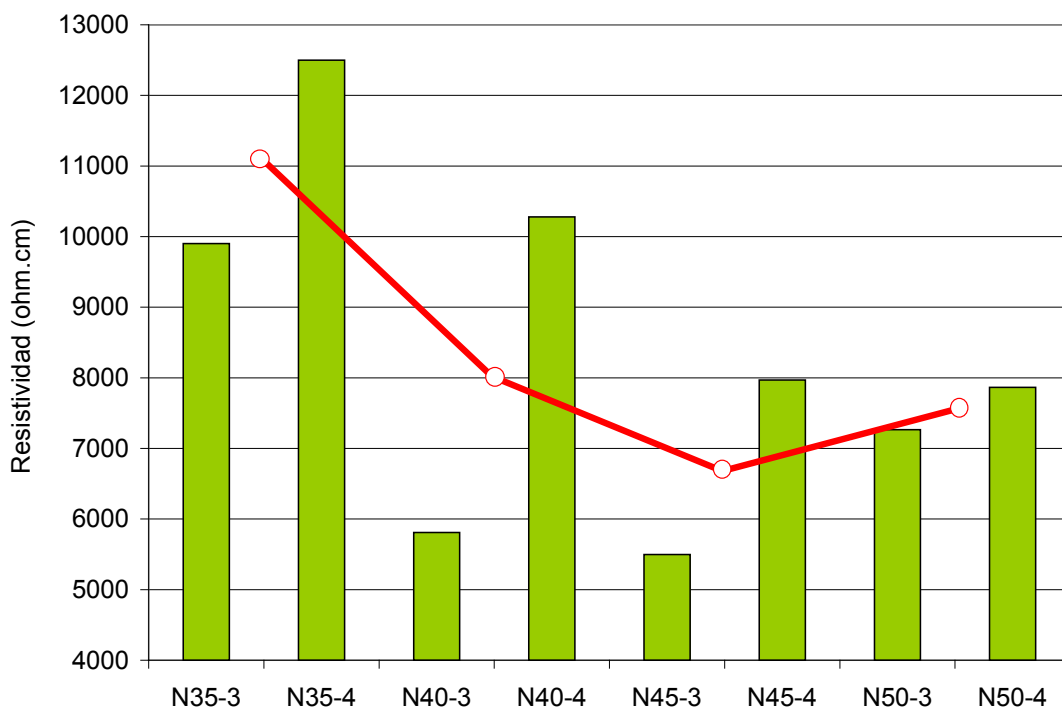


Figura 3.72. Resistividades mínimas de los hormigones Nxx en el ensayo integral, probetas no saturadas.

Las barras fueron inspeccionadas visualmente luego de extraídas del hormigón. En la Figura 3.73 se muestran las fotografías de las barras correspondientes. En la Figura 3.74, se presentan las respectivas para las probetas no saturadas.

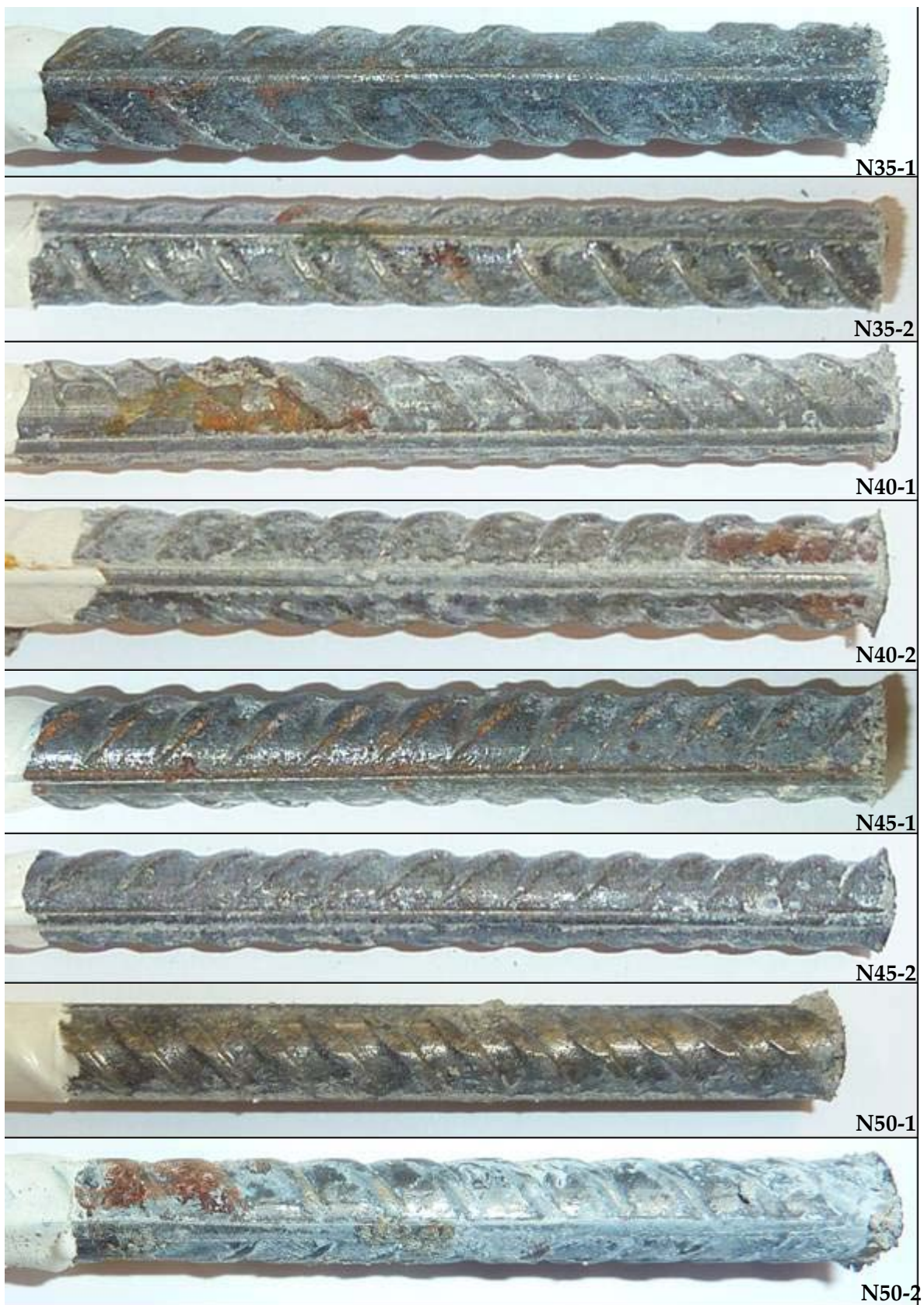


Figura 3.73. Picaduras en barras ensayadas por método integral en probetas saturadas.

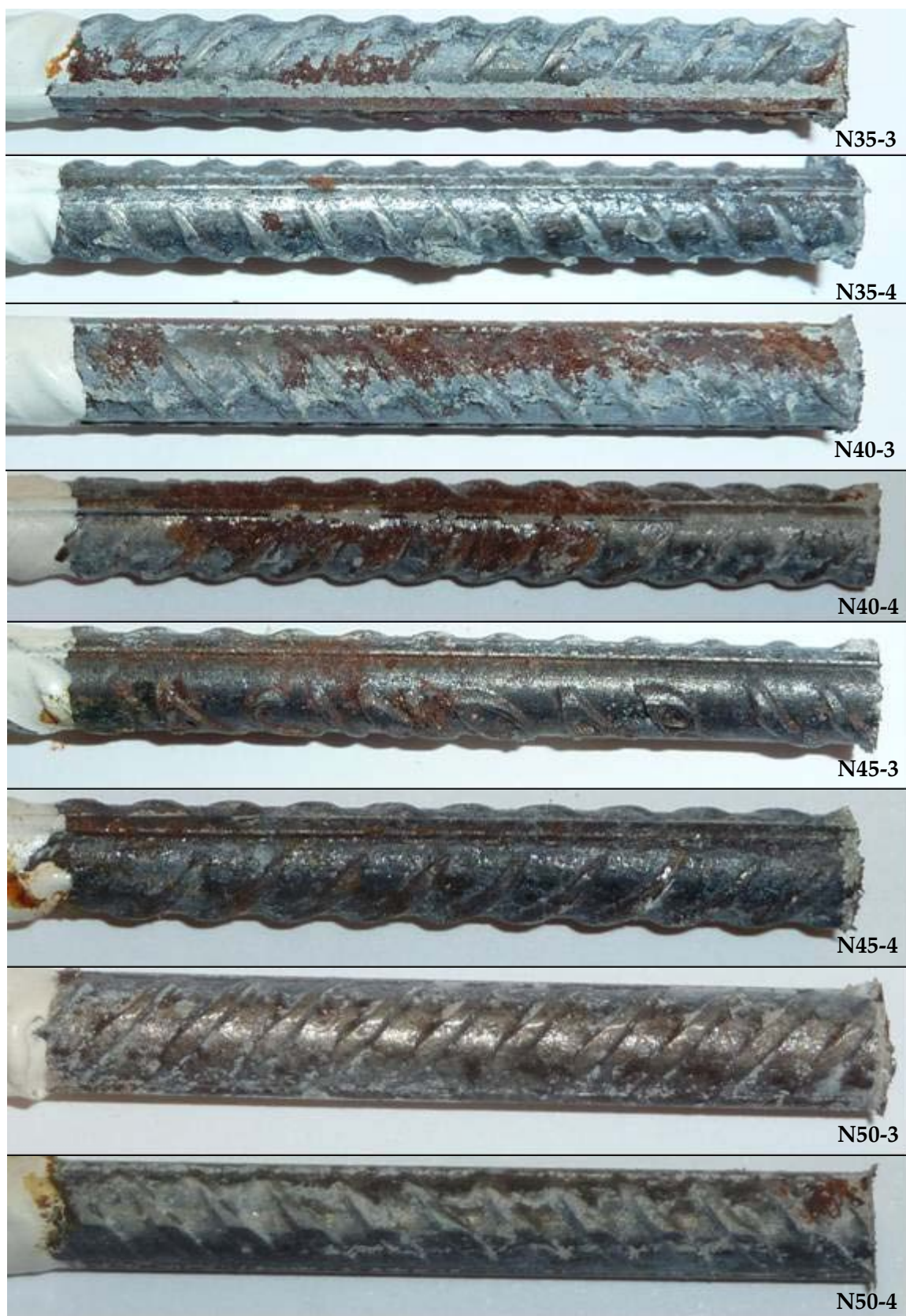


Figura 3.74. Picaduras en barras ensayadas por método integral en probetas no saturadas.

Pueden observarse las picaduras en todas las barras, aunque con un grado de desarrollo variado que no puede ser asociado con las características del hormigón. Asimismo, sería esperable que la despasivación se produzca con mayor probabilidad en la punta de la barra, donde ha sido cortada y presenta bordes filosos y con cierto endurecimiento por la mecanización. La despasivación se muestra aleatoriamente sobre las barras.

3.7.2. Método difusional

En las Figuras 3.75 y 3.76 se presentan las evoluciones de los potenciales de corrosión en las probetas de hormigón armado expuestas en solución NaCl 0,5N. Las probetas se encontraban parcialmente saturadas.

Si bien los tiempos de contacto requeridos para la despasivación no se condicen estrictamente con las relaciones a/mc , debe mencionarse que los espesores de recubrimiento no fueron los mismos para todas las probetas. Esto se debe a que las muestras fueron aserradas para conseguir un espesor de recubrimiento de entre 0,5-0,8cm, para asegurar resultados en períodos que no resultaran excesivamente largos. Este procedimiento resultó en espesores algo diferentes para cada muestra. Las corrientes de corrosión medidas en cada barra al momento en que se superó el límite de -300mV vs. Ag/AgCl permitió asegurar la condición activa de cada barra.

En la Figura 3.77 se presenta la relación entre las determinaciones de contenidos umbrales de cloruro con ingreso acelerado por la aplicación de potencial eléctrico, respecto a los contenidos umbrales determinados mediante difusión espontánea. Ambas series corresponden a hormigón no saturado. La proporcionalidad entre los resultados indica que el método acelerado por migración origina valores que sextuplican a los obtenidos por difusión. Si bien esta diferencia puede ser considerada alta, el poder establecer una relación fehaciente entre las dos metodologías avala la aplicación del método acelerado cuyos resultados pueden relacionarse empíricamente con los que se obtienen en el método por difusión.

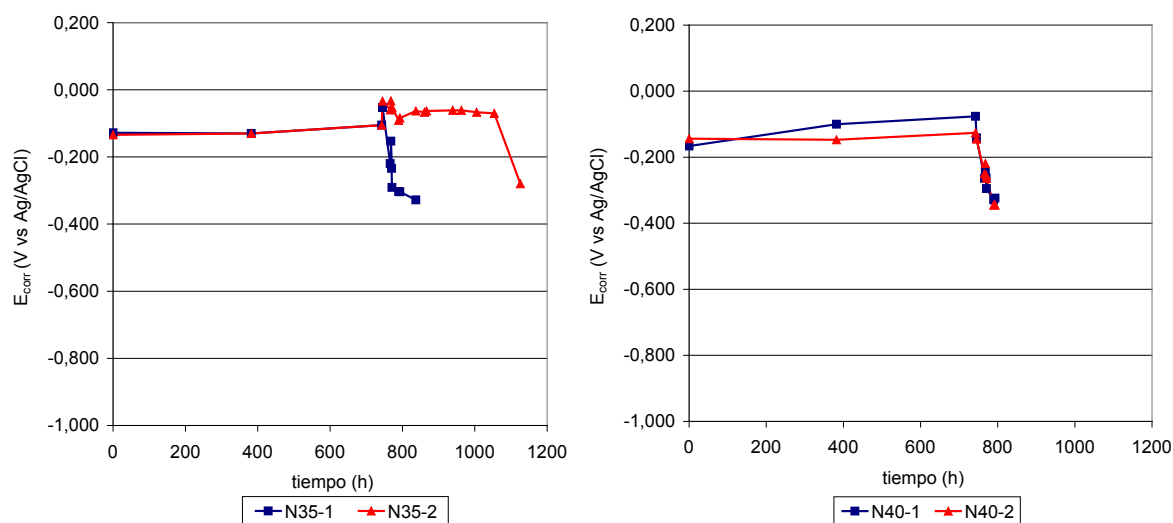


Figura 3.75. E_{corr} en probetas en contacto con solución NaCl 0,5N, series N35 y N40.

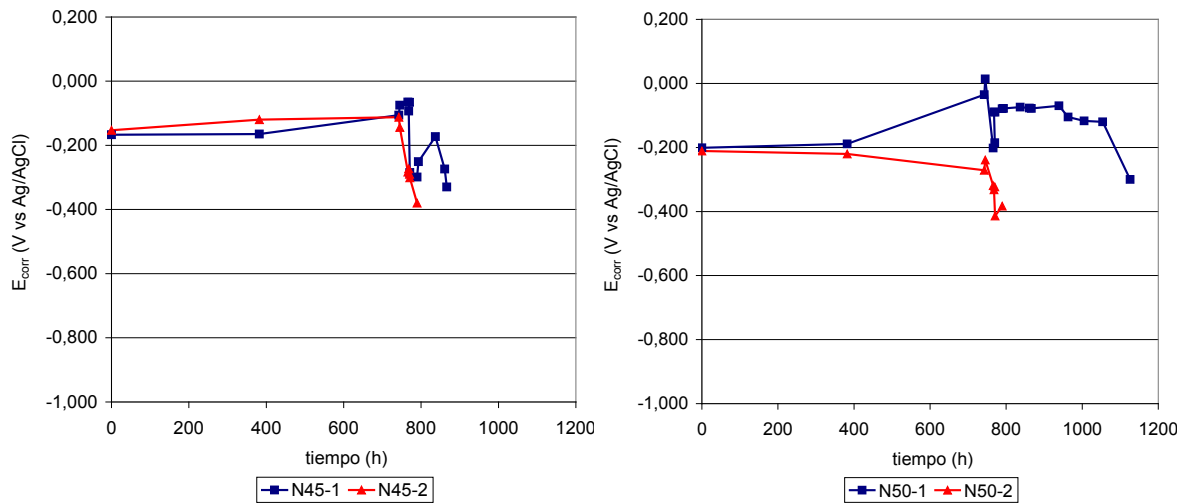


Figura 3.76. E_{corr} en probetas en contacto con solución NaCl 0,5N, series N45 y N50.

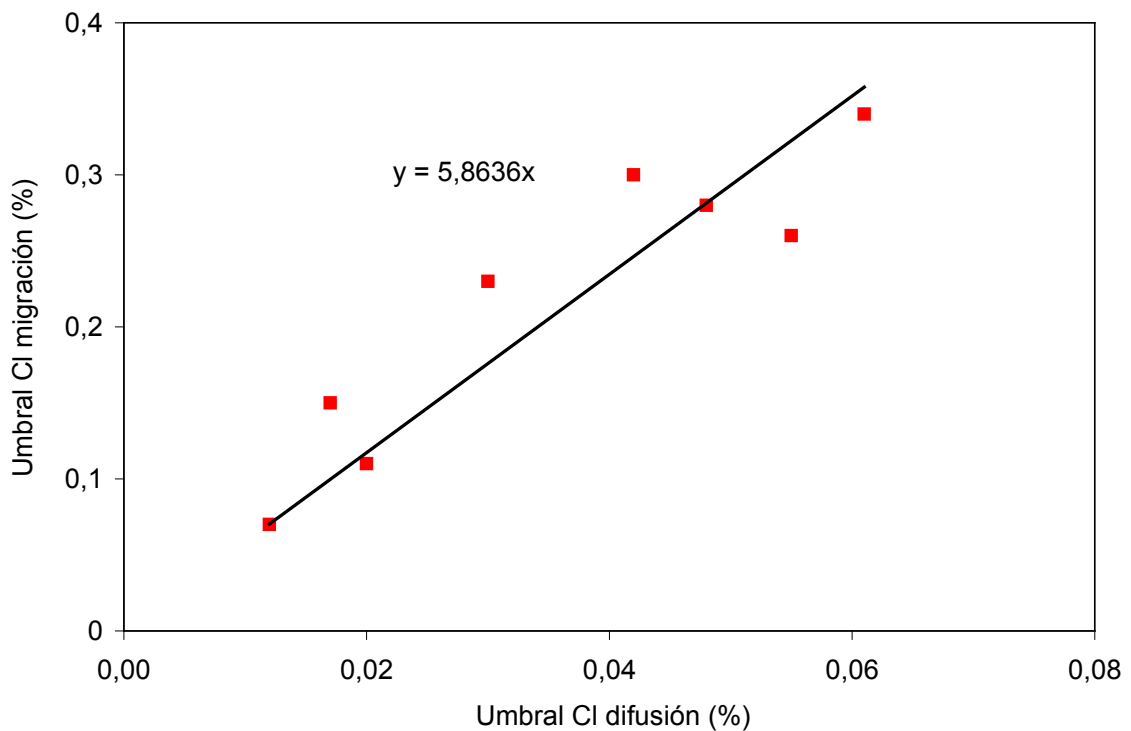


Figura 3.77. Relación entre contenidos umbrales por método difusivo y contenidos umbrales por método migracional.

3.8. SUMARIO del Capítulo 3

En este Capítulo se presentaron y analizaron los resultados experimentales. Se informan la cuantificación de los parámetros necesarios para la modelización numérica pre-

sentada en el Capítulo 4. Respecto al análisis de los resultados experimentales, los puntos más relevantes surgidos son los siguientes:

- Los valores prescriptivos contemplados en el Proyecto de Reglamento CIRSOC 201-2005 para la resistencia a compresión pueden ser considerados discordes con los definidos para la relación a/mc. Un aspecto comúnmente aceptado es que la resistencia a compresión se considere como un método indirecto para controlar a la relación a/mc (que no puede ser determinada experimentalmente con fiabilidad suficiente). Para los hormigones estudiados, la relación entre relación a/mc y resistencia no fue reflejo de la referida en el Proyecto de Reglamento CIRSOC 201-2005.
- La disminución del agua de mezclado permitió obtener hormigones con una velocidad de succión capilar inferior al límite estipulado por el Proyecto de Reglamento CIRSOC 201-2005, $4\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{1/2})$ aún con relaciones a/mc=0,60.
- Las resistividades de los hormigones se mostraron en relación directa con el contenido de líquido de poro. El uso de escoria en el hormigón incrementó notablemente la resistividad del mismo actuando sobre la conductividad de la solución de poro antes que en el volumen de poro del hormigón. Se determinaron relaciones consistentes entre la resistividad de los hormigones Nxx y el contenido de líquido de poro en estado parcialmente saturado.
- Las isotermas de adsorción de agua permitieron determinar un pequeño volumen de porosidad capilar en los hormigones Nxx, al presentarse pequeños incrementos entre el volumen de agua en las muestras en equilibrio en una atmósfera con humedad relativa del 90%, y el volumen de agua contenido en las muestras saturadas por inmersión y la superficie seca.
- La migración de cloruro se vio notablemente afectada con el uso de escoria en el hormigón, principalmente en asociación con su efecto sobre la conductividad del hormigón.
- Los métodos migracionales de cloruro guardan una relación notablemente lineal con la conductividad del hormigón. Lo cual permite afirmar que en lo relacionado a criterios prescriptivos, la determinación de la resistividad del hormigón resulta equivalente, y más económica y rápida que los métodos de migración de cloruro. Esta afirmación se hace especialmente trascendente para el método ASTM C1202, que no cuantifica la velocidad de transporte de cloruro.
- Los resultados de ingreso de cloruro por difusión no permitieron determinar una influencia del contenido de líquido de poro sobre la capacidad de retención de cloruro. La capacidad de retención de cloruro tampoco se vio afectada sensiblemente por la evolución del transcurso del tiempo en los hormigones Nxx con menos de 16 meses de edad. Tampoco se presentó una influencia significativa de la relación a/mc, a pesar de las diferencias en el contenido unitario de cemento entre los hormigones Nxx. La relación entre la difusividad determinada a partir del perfil de cloruro libre respecto a la determinada a partir del perfil de cloruro total no se vio afectada por la relación a/mc en los hormigones Nxx.

- Los resultados experimentales presentados mostraron una buena consistencia general. Se presentaron algunas excepciones en la penetración de agua a presión (hormigón N45, que se asocia al nivel de exudación de agua del mismo) y la absorción de agua en 24h (se presentó con baja sensibilidad a las variables tecnológicas estudiadas). Por otra parte, el análisis de consistencia permitió identificar la sintonía de los resultados de los métodos migraciones para evaluar el transporte de cloruro en hormigón.
- Se determinaron contenidos críticos de cloruro en los hormigones Nxx. Los valores obtenidos son congruentes con los referidos por la bibliografía. Los parámetros electroquímicos de corrosión se mostraron eficientes para detectar la despasivación del acero empotrado. La relación a/mc mostró una influencia apreciable. El método acelerado por potencial eléctrico originó valores que superan notablemente a los obtenidos mediante ingreso natural de cloruro.

Capítulo 4. PREDICCIÓN NUMÉRICA Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

En este Capítulo se presenta un modelo numérico para el ingreso de cloruro en hormigón expuesto en atmósfera marina.

Se aplicó el Método de Elementos Finitos (MEF) al problema en cuestión considerando las particulares del tema. Se realiza una correlación de las predicciones a partir de modelos con los perfiles de ingreso de cloruro determinados experimentalmente.

4.1. Modelo de ingreso de cloruro

4.1.1. Planteo

Como resumen del planteo teórico del ingreso de cloruro en hormigón, puede establecerse que a partir de la conservación de la masa y la energía, se alcanza un sistema de ecuaciones en derivada parciales que gobierna el fenómeno de transporte de iones a través de la solución de poro de un sólido poroso, en este caso el hormigón. Los problemas de transporte a resolver son en simultáneo: el transporte de calor, de humedad y de cloruro, y el balance de carga eléctrica. Las variables son entonces, la concentración de cloruro, el contenido volumétrico de solución de poro, la temperatura y el potencial eléctrico.

La solución simultánea de este sistema múltiple conduce a numerosos cálculos superfluos, como se indicó en 1.4.9. Por ello, resulta conveniente el estudio de la evolución de la temperatura media, para considerar únicamente la variación estacional de la misma, y no la diaria. Esto mismo, implica el análisis de la variación estacional en el contenido de humedad. Con esto, los intervalos de tiempo implican variaciones en los tres factores.

El sistema a considerar implicaría primeramente a la Ecuación (1.98), que determine la temperatura. Luego, a la Ecuación (1.22), con la variante que relaciona el contenido de solución de poro, w , con la relación de presión de vapor respecto a la presión de vapor de saturación para una respectiva temperatura, h_w , resultando en la Ecuación (4.1). Finalmente, se considera la Ecuación (1.29) con la adición del término de ingreso de cloruro por succión de agua de la Ecuación (1.20) y reemplazando a la porosidad, p , por el

contenido de solución de poro, w , resultando en la Ecuación (4.2), siendo \bar{v} el de la Ecuación (1.21) y $\partial\phi/\partial x$ el de la Ecuación (1.32).

$$\frac{\partial w}{\partial h_w} \cdot \frac{\partial h_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_m} \left(D_w(w) \frac{\partial h_w}{\partial x_m} \right) - \frac{S_p^2}{2 \cdot p_i} \cdot \frac{\partial w}{\partial h_w} \cdot \frac{\partial h_w}{\partial x_m} \quad (4.1)$$

$$p \cdot \frac{\partial C_f}{\partial t} \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial C_f}{\partial x} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f} \right) - D_s \frac{zF}{RT} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \right) - \bar{v} \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (4.2)$$

La Ecuación (1.98) puede desacoplarse de las Ecuaciones (4.1) y (4.2), considerando a modo simplificador como constantes a la conductividad térmica, la densidad y el calor específico del hormigón. Estos valores pueden situarse en valores de 1,4-3,6W/m·K [Neville 1977] (valores recomendados de 2,3W/m·K para hormigón protegido y 2,6W/m·K para hormigón a la intemperie), 2400 kg/m³ y 840-1170J/kg³C [Neville 1977, Mindess y Young 1981], respectivamente.

4.1.2. Variable temperatura

A partir de la Ecuación (1.98) y utilizando el método de Galerkin para la formulación de elemento finitos, mediante la función de ponderación W , se obtiene la Ecuación (4.3). La segunda derivada es reemplazada por términos de primer orden en la Ecuación (4.4), cuya versión en espacio unidimensional es la Ecuación (4.5).

$$-\int_{\Omega} W \rho c_q \frac{\partial T}{\partial t} d\Omega + \int_{\Omega} W \cdot \text{div}(\lambda \nabla T) d\Omega = 0 \quad (4.3)$$

$$-\int_{\Omega} W \cdot \rho c_q \frac{\partial T}{\partial t} d\Omega - \int_{\Omega} \nabla W (\lambda \nabla T) d\Omega + \int_{\partial\Omega} W \cdot \lambda \frac{\partial T}{\partial n} d\Gamma = 0 \quad (4.4)$$

$$-\int_L W \cdot \rho c_q \frac{\partial T}{\partial t} dx - \int_L \frac{\partial W}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx + W \cdot \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_L = 0 \quad (4.5)$$

Las incógnitas se expresan en términos de los valores de las funciones de forma en los nodos y de los vectores. Usando las funciones de forma como funciones de ponderación (Ecuación (4.6)), y discretizando el dominio Ω (Ecuación (4.7)), se expresan los valores de T en términos de las funciones de forma nodales N_i y de los vectores T_i , con lo que resulta en la Ecuación (4.10), para un dominio unidimensional.

$$W = N_i \quad (4.6)$$

$$\Omega = \sum \Omega_e \quad (4.7)$$

$$T(x,t) \cong \sum_{j=1}^N N_j \cdot T_j \quad (4.8)$$

$$\dot{T}(x,t) \cong \sum_{j=1}^N N_j \cdot \dot{T}_j \quad (4.9)$$

$$-\int_{x_i}^{x_{i+1}} \sum_{j=1}^N N_i \cdot \rho c_q \cdot \dot{T}_j \cdot N_j dx - \int_{x_i}^{x_{i+1}} \sum_{j=1}^N \frac{dN_i}{dx} \lambda \cdot T_j \cdot \frac{dN_j}{dx} dx + N_i \cdot \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_0^L = 0 \quad (4.10)$$

$$-\int_{x_i}^{x_{i+1}} \rho c_q \cdot \begin{pmatrix} N_1 N_1 & N_1 N_2 \\ N_2 N_1 & N_2 N_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \dot{T}_i \\ \dot{T}_{i+1} \end{pmatrix} dx - \int_{x_i}^{x_{i+1}} \lambda \cdot \begin{pmatrix} N_1' N_1' & N_1' N_2' \\ N_2' N_1' & N_2' N_2' \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} T_i \\ T_{i+1} \end{pmatrix} dx + N_i \cdot \lambda \left. \frac{T_j \partial N_j}{\partial x} \right|_0^L = 0 \quad (4.11)$$

Haciendo el desarrollo, puede escribirse matricialmente según la Ecuación (4.12), donde el superíndice t indica el cálculo al tiempo t .

$$M_T \cdot \{\dot{T}\}^t + K_T \cdot \{T\}^t = \{F_T\}^t \quad (4.12)$$

Para resolver la integración en el tiempo puede utilizarse el método de diferencias finitas, reescribiendo la anterior ecuación para un tiempo incrementado $t+\omega\Delta t$, mediante un algoritmo trapezoidal, que resulta incondicionalmente estable cuando $0,5 < \omega < 1$, Ecuación (4.13). La derivada del tiempo es la Ecuación (4.14) y el término para el siguiente paso surge de la Ecuación (4.15). A partir de esto, surge la Ecuación (4.16).

$$M_T \cdot \{\dot{T}\}^{t+\omega\Delta t} + K_T \cdot \{T\}^{t+\omega\Delta t} = \{F_T\}^{t+\omega\Delta t} \quad (4.13)$$

$$\{\dot{T}\}^{t+\omega\Delta t} = \frac{\{T\}^{t+\Delta t} - \{T\}^t}{\Delta t} \quad (4.14)$$

$$\{T\}^{t+\omega\Delta t} = (1-\omega)\{T\}^t + \omega\{u\}^{t+\Delta t} \quad (4.15)$$

$$(M_T + \omega \cdot \Delta t \cdot K_T) \cdot \{\dot{T}\}^{t+\Delta t} = (M_T - (1-\omega) \cdot \Delta t \cdot K_T) \{T\}^t + \Delta t \cdot (\omega \cdot \{F_T\}^{t+\omega\Delta t} + (1-\omega)\{F_T\}^t) \quad (4.16)$$

Las matrices elementales para elementos lineales unidimensionales de longitud h_{elem} M_T^e , y K_T^e resultan de acuerdo a las Ecuaciones (4.17) y (4.18), respectivamente.

$$M_T^e = \frac{\rho \cdot c_q \cdot h_{elem}}{6} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

$$K_T^e = \frac{\lambda}{h_{elem}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

Ahora bien, si asumimos simplificativamente la constancia de la densidad y el calor específico (ambos parámetros son afectados por el contenido de humedad, pero es una relación que no se tendrá en cuenta en este análisis), puede utilizarse el parámetro difusividad térmica, h_2 , definido de acuerdo a la Ecuación (4.19), y las matrices de las

Ecuaciones (4.17) y (4.18) se hacen las de las Ecuaciones (4.20) y (4.21). Estas dos últimas son las matrices que se utilizarán en las modelizaciones presentadas.

$$h_2 = \frac{\lambda}{c_q \cdot \rho} \quad (4.19)$$

$$M_{TS}^e = \frac{h_{elem}}{6} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

$$K_{TS}^e = \frac{h_2}{h_{elem}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

4.1.3. Variable contenido de solución de poro

Nuevamente, a partir de la Ecuación (4.1) y utilizando nuevamente el método de Galerkin para la formulación de elementos finitos, mediante la función de ponderación W , se obtiene la Ecuación (4.22)

$$-\int_{\Omega} W \frac{\partial w}{\partial h_w} \cdot \frac{\partial h_w}{\partial t} d\Omega + \int_{\Omega} W \cdot \text{div}(D_w \nabla h_w) d\Omega + \int_{\Omega} W \cdot \frac{S_p^2}{2 \cdot p_i} \cdot \frac{\partial w}{\partial h_w} \cdot \nabla h_w d\Omega = 0 \quad (4.22)$$

En la Ecuación (4.22), los primeros dos términos dan origen a expresiones análogas a las de la Ecuación (4.3) (con $\partial w / \partial h_w \sim \rho_h \cdot c_q$ y $D_w \sim \lambda$), mientras que el tercero incorpora el tercer término de la Ecuación (4.23). La Ecuación (4.24) expresa el sistema con un dominio unidimensional, y la Ecuación (4.25) resulta luego de reemplazar a la función de ponderación por las funciones de forma. Utilizando una forma cúbica para las isothermas de adsorción de agua (Ecuación (4.26)), se obtienen capacidades de humedad, $\partial w / \partial h_w$, según la Ecuación (4.27). El coeficiente D_w es una función de la humedad, la temperatura y el tiempo. Haciendo el desarrollo, la Ecuación (4.29) muestra la forma matricial, donde el superíndice t indica el cálculo al tiempo t .

$$-\int_{\Omega} W \frac{\partial w}{\partial h_w} \cdot \frac{\partial h_w}{\partial t} d\Omega - \int_{\Omega} \nabla W (D_w \nabla h_w) d\Omega - \int_{\Omega} W \cdot \frac{S_p^2}{2 \cdot p_i} \cdot \frac{\partial w}{\partial h_w} \cdot \nabla h_w d\Omega + \int_{\partial\Omega} W \cdot D_w \frac{\partial h_w}{\partial n} d\Gamma = 0 \quad (4.23)$$

$$-\int_L W \frac{\partial w}{\partial h_w} \cdot \frac{\partial h_w}{\partial t} dx - \int_L \frac{\partial W}{\partial x} \left(D_w \frac{\partial h_w}{\partial x} \right) dx - \int_L W \cdot \frac{S_p^2}{2 \cdot p_i} \cdot \frac{\partial w}{\partial h_w} \cdot \frac{\partial h_w}{\partial x} dx + W \cdot D_w \frac{\partial h_w}{\partial x} \Big|_L = 0 \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} & -\int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{\partial w}{\partial h_w} \cdot \begin{pmatrix} N_1 N_1 & N_1 N_2 \\ N_2 N_1 & N_2 N_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \dot{h}_{w,i} \\ \dot{h}_{w,i+1} \end{pmatrix} \cdot dx - \int_{x_i}^{x_{i+1}} D_w \cdot \begin{pmatrix} N_1' N_1' & N_1' N_2' \\ N_2' N_1' & N_2' N_2' \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} h_{w,i} \\ h_{w,i+1} \end{pmatrix} dx - \dots \\ & - \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{S_p^2}{2 \cdot p_i} \cdot \frac{\partial w}{\partial h_w} \cdot \begin{pmatrix} N_1 N_1' & N_1 N_2' \\ N_2 N_1' & N_2 N_2' \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} h_{w,i} \\ h_{w,i+1} \end{pmatrix} dx + N_i \cdot D_w \frac{h_{w,j} \cdot \partial N_j}{\partial x} \Big|_0^L = 0 \quad (4.25) \end{aligned}$$

$$w = a \cdot h_w - b \cdot h_w^2 + c \cdot h_w^3 \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial w}{\partial h_w} = a - 2 \cdot b \cdot h_w + 3 \cdot c \cdot h_w^2 \quad (4.27)$$

$$D_w = D_{w,ref} \left(0,05 + \frac{0,95}{1 + \left(\frac{1 - h_w}{1 - HR_c} \right)^{n_w}} \right) \cdot \exp \left[\frac{E_w}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right] \left(0,3 + \sqrt{\frac{13}{t_e}} \right) \quad (4.28)$$

$$M_h \cdot \{\dot{h}_w\}^t + (K_h + G_h) \cdot \{h_w\}^t = \{F_h\}^t \quad (4.29)$$

Las matrices elementales para elementos lineales unidimensionales de longitud h_{elem} , M_h^e , K_h^e y G_h^e , resultan de acuerdo a las Ecuaciones (4.30), (4.31) y (4.32), respectivamente. Para la determinación de K_h^e se debe tener en cuenta a la recursividad que implica la dependencia de D_w de h_w , incógnita, que requiere una asunción simplificada que permita estimar a priori un valor para D_w . Por ello, se optó por considerar el valor de h_w para el tiempo $t - \Delta t$ para el cálculo de D_w . Debido a que la variación de h_w en el tiempo es gradual, el error que implica esta simplificación es pequeño e implica importantes beneficios prácticos para el algoritmo.

$$M_h^e = \frac{h_{elem}}{60} \begin{pmatrix} 20a - 5b(x_{i+1} + 3x_i) + 2c(6x_i^2 + 3x_i x_{i+1} + x_{i+1}^2) & 10a - 5b(x_{i+1} + x_i) + c(3x_i^2 + 4x_i x_{i+1} + 3x_{i+1}^2) \\ 10a - 5b(x_{i+1} + x_i) + c(3x_i^2 + 4x_i x_{i+1} + 3x_{i+1}^2) & 20a - 5b(x_{i+1} + 3x_i) + 2c(x_i^2 + 3x_i x_{i+1} + 6x_{i+1}^2) \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

$$K_h^e = \frac{D_{w,ref}}{h_{elem}} \cdot \exp \left(\frac{E_w}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right) \cdot \left(0,05 + \frac{0,95}{1 + \left(\frac{1 - h_{w,t - \Delta t}}{1 - HR_c} \right)^{n_w}} \right) \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

$$G_h^e = \frac{S^2}{24 \cdot p_i} \cdot (6a - 2b(x_{i+1} + 2x_i) + c(3x_i^2 + 2x_i x_{i+1} + x_{i+1}^2)) \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.32)$$

4.1.4. Variable contenido de cloruro

La Ecuación (4.2) puede reescribirse como la Ecuación (4.33).

$$w \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) \frac{\partial C_f}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial C_f}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f} \right) - D_s \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \right) - \bar{v} \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (4.33)$$

El método de Galerkin aplicado a la Ecuación (4.33) en una dimensión, mediante la función de ponderación W , resulta en la Ecuación (4.34). A partir de ella, puede obtenerse la formulación débil, Ecuación (4.35).

$$-\int_L W \cdot w \left(I + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) \frac{\partial C_f}{\partial t} dx + \int_L W \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial C_f}{\partial x} \left(I + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f} \right) - D_s \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \right) dx - \dots$$

$$\dots - \int_L W \cdot \bar{v} \frac{\partial C_f}{\partial x} dx = 0 \quad (4.34)$$

$$-\int_L W \cdot w \left(I + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) \frac{\partial C_f}{\partial t} dx - \int_L \frac{\partial W}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial C_f}{\partial x} \left(I + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f} \right) - D_s \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) dx - \dots$$

$$\dots - \int_L W \cdot \bar{v} \frac{\partial C_f}{\partial x} dx + W \cdot \left(D_s \left(I + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f} \right) - D_s \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \frac{\partial C_f}{\partial x} \Big|_L = 0 \quad (4.35)$$

La discretización del dominio en la suma de elementos, utilizando como funciones de ponderación a las mismas funciones de forma, resulta en la Ecuación (4.36), o su equivalente matricial en la Ecuación (4.38).

$$-\int_{x_i}^{x_{i+1}} w \left(I + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right) \cdot \begin{pmatrix} N_1 N_1 & N_1 N_2 \\ N_2 N_1 & N_2 N_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \dot{C}_{f,i} \\ \dot{C}_{f,i+1} \end{pmatrix} dx - \dots$$

$$\dots - \int_{x_i}^{x_{i+1}} D_s \cdot \left(\left(I + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f} \right) - \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \cdot \begin{pmatrix} N_1' N_1' & N_1' N_2' \\ N_2' N_1' & N_2' N_2' \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{f,i} \\ C_{f,i+1} \end{pmatrix} dx - \dots$$

$$\dots - \int_{x_i}^{x_{i+1}} \bar{v} \cdot \begin{pmatrix} N_1 N_1' & N_1 N_2' \\ N_2 N_1' & N_2 N_2' \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{f,i} \\ C_{f,i+1} \end{pmatrix} dx + N_i \cdot D_s \cdot \left(\left(I + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f} \right) - \frac{zF}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \cdot \frac{C_{f,j} \cdot \partial N_j}{\partial x} \Big|_0^L = 0 \quad (4.36)$$

$$D_s = D_{s,ref} \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \left(\frac{t_{ref}}{t} \right)^m \quad (4.37)$$

$$M_C \cdot \{ \dot{C}_f \}^t + (K_C + G_C) \cdot \{ C_f \}^t = \{ F_C \}^t \quad (4.38)$$

En esta relación, w surge a partir del valor determinado para h_w . Por otra parte, el valor de D_s resulta definido considerando por la temperatura T , según la Ecuación (1.48).

Las matrices elementales para elementos lineales unidimensionales de longitud h_{elem} , M_T^e y K_T^e , resultan de la integración, de acuerdo a las Ecuaciones (4.39) y (4.40), respectivamente.

$$M_C^e = (a \cdot h_w - b \cdot h_w^2 + c \cdot h_w^3) \cdot \left(1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f}\right) \cdot \frac{h_{elem}}{6} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

$$K_C^e = D_s \cdot \left[\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C_f}\right) - \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \frac{1}{h_{elem}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

$$G_C^e = \frac{\bar{v}}{2} \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

4.2. Análisis de sensibilidad y adopción de valores para los parámetros utilizados

4.2.1. Parámetros de temperatura

El hormigón con agregados graníticos presenta una difusividad térmica, h_2 , entre $8,6 \cdot 10^{-7}$ y $13,1 \cdot 10^{-7}$ m²/s, estimado como valor típico a $11,1 \cdot 10^{-7}$ m²/s (ACI 207.1R 1996). Por otro lado, si bien este parámetro no fue determinado en los hormigones en estudio, la velocidad de transporte de calor es cinco órdenes de magnitud mayor a la de transporte de cloruro. Con lo cual, la consideración de variación de temperatura puede hacerse a groso modo, pues el transporte de calor resulta prácticamente instantáneo cuando se lo compara con el transporte de cloruro.

Para los modelos de temperatura se utilizaron los registros de temperatura media diaria presentados en la Figura 4.1, y los de temperaturas máximas y mínimas presentados en la Figura 4.2.

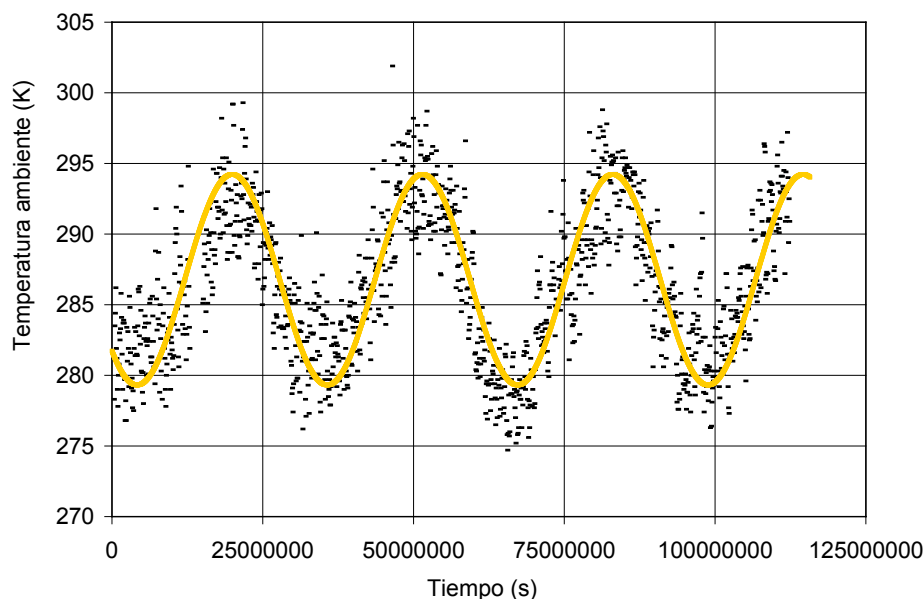


Figura 4.1. Evolución de la temperatura ambiente media diaria en Mar del Plata, 2005-08.

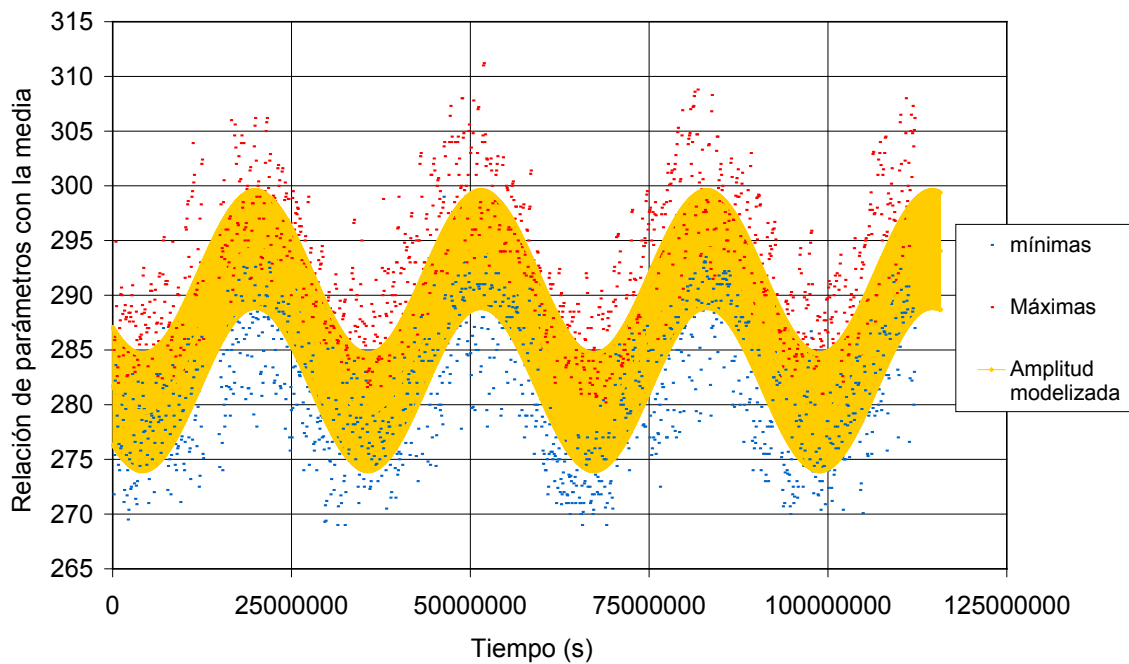


Figura 4.2. Evolución de temperaturas ambiente máxima y mínima diarias en la ciudad de Mar del Plata, 2005-08.

Con el fin de determinar la incidencia de la variación de temperatura, en la Figura 4.3 se presenta la modelización de una capa de 15cm de espesor con difusividad térmica de $8,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, en la que se consideró una variación sinusoidal de la temperatura exterior, con una temperatura media de 283,7K y una amplitud de 12,34K, por un período de 3 días. En la Figura 4.4 se presentan las variaciones de temperatura en la superficie y a profundidades de 2,5, 5 y 15cm. En la misma puede apreciarse más claramente la disminución en el rango de variación con la profundidad.

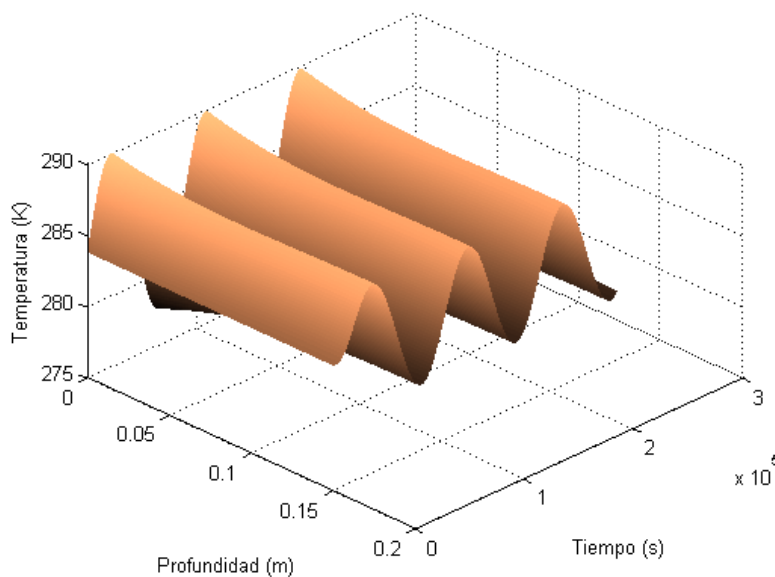


Figura 4.3. Evolución de la temperatura durante 3 días en capa de hormigón de 0,15m.

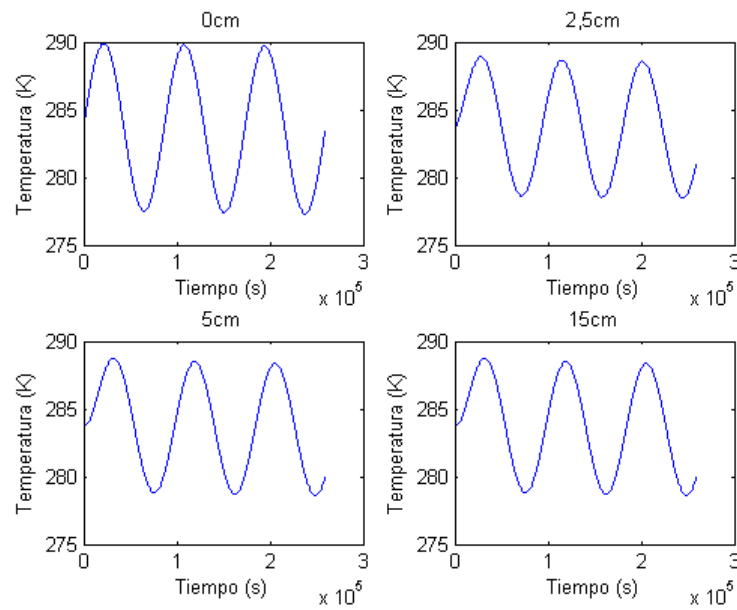


Figura 4.4. Evolución de la temperatura durante 3 días a profundidades de 0, 2,5, 5 y 15cm.

La variación del rango relativo de cambio de temperatura (relaciones entre rangos máxima-mínima a cada profundidad y el rango en la superficie) resultante se presenta en la Figura 4.5.

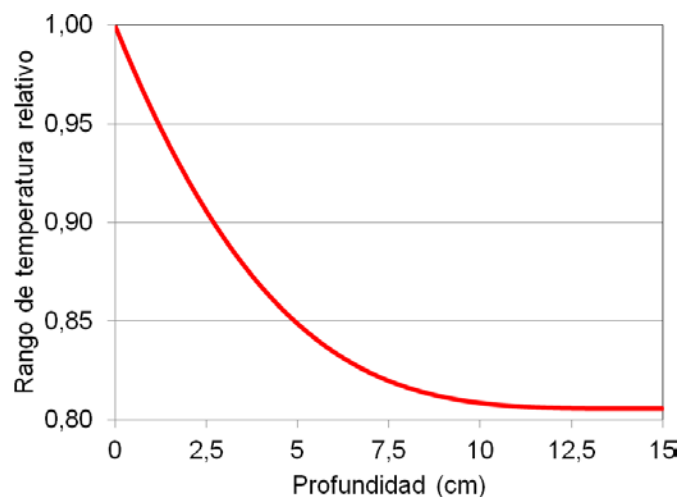


Figura 4.5. Variación del rango de temperatura relativo con la profundidad, para un período de 3 días.

Si además se considera la variación sinusoidal estacional, al rango de variación diario se le superpone el rango de variación estacional, con lo que el rango total se amplía.

En las Figuras 4.6 y 4.7 se presenta la modelización con el mismo valor de difusividad térmica, de una variación sinusoidal compuesta (diaria sobre estacional), para un período de 3 años y 15cm de profundidad. Los rangos utilizados corresponden a los registrados en la ciudad de Mar del Plata en el período 2007-2010. La variación del rango relativo se presenta en la Figura 4.8, donde se aprecia una disminución menor con la profundidad, debido a que el rango estacional supera ampliamente al rango diario, pero se produce con un período 365 veces mayor. Esto permite mayor tiempo para que la inercia térmica del hormigón sea contrarrestada.

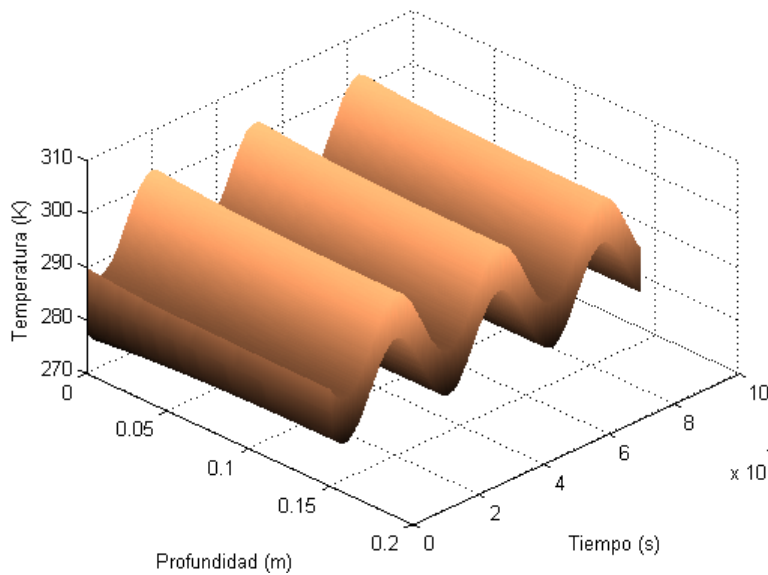


Figura 4.6. Evolución de la temperatura durante 3 años en capa de hormigón de 0,15m.

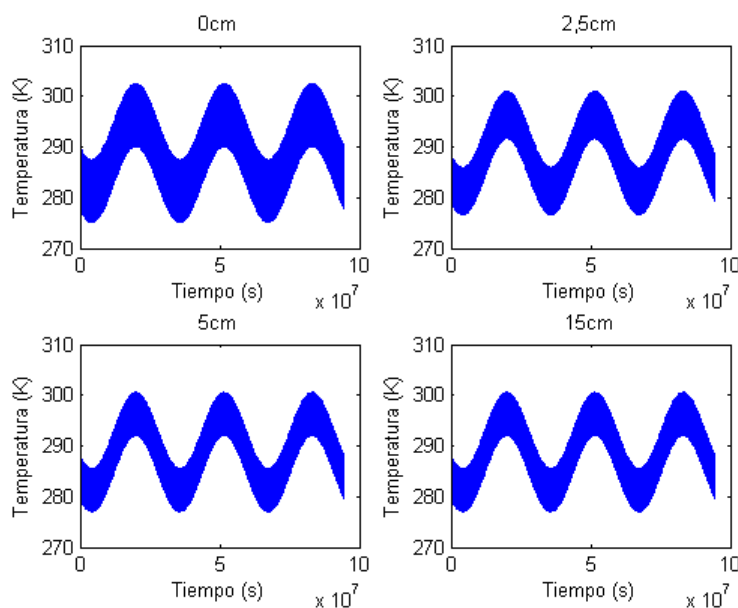


Figura 4.7. Evolución de la temperatura durante 3 años a profundidades de 0, 2,5, 5 y 15cm.

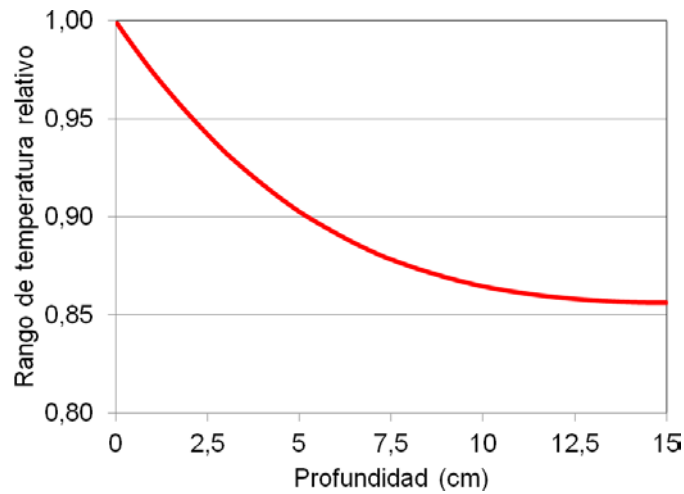


Figura 4.8. Variación del rango de temperatura relativo con la profundidad, para un período de 3 años.

4.2.2. Parámetros de humedad

La variación del contenido de solución de poro, en función de la humedad relativa se obtuvo a partir de las determinaciones en el inciso 3.1.5. En la Figura 4.9 se presentan las regresiones de las isotermas de adsorción de agua. El parámetro h_w es el valor de la humedad relativa en tanto por uno.

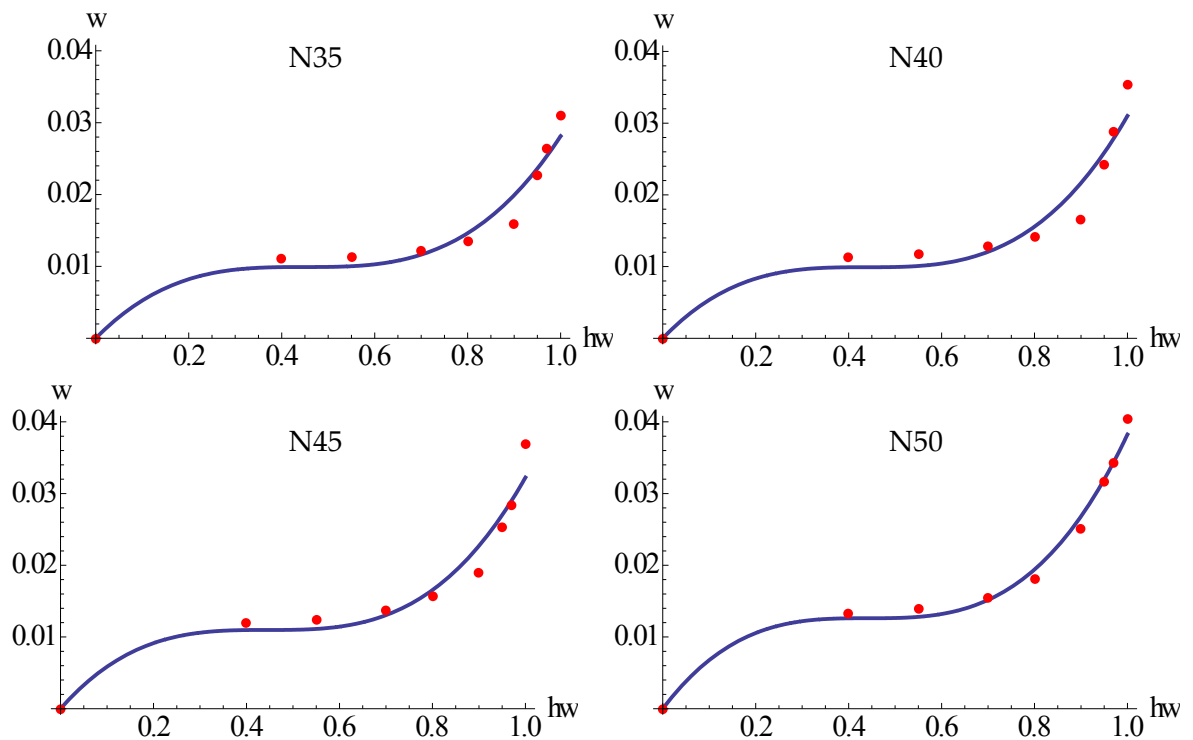


Figura 4.9. Isotermas según regresiones a equilibrios higroscópicos.

A partir de las regresiones presentadas, se calcularon las capacidades de humedad, $\partial w/\partial h_w$, como la derivada de las funciones cúbicas regresionadas. Las capacidades resultantes se presentan en la Figura 4.10, y las Ecuaciones (4.42), (4.43), (4.44) y (4.45), para los hormigones N35, N40, N45 y N50, respectivamente. Las regresiones matemáticas se realizaron con la restricción $\partial w/\partial h_w > 0$.

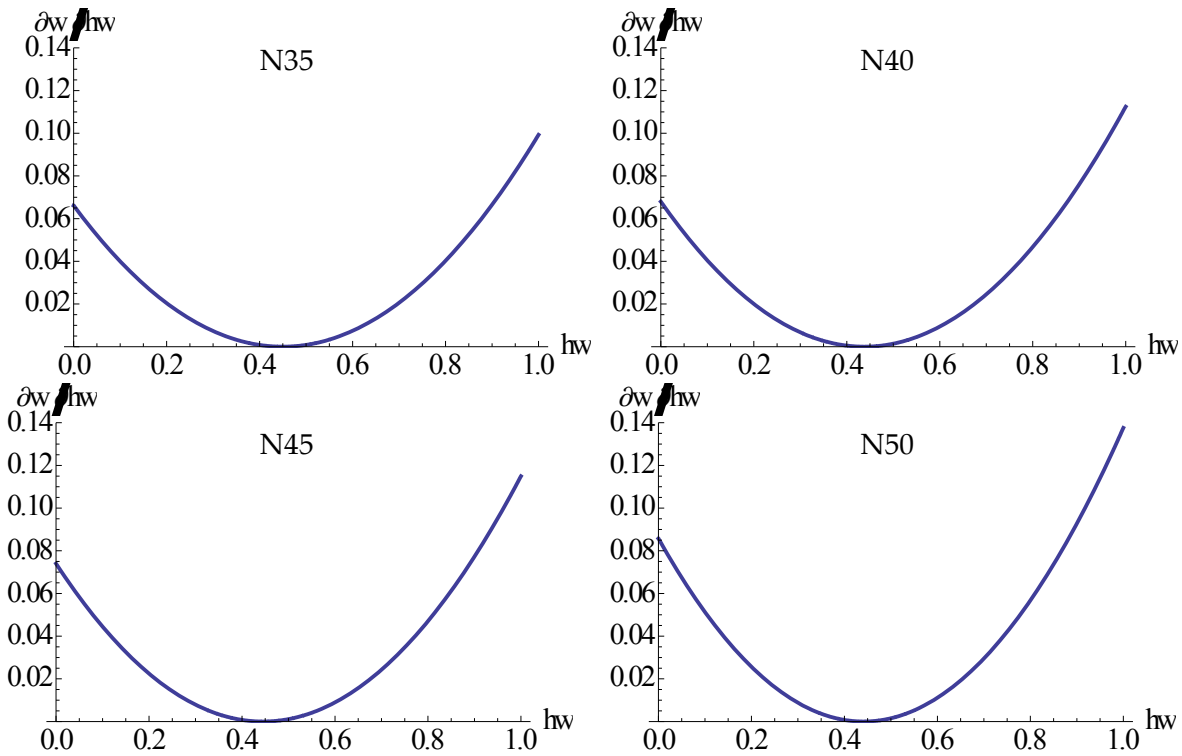


Figura 4.10. Capacidades de humedad de los hormigones.

$$\frac{\partial w}{\partial h_w} = 0,0662 - 0,2944 \cdot h_w + 0,3275 \cdot h_w^2 \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial w}{\partial h_w} = 0,0680 - 0,3108 \cdot h_w + 0,3552 \cdot h_w^2 \quad (4.43)$$

$$\frac{\partial w}{\partial h_w} = 0,0740 - 0,3324 \cdot h_w + 0,3734 \cdot h_w^2 \quad (4.44)$$

$$\frac{\partial w}{\partial h_w} = 0,0858 - 0,3888 \cdot h_w + 0,4406 \cdot h_w^2 \quad (4.45)$$

Respecto a la difusión de vapor de agua, D_w , este parámetro varía con la humedad relativa de acuerdo a la Ecuación (1.94). Primeramente, de las determinaciones experimentales del inciso 3.1.6, se desprenden los parámetros de la Tabla 4.1 (ver Figuras 3.21 y 3.23). Estos coeficientes fueron obtenidos mediante la primera ley de Fick, considerando

la hipótesis simplificativa de que D_w es independiente de HR . Dado que $HR=75\%$ (0,75) corresponde al valor usualmente utilizado para HR_c , los datos de la Tabla 4.1 pueden utilizarse para calcular $D_{w,ref}$ según la Ecuación (4.28), utilizando $n_w=16$, $E_w/R=3700K$ y $T_o=296K$. Debe mencionarse que esta consideración fue realizada utilizando coeficientes correspondientes a régimen estacionario, lo que podría implicar alguna diferenciación respecto al régimen no estacionario real.

Respecto a la influencia del tiempo sobre D_w , hormigones con baja relación a/mc y alto contenido de cemento pueden considerarse con una variación muy baja luego de los 28 días de edad [Saetta *et al.* 1993]. Por lo tanto, se optó por desestimar el efecto del transcurso del tiempo propuesto por la Ecuación (1.97).

Tabla 4.1. Coeficientes de difusión de humedad de hormigones Nxx.

	HR=75%	
	Flujo (g·cm/(m ² ·h))	D_w (10 ⁻⁷ m ² /s)
N35	0,001413/0,0038465	2,551
N40	0,001596/0,0038465	2,881
N45	0,001803/0,0038465	3,255
N50	0,001814/0,0038465	3,275

Los perfiles de humedad para cada hormigón, considerando la evolución de temperatura de la Figura 4.6, y los parámetros de humedad mencionados, permite obtener la evolución de la humedad dentro de los poros. En la Figura 4.11 se presenta el registro de humedades relativas ambiente en la ciudad de Mar del Plata utilizado como condición de borde para la determinación del flujo de humedad.

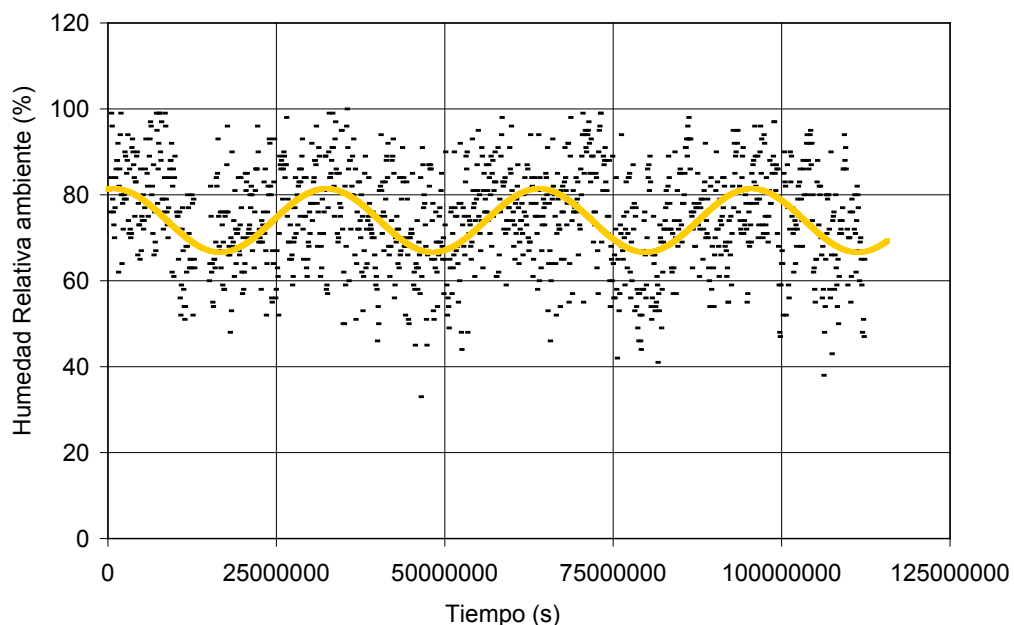


Figura 4.11. Evolución de la humedad relativa ambiente en Mar del Plata, 2007-10.

A partir de la información mencionada, se determinó la evolución de la humedad relativa dentro de los hormigones Nxx, con valores respectivos a cada hormigón. En las Figuras 4.12 a 4.15 se presentan las evoluciones de humedad obtenidas. En éste análisis se obvió el aporte del término S_p , puesto que involucra un nivel de indeterminación muy alto respecto al tiempo que la superficie del hormigón se mantiene húmeda, y existe ingreso por capilaridad.

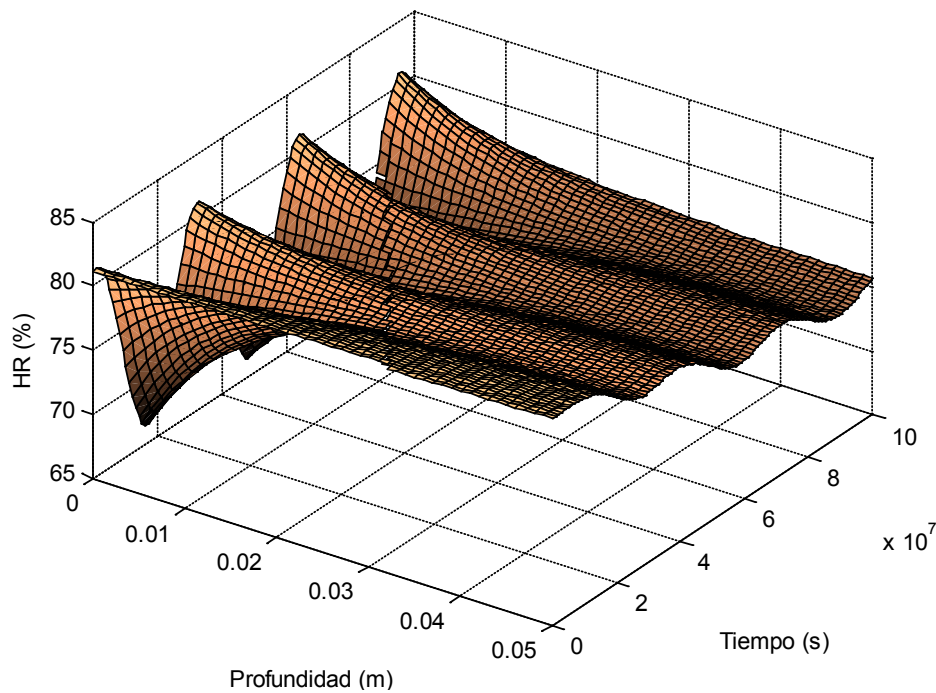


Figura 4.12. Evolución de la humedad relativa en el interior de hormigón N35.

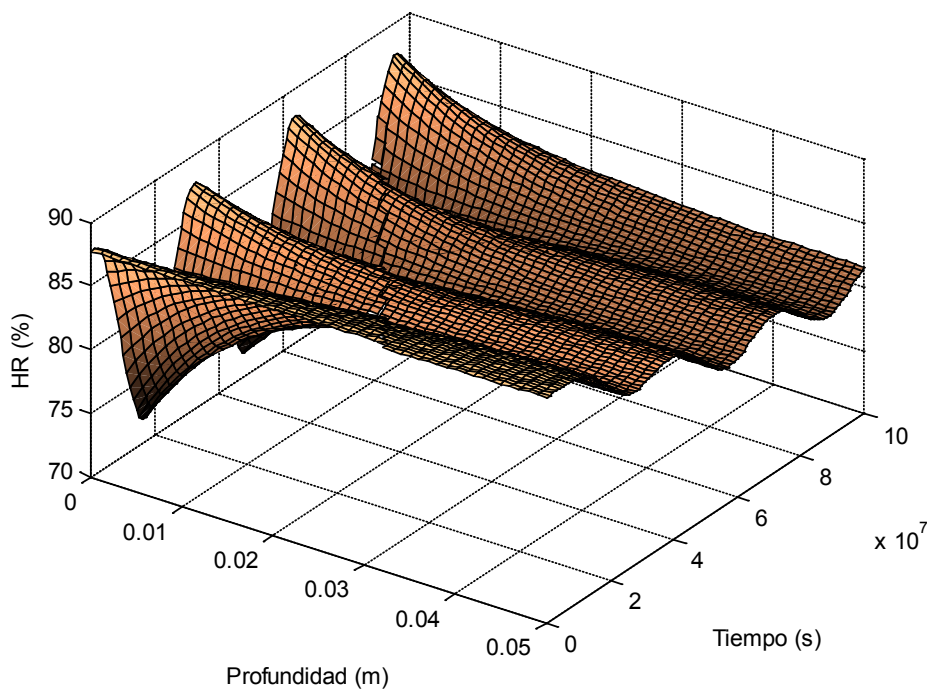


Figura 4.13. Evolución de la humedad relativa en el interior de hormigón N40.

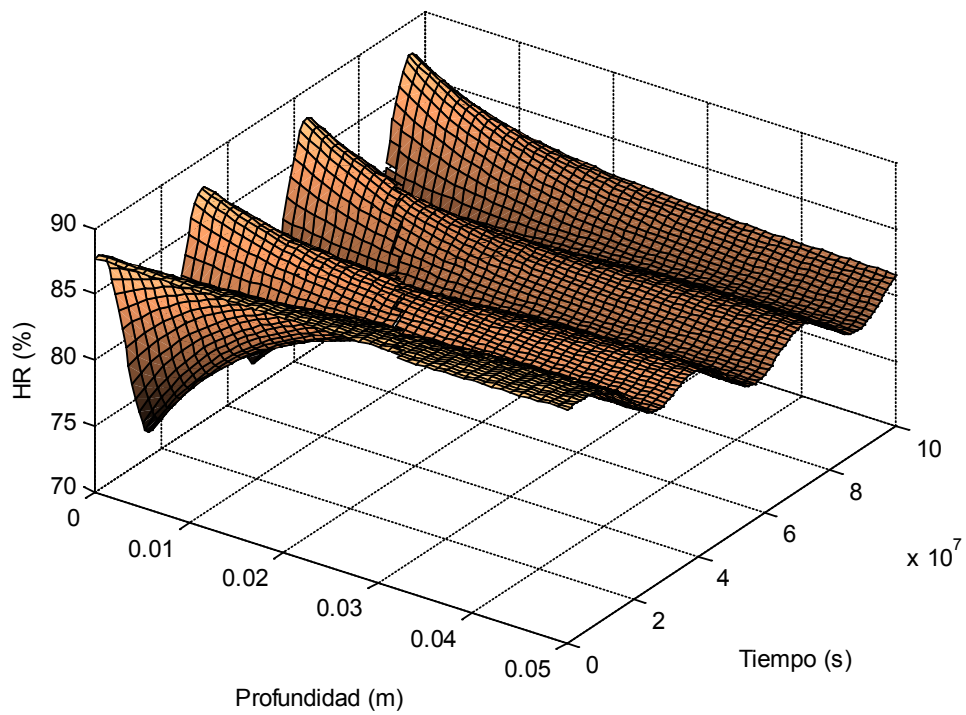


Figura 4.14. Evolución de la humedad relativa en el interior de hormigón N45.

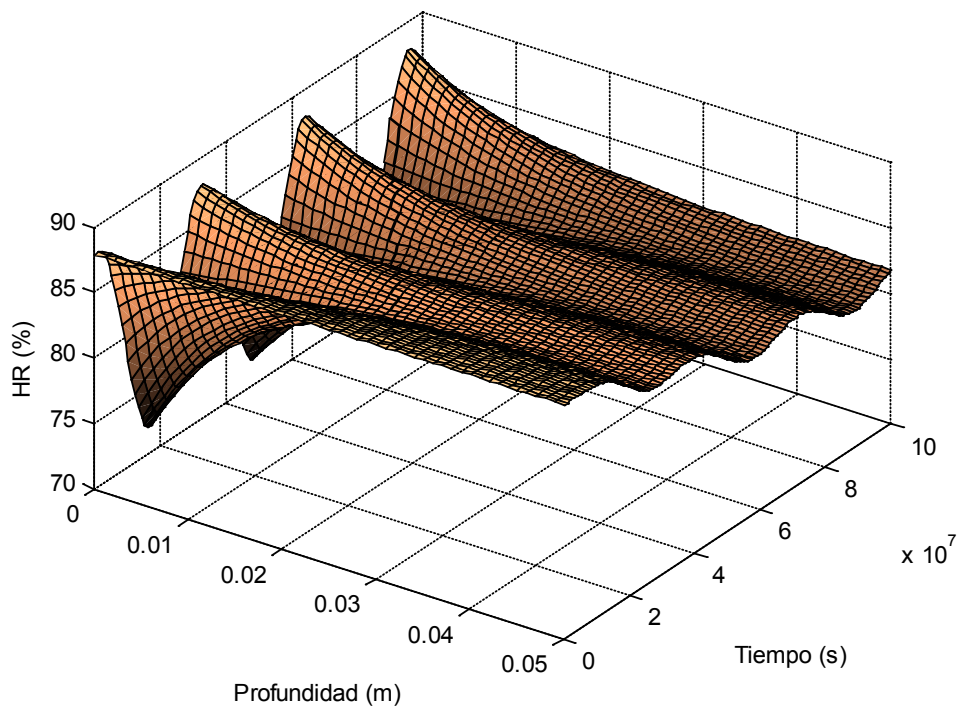


Figura 4.15. Evolución de la humedad relativa en el interior de hormigón N50.

En la Figura 4.16 se presenta una comparación entre los resultados cuando se varía el parámetro profundidad de la cara mojada, p_i . Puede observarse una alta incidencia

del mismo, lo que resulta lógico teniendo en cuenta que este parámetro determina el espesor de la zona convectiva. Si bien en cada ciclo de mojado o secado el tiempo de humectación o desecamiento determina aumentos o disminuciones de este espesor, solamente la modelización con un valor medio resulta viable. Esto resulta aplicable siempre que pueda considerarse que las condiciones atmosféricas mantienen el espesor p_i saturado, y a partir de allí la difusión es el mecanismo a través del cual se mueve la humedad hacia mayores profundidades. Esto no resulta una condición permanente en exposición atmosférica, debiéndose adoptar una simplificación a través de un coeficiente de minoración. Los registros utilizados muestran una frecuencia de días de lluvia de 0,3287, y un tiempo anual de precipitación cercano a 450h. Esto implica que el tiempo relativo que la superficie está en contacto con agua es cercano a 0,05. Por lo tanto, se aplicó este coeficiente de minoración a las velocidades de succión capilar determinadas. La incidencia del valor de la succión requiere estudios más detallados del fenómeno que permitan definir la incidencia de cantidades definidas de ciclos con efectos discretos.

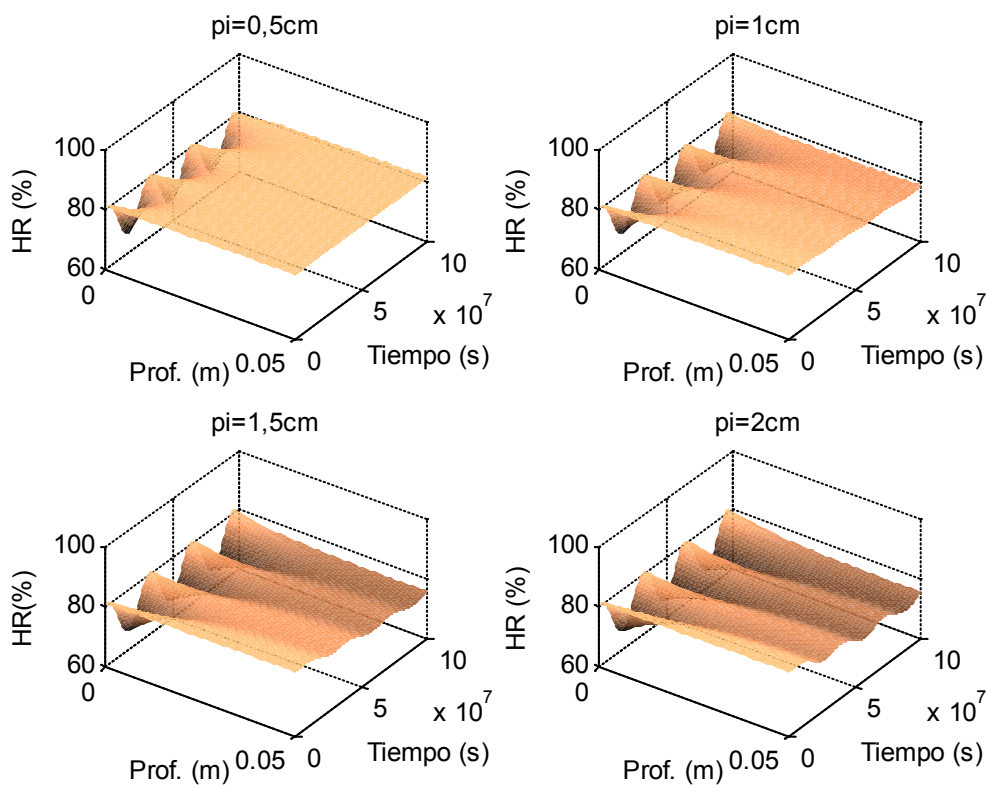


Figura 4.16. Incidencia de la profundidad de la cara mojada, p_i .

4.2.3. Parámetros de cloruro

Una vez determinados la temperatura y la humedad en el hormigón para cada instante, es posible la aplicación del algoritmo que analice el perfil de cloruro en el instante correspondiente.

Las regresiones de la isoterma de Freundlich (Ecuación (1.13)) a los datos de la Figura 3.46, resultan en los coeficientes de la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Coeficientes de Freundlich de retención de cloruro.

Coeficiente	Hormigón			
	N35	N40	N45	N50
α	0,8430	0,7221	0,7855	0,6013
β	0,5268	0,3601	0,3982	0,1759
R^2	0,86	0,88	0,90	0,82

La determinación de capacidades de retención de cloruro en hormigón siempre presenta variaciones significativas, por lo que su confiabilidad es limitada. Los datos analizados no manifiestan una tendencia respecto a la relación a/mc de cada hormigón. Debido al mayor número de datos que se utilizó para la serie N40, resulta en los parámetros con mayor nivel de certeza. Por otra parte, estos valores se ubican próximos a la media aritmética del conjunto de series. Por ello, se considera los valores de la serie N40 para las modelizaciones de todos los hormigones. Entonces, la capacidad de retención de cloruro, $\partial C_b / \partial C_f$, resultan de acuerdo a la Ecuación (4.46). Por simplicidad, se considera la concentración C_f correspondiente a la profundidad x y el instante $t-\Delta t$ para cada iteración, lo que no implica un error de significancia.

$$\frac{\partial C_b}{\partial C_f} = 0,7221 \cdot 0,3601 \cdot C_f^{(0,7221-1)} \quad (4.46)$$

En la Figura 4.17 se presenta el resultado de dos modelizaciones de ingreso con tres años de exposición, considerando la retención de cloruro de acuerdo a la Ecuación (4.46), y sin considerarla. La diferencia resulta significativa considerando el corto período utilizado. De forma similar, se realizaron modelizaciones variando los parámetros de retención de cloruro para los cuatro pares de valores de la Tabla 4.2 (Figura 4.18), con el fin de corroborar la influencia relativa de utilizar valores iguales para las cuatro series de hormigones. Los cambios en los resultados de la modelización son mínimos, lo que confirma la hipótesis de que el error de adoptar un único par de valores para las cuatro series es pequeño.

Respecto al potencial de membrana, se asume una distribución simplificada del campo, con una distribución en función del gradiente de concentración. En la Figura 4.19, se presentan perfiles modelados para tres años de exposición, variando el campo intrínseco en $\partial \phi / \partial x = 0,03, 0,02, 0,01$ y $0V/m$. La incidencia mostrada es apreciable; sin embargo, la misma debe ser tomada con precaución ya que la metodología para la medición de la difusividad incluye implícitamente al efecto membrana. La importante incidencia presentada amerita estudios pormenorizados de este aspecto. Si bien el efecto membrana puede ser medido con relativa facilidad en probetas saturadas en condiciones de laboratorio, el desarrollo de un potencial intrínseco, su variación con la humedad relativa y el gradiente

de concentraciones son aspectos que necesitan ser cuantificados en el hormigón en exposición atmosférica. Sobretudo, teniendo en cuenta que los parámetros de incidencia a verificar sufren variaciones en el tiempo.

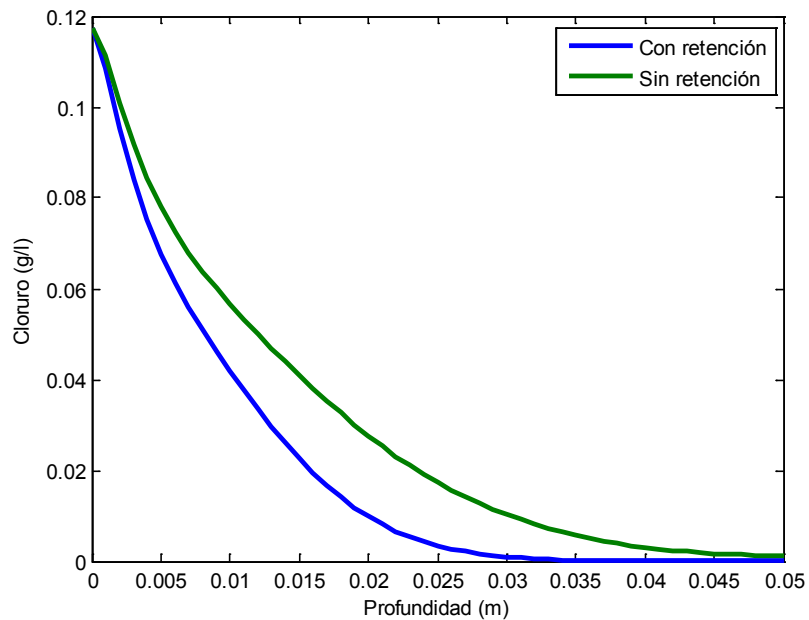


Figura 4.17. Influencia de la capacidad de retención en la modelización.

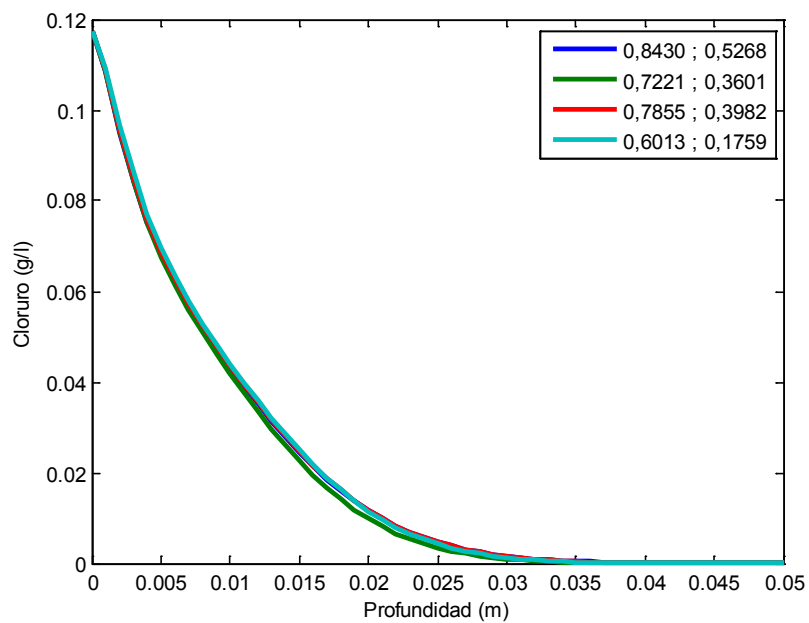


Figura 4.18. Incidencia de valores de parámetros de retención en la modelización.

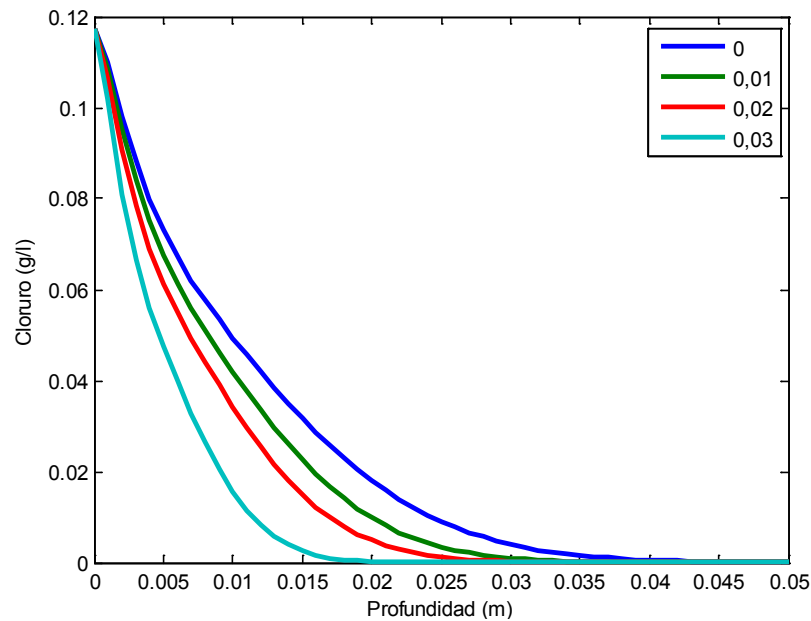


Figura 4.19. Incidencia del potencial de membrana en la modelización.

4.3. Modelización numérica y ajuste a datos experimentales

En la Tabla 4.3 se presenta un resumen con los valores para los parámetros determinados y presentados en el Capítulo 3 y en el inciso 4.2, para los hormigones Nxx. Los valores indicados con (*) son datos estimados recogidos de la bibliografía. En la Tabla 4.4 se presentan los valores de parámetros para las condiciones de borde a introducir en el modelo numérico.

Estos resultados son utilizados para la comparación de la estimación mediante el modelo presentado precedentemente y los perfiles de ingreso determinados en las probetas en la ciudad de Mar del Plata (ver Figura 3.43).

Tabla 4.3. Valores para coeficientes a introducir en el modelo numérico.

Coeficiente	Unidad	Hormigón			
		N35	N40	N45	N50
S_p	$10^{-6} \text{ m/s}^{1/2}$	1,44	1,68	2,42	2,88
D_s	$10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	3,82	3,88	9,60	5,15
p	m^3/m^3	0,0803	0,0868	0,0891	0,0888
D_w	$10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	2,44	2,79	3,09	2,84
Isoterma de adsorción de agua	a	0,0662	0,0680	0,0740	0,0858
	b	0,2944	0,3108	0,3324	0,3888
	c	0,3275	0,3552	0,3734	0,4406
v	10^{-13} m/s	5,63	8,45	170,84	24,80
p_i^*	m	0,015		0,020	
m^*	-	0,2			
h_2^*	$10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	8,6			
HRc^*	-	0,75			
n_w^*	-	16			
F^*	C/mol	96485,3			
R^*	J/(mol·K)	8,314472			
$\partial\phi/\partial x^*$	V/m	0,015			
$\partial C_b/\partial C_f$	α	0,7221			
	β	0,3601			
$1+\partial \ln \gamma / \partial \ln c^*$		1			
E_w/R^*	K	3700			

Tabla 4.4. Valores para condiciones de borde a introducir en el modelo numérico.

Exposición	Coeficiente	Unidad	Hormigón			
			N35	N40	N45	N50
Inmersión	C_s	g/l	0,035	0,100	0,100	0,120
	C_o	g/l	0			
	$h_{w,0}$	-	0,74			
	Estado	-	Saturado ($w=p$)			
	T_o (constante)	K	293			
Atmósfera marina	C_s	g/l	0,106			
	C_o	g/l	0			
	$h_{w,0}$	-	0,74			
	Amplitud de humedad estacional (entre media y media)	-	0,15			
	T_o	K	288			
	Amplitud térmica diaria (entre máxima y mínima)	K	12,34			
	Amplitud térmica estacional (entre media y media)	K	14,20			

En las Figuras 4.20 a 4.23 se presentan las modelizaciones (línea azul), junto con los perfiles de cloruro libre determinados experimentalmente en probetas en inmersión en solución NaCl 30g/l. Los contenidos están expresados en g/l de solución de poro.

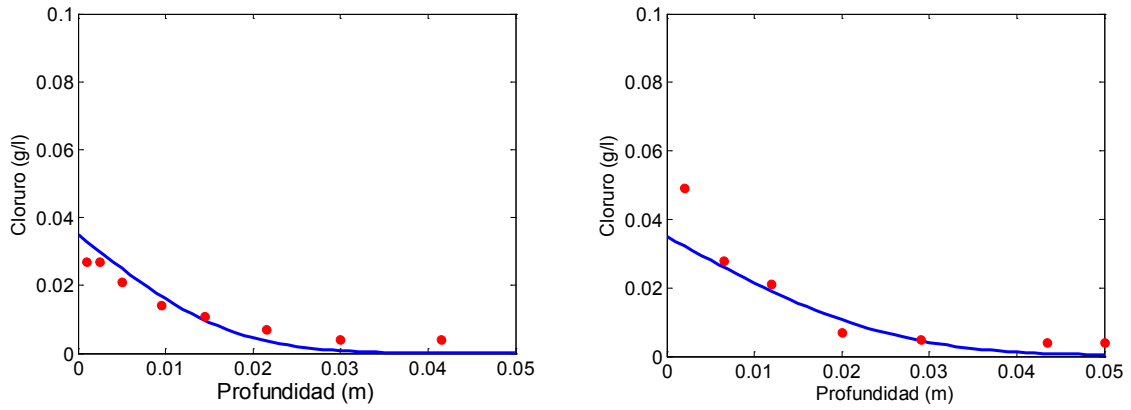


Figura 4.20. Modelización para N35 en inmersión, 6 y 12m.

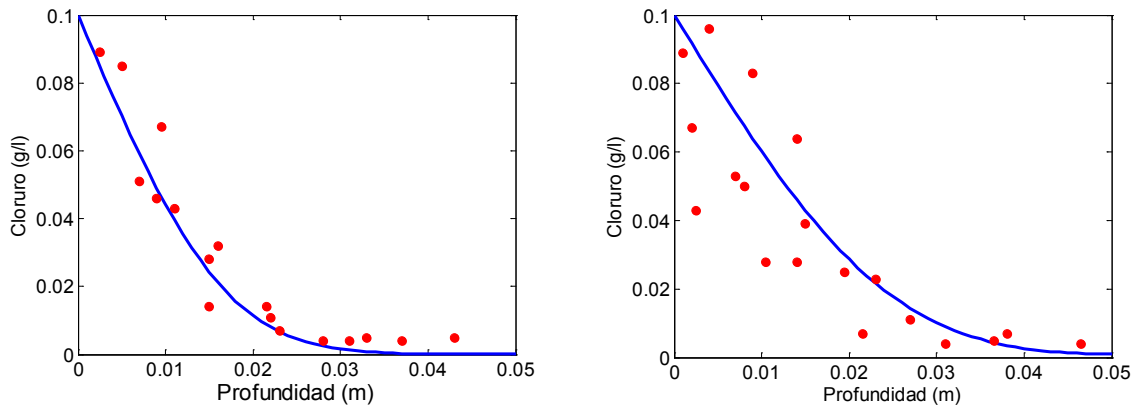


Figura 4.21. Modelización para N40 en inmersión, 6 y 12m.

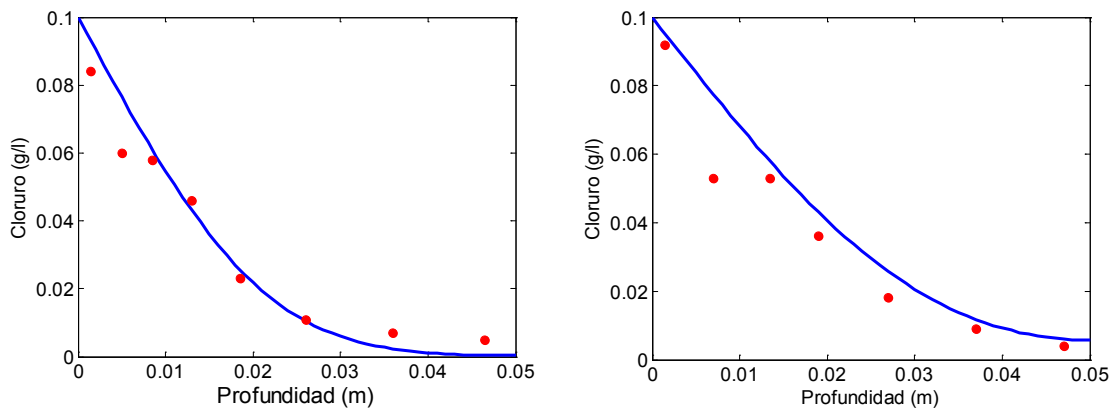


Figura 4.22. Modelización para N45 en inmersión, 6 y 12m.

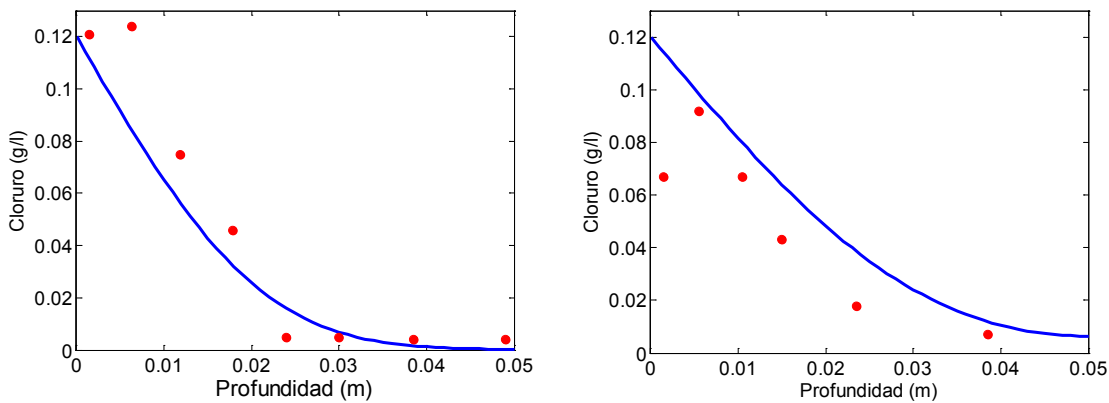


Figura 4.23. Modelización para N50 en inmersión, 6 y 12m.

Los resultados de las modelizaciones se ajustan muy bien a los datos experimentales en inmersión. Como excepción, debe mencionarse el caso del hormigón N50, con 12 meses de exposición (Figura 4.23, derecha), donde el modelo generalizadamente resultó en mayores contenidos a los determinados. Sin embargo, debe considerarse que el perfil obtenido para esta edad guarda singularidades que no están en consonancia con el comportamiento habitual del hormigón, el perfil experimental presentó contenidos menores a los determinados con 6 meses de exposición. Ya que la determinación del perfil de ingreso es destructiva, las porciones de hormigón sobre las que se determinó cada cual son diferentes, y podría darse una explicación en la heterogeneidad del hormigón. Dado que es el único perfil que muestra diferencias respecto al modelo numérico, podrían plantearse dudas respecto a la fiabilidad de este perfil experimental.

En las Figuras 4.24 a 4.27 se presenta la comparación entre el perfil de ingreso modelizado y los perfiles de exposición en atmósfera marina, determinados experimentalmente con 16 meses de exposición y presentados anteriormente en la Figura 3.43. Los contenidos de cloruro presentados corresponden a cloruro libre, expresado en g/l de solución de poro.

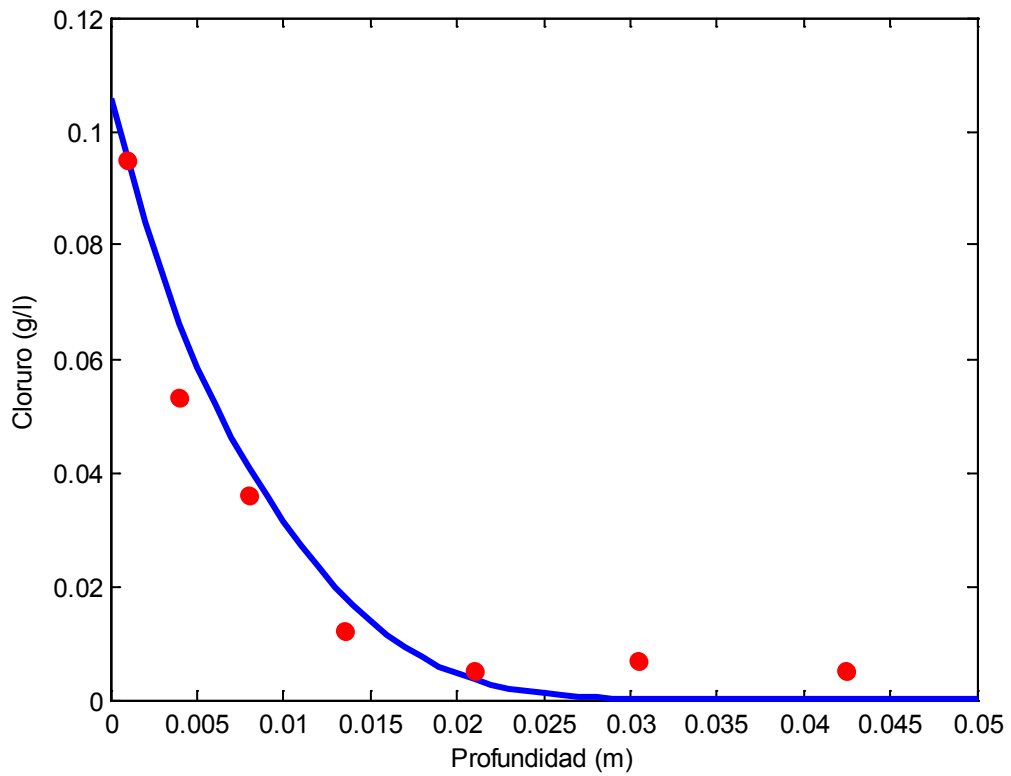


Figura 4.24. Modelización para N35 en exposición atmosférica, 16m.

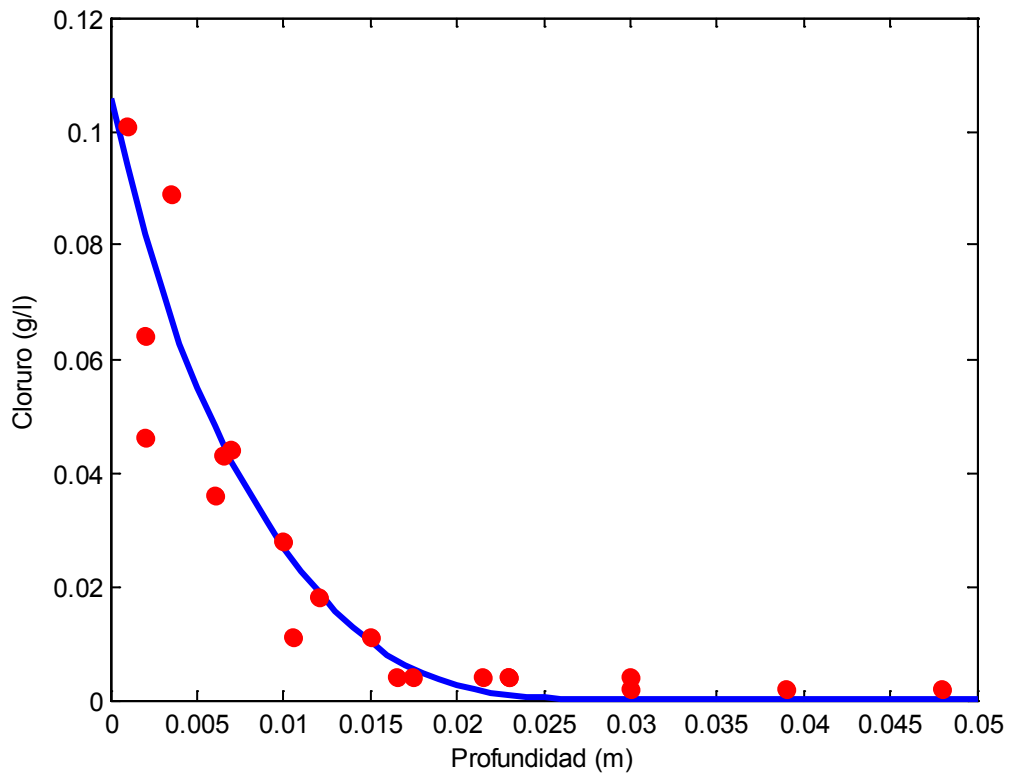


Figura 4.25. Modelización para N40 en exposición atmosférica, 16m.

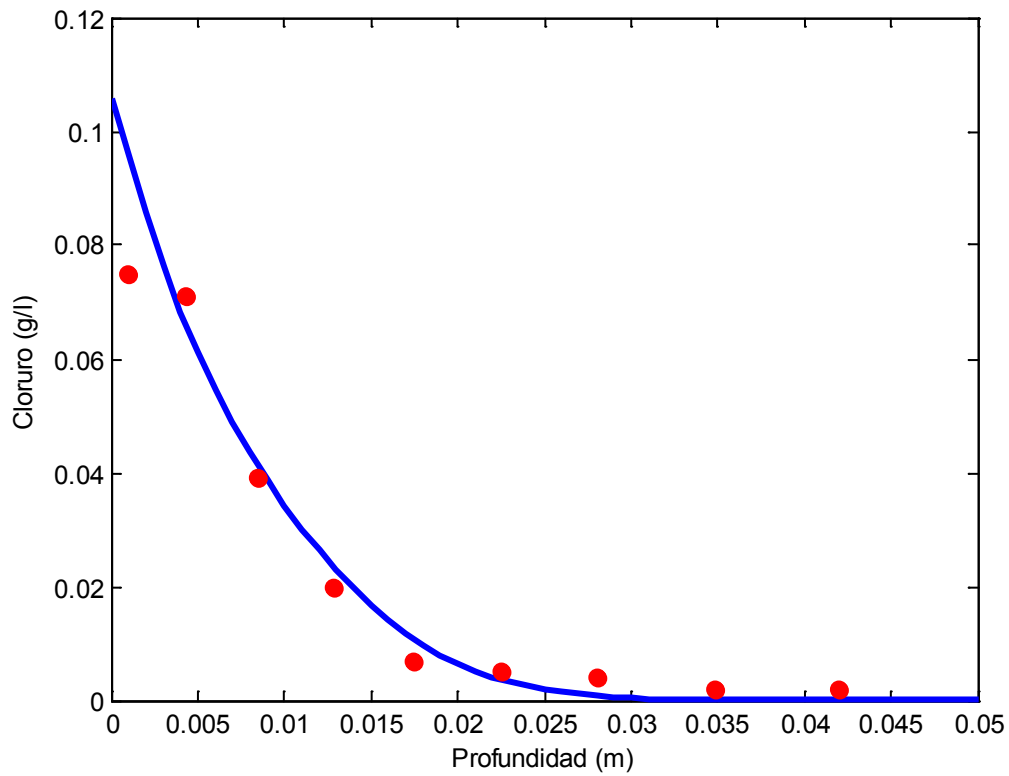


Figura 4.26. Modelización para N45 en exposición atmosférica, 16m.

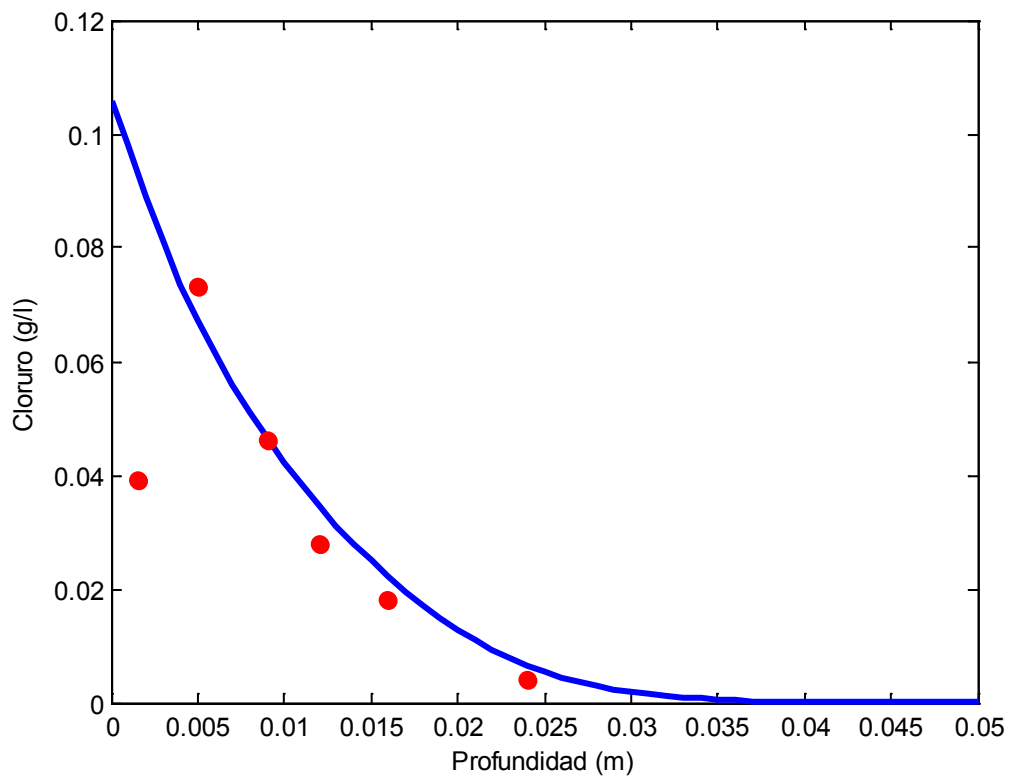


Figura 4.27. Modelización para N50 en exposición atmosférica, 16m.

La correlación entre el modelo y los perfiles de ingreso en atmósfera natural es muy buena. Es de destacar que todos los valores para los parámetros utilizados en la modelización fueron determinados independientemente de los resultados de perfiles de ingreso de cloruro. Con lo cual, el modelo presentado muestra aptitudes para realizar aproximaciones para la predicción de perfiles de ingreso de cloruro, basándose en análisis de laboratorio sobre muestras de hormigón estándar.

El modelo presentado no resulta capaz de simular la reducción del contenido de cloruro en la zona superficial por efectos climáticos, como el presentado en la Figura 4.27. Si bien este aspecto es un fenómeno localizado, resulta interesante de considerar en desarrollos futuros. Finalmente, se presenta en las Figuras 4.28 a 4.31 la evolución en el tiempo de los perfiles modelizados para los cuatro hormigones, para un período de exposición de 3 años. La concentración superficial, C_s , es función del contenido de humedad a nivel superficial del hormigón.

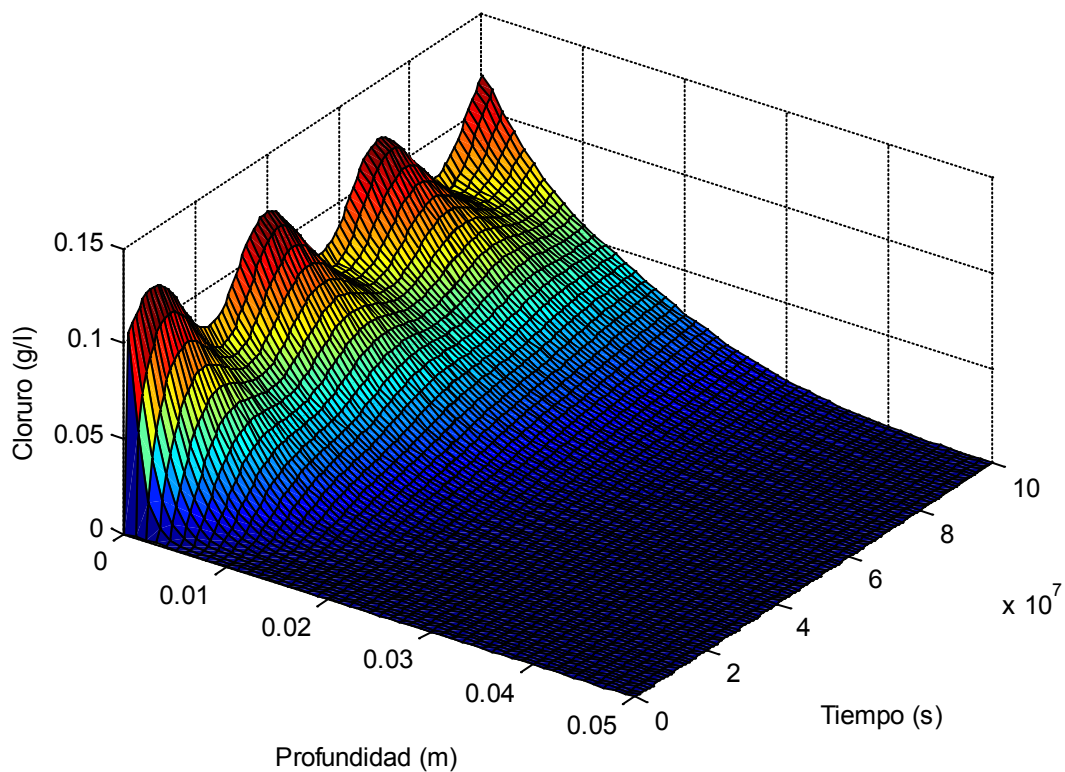


Figura 4.28. Modelización para N35 en exposición atmosférica.

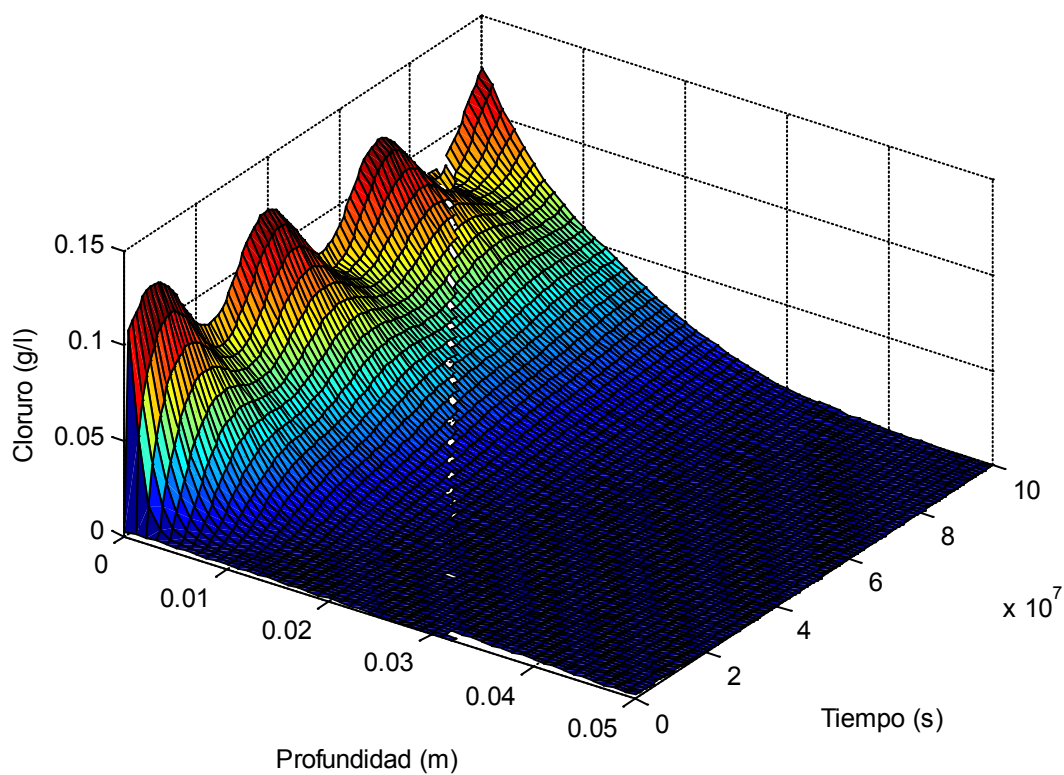


Figura 4.29. Modelización para N40 en exposición atmosférica.

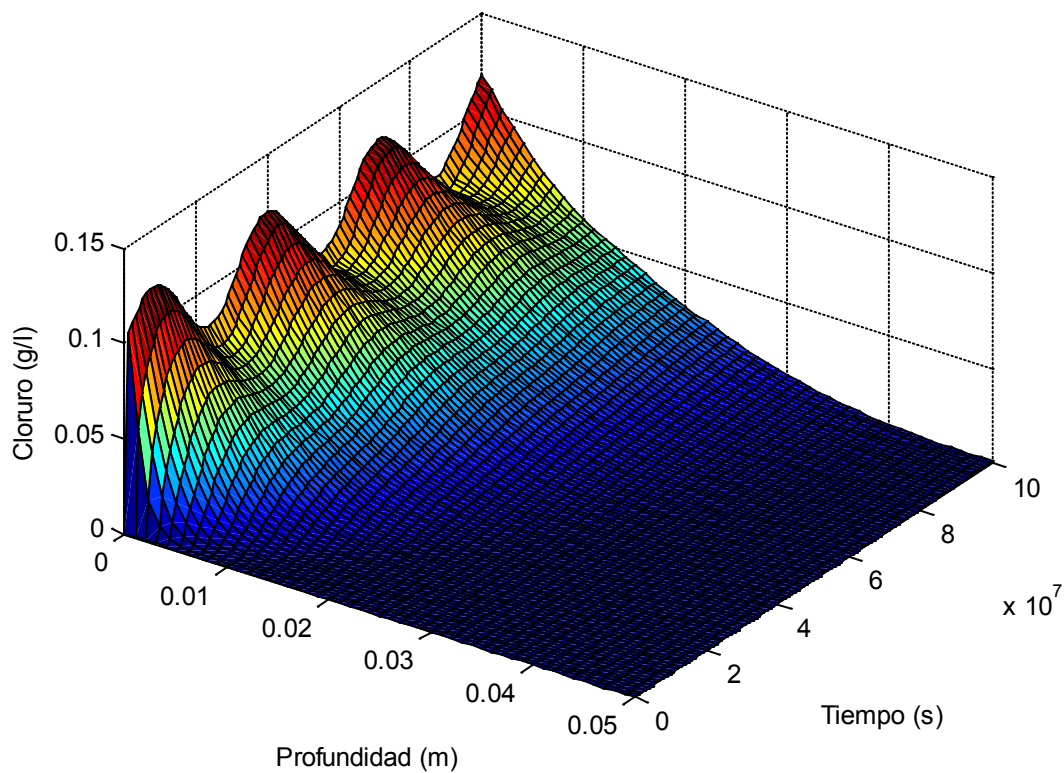


Figura 4.30. Modelización para N45 en exposición atmosférica.

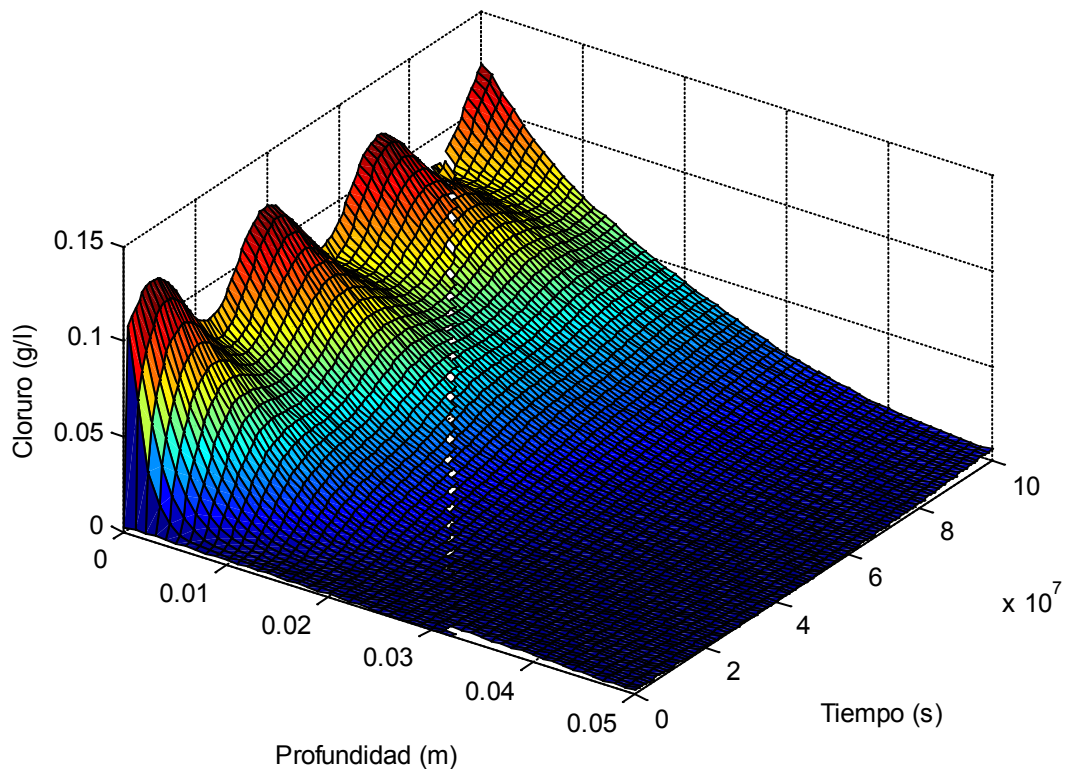


Figura 4.31. Modelización para N50 en exposición atmosférica.

4.4. SUMARIO del Capítulo 4

En este Capítulo se presenta un modelo numérico para la predicción del ingreso de cloruro en hormigón. A partir de parámetros determinados experimentalmente y presentados en el Capítulo 3, se realizaron estimaciones obtenidas mediante los Métodos de Elementos Finitos y de Diferencias Finitas, que son cotejadas frente a perfiles de ingreso de cloruro determinados experimentalmente. Los principales aspectos tratados son los siguientes:

- El modelo presentado incluye las variables temperatura, contenido de líquido de poro y contenido de cloruro, y los principales parámetros que afectan a cada una.
- El análisis de sensibilidad sobre el perfil de cloruro estimado mostró que resulta importante la consideración de la temperatura, el contenido de líquido de poro, la capacidad de retención de cloruro del hormigón y el potencial intrínseco debido al transporte de cloruro.
- Las estimaciones logradas con el modelo se ajustaron adecuadamente a los perfiles de ingreso de cloruro en probetas del hormigón Nxx, en inmersión y en atmósfera marina.

CONCLUSIONES

En el desarrollo de este trabajo de Tesis se han presentado las condiciones que dan lugar a la corrosión de estructuras de hormigón armado en ambiente marino, la velocidad de ingreso de cloruro en el hormigón y la despasivación por cloruro. Se han repasado diversos factores relacionados con parámetros tecnológicos del hormigón y su efecto en la durabilidad de estructuras en ambiente marino. Se ha estudiado experimentalmente el comportamiento de hormigones elaborados con Cemento Pórtland Normal, con Cemento Pórtland Normal y Escoria, Cemento Pórtland Normal y Filler Calcáreo, y Cemento Pórtland Normal, Escoria y Filler Calcáreo y con Cemento Pórtland Compuesto. Se analizaron metodologías en lo referido a la retención y la penetración de cloruro y se determinaron contenidos umbrales de cloruro. Los estudios realizados corresponden a mediciones efectuadas en laboratorio y también en exposición marina natural.

A continuación se enuncian las conclusiones que surgen del trabajo de Tesis realizado.

- En lo que hace al diseño prescriptivo del hormigón, habitualmente se considera a la relación a/mc como un parámetro fundamental a tener en cuenta respecto a la durabilidad del hormigón y de las armaduras. La utilización de aditivos reductores de agua permite disminuir el contenido unitario de cemento, manteniendo la relación a/mc y el nivel resistente. Con lo cual, se reduce el contenido unitario de agua y la fase porosa del hormigón; disociando al mismo tiempo el concepto de fluidez del contenido unitario de agua. Por lo tanto, el contenido unitario de agua de mezclado resulta un factor a tener en cuenta en la durabilidad del hormigón, puesto que tiene relación directa con el contenido volumétrico de matriz de mortero y la calidad de las interfases.
- Los resultados indican a la resistividad del hormigón saturado como un parámetro más útil que la absorción de agua en 24h. Con lo cual, su aplicación se amplía por sobre la capacidad de relacionarlo con el contenido de solución de poro. Su valor se relaciona en forma cualitativa con la relación a/mc y también con parámetros de transporte como la velocidad de succión capilar. Sin embargo, la influencia de las adiciones minerales debe ser siempre tomada en cuenta. Entre los materiales estudiados, la adición de escoria de alto horno es la que mostró mayor influencia sobre la resistividad del hormigón, presuntamente debido a modificaciones en la química de la solución de poro.
- La adición de filler calcáreo al hormigón presentó una influencia estadísticamente insignificante sobre la resistividad del hormigón. Esto se explica por su falta de carácter puzolánico, lo que sustenta la hipótesis de que es principalmente

la modificación de la química de la solución de poro la que resulta en cambios en la resistividad del hormigón.

- Los parámetros velocidad de succión capilar y sobretodo penetración de agua a presión encuentran limitaciones en cuanto a su representatividad del hormigón no saturado expuesto en atmósfera marina. Por un lado, la velocidad de ingreso de cloruro en el hormigón no saturado se encuentra en función del volumen de solución de poro, en equilibrio con la humedad ambiente; dado que la estructura de poro del hormigón presenta una distribución de tamaño irregular, la variación de la humedad ambiente no resulta en variaciones proporcionales de la velocidad de ingreso de cloruro. Por lo tanto, la asunción de una relación proporcional con la velocidad de absorción capilar o la permeabilidad del hormigón puede ser demasiado simplificada. Por otro lado, desde el punto de vista físico, estos últimos dos parámetros se relacionan con el tamaño de poro, mientras que la difusión es independiente de la distribución de poro.
- Los métodos CTH e integral, de evaluación de la velocidad de ingreso de cloruro por migración, mostraron amplias utilidades como métodos de control del hormigón. Principalmente por su simplicidad relativa y moderada dispersión de resultados. A pesar de ello, el método CTH no presenta ventajas significativas como descriptor por sobre la resistividad del hormigón, parámetro de mucha más simple determinación.
- En comparación, el método multirrégimen presentó una dispersión de resultados mayor a las de los métodos CTH e integral para la determinación de la difusividad en régimen no estacionario. Esta mayor dispersión puede ser asociada al método de determinación del intervalo de tiempo que toma a los iones cloruro atravesar la muestra de hormigón. La identificación de este punto es muy sensible a las pequeñas variaciones que pueden darse en las determinaciones experimentales de la concentración de cloruro en la celda de llegada.
- El método de la norma ASTM C 1202 resulta en esencia un método que mide la conductividad del hormigón, antes que un método de evaluación del ingreso de cloruro. En certeza, todos los métodos de migración de cloruro guardan una relación con la conductividad del hormigón, como lo demostraron los resultados obtenidos, pero sólo el método ASTM C1202 utiliza al valor de la carga conducida como parámetro de análisis. Su contribución a la evaluación de los hormigones estudiados fue la misma que la aportada por la determinación de la resistividad del hormigón mediante corriente alterna. Sumado a esto, la determinación de la resistividad resulta menos laboriosa y más rápida y económica que la de la «habilidad del hormigón para resistir la penetración del ión cloruro», como es definida por la norma ASTM C 1202. Por otra parte, los culombios medidos presentaron una relación lineal con la corriente determinada luego de 1h de ensayo, lo que permite considerar la propuesta de reducir el tiempo del método, adecuando los parámetros cualitativos para interpretar sus resultados a valores de corriente, conductividad, resistencia eléctrica o resistividad.

- Tanto la resistividad como el método ASTM C 1202 y la velocidad de succión capilar no reflejan en sus resultados a la capacidad de retención de cloruro, y por lo tanto sólo son útiles para describir las características porosas del hormigón, pero insuficientes para describir la resistencia del hormigón al ingreso de cloruro. Los mismos presentan aplicaciones como parámetros prescriptivos, pero para métodos de diseño prestacional deben considerarse otros métodos de evaluación.
- Los contenidos umbrales de cloruro, determinados mediante el método migracional integral, mostraron una influencia clara de la relación a/mc sobre los valores para despasivar a las armaduras. Se determinaron valores cercanos a 0,4% en peso del cemento para los hormigones N45 y N50. Los hormigones N35 y N40 presentan contenidos umbrales mayores a éste límite.
- La difusividad de cloruro en atmósfera natural no necesariamente se encuentra en relación directa con la porosidad total del hormigón. La distribución de poro es de fundamental importancia, ya que determina la isoterma de adsorción de agua del material, y el volumen de solución de poro determinado por los poros cuyo diámetro conlleva condensación intersticial. Los poros de gran diámetro participan en la penetración de cloruro cuando el hormigón se encuentra saturado, pero son de menor relevancia en el hormigón en exposición atmosférica.
- El modelo numérico presentado mostró capacidad suficiente para predecir el perfil de ingreso de cloruro en atmósfera natural, partiendo de parámetros determinados en laboratorio. Las características del modelo requiere determinaciones de la difusividad de cloruro del hormigón, la capacidad de retención de cloruro, la determinación del potencial intrínseco generado por el proceso de difusión, parámetros ambiente de temperatura y humedad, isothermas de adsorción de humedad del hormigón, difusividad térmica del hormigón, velocidad de succión capilar y el espesor de la capa convectiva del hormigón. Algunos de estos parámetros demostraron poca incidencia relativa, con lo que su valor puede ser estimado inicialmente. El modelo requiere aún ser validado para períodos de exposición prolongados.

RECOMENDACIONES DE ESTUDIOS FUTUROS

La influencia del uso de adiciones minerales sobre la resistividad del hormigón saturado insinúa una modificación no sólo de la estructura de poro, sino también de la química de la solución de poro. Esta hipótesis merece ser demostrada y cuantificada mediante estudios de la química de la solución de poro, y su relación con el contenido de escoria de alto horno en el hormigón. Asimismo, la puzolanicidad de esta adición implica modificaciones prolongadas en el tiempo. Esto supone que propiedades como la resistividad también se ven afectadas con la acción de la adición hidráulicamente activa, ofreciendo otro aspecto interesante para ser estudiado.

La evaluación del grado de saturación del hormigón y su relación tanto con la velocidad de ingreso de cloruro como con la despasivación localizada de armaduras es un aspecto pobremente estudiado. Probablemente debido a la complejidad que requiere su cuantificación. Por otra parte, los resultados recogidos en los estudios que se presentaron muestran una influencia potencialmente significativa, sobre todo a partir del efecto de la relación a/mc sobre el contenido umbral de cloruro, y las relaciones entre coeficientes de difusión aparente en atmósfera natural marina y en inmersión en solución NaCl 3%. La implementación de métodos de ensayo de laboratorio de ingreso de cloruro en hormigón parcialmente saturado resulta un aspecto de sumo valor a analizar con vistas a cotejar modelos predictivos con condiciones de exposición controladas de hormigón no saturado.

La resistividad del hormigón presenta amplias potencialidades como índice de durabilidad. Y más allá de su aplicación cualitativa, su utilidad se vería incrementada por la caracterización de la conductividad de la solución de poro, permitiendo estudiar al hormigón como material multifase para inferir sobre la relación entre fases.

El modelo numérico presentado permite la incorporación de mayores complejidades que lo hagan flexible a ser aplicado en otras condiciones de exposición. En ambientes donde el ingreso de cloruro se deba al uso de sales de deshielo, por ejemplo, el estudio del ingreso de cloruro mediante absorción de agua es un tema más crítico y que fue abordado con numerosas simplificaciones en este trabajo de Tesis. Otras consideraciones a tener en cuenta son la modificación de las características higroscópicas del hormigón con cloruro, que pueden modificar sensiblemente las isotermas de adsorción de agua.

Respecto a la aplicación del modelo en hormigón expuesto en ambiente marino, puede decirse que si bien los resultados presentados son ampliamente aceptables, pueden considerarse mejoras del mismo como ser la consideración más completa de fenómenos convectivos en la zona superficial, la inclusión discreta de regímenes de mojado y secado, la influencia de la humedad sobre las propiedades térmicas y el efecto del transcurso del tiempo para períodos prolongados.

Para una mayor confiabilidad de la modelización, se requiere avanzar en la determinación de los potenciales intrínsecos generados por el transporte de cloruro, junto con la interacción de otras especies en la solución de poro. En principio, la influencia de este parámetro es significativa, por lo que resulta de amplio interés si se considera la variación que sufre la química del líquido de poro con el uso de adiciones minerales activas y transcurso del tiempo.

REFERENCIAS

- AASHTO T260 (1984), Standard method for sampling and testing of total chloride ion in concrete and concrete raw materials, AASHTO, Washington D.C, Estados Unidos.
- ACI Committee 201 (1977), ACI 201.2R-77 Guide to Durable Concrete, ACI Committee 201, Manual of Concrete Practice, Part 1, American Concrete Institute, Farmington Hills, Estados Unidos.
- ACI Committee 207 (1996), ACI 207.1R-96 Mass Concrete, ACI Committee 207, Manual of Concrete Practice, Part 1, American Concrete Institute, Farmington Hills, Estados Unidos, 42p.
- ACI Committee 222 (1996), ACI 222.1-96 Provisional Standard Test Method for Water-Soluble Chloride Available for Corrosion of Embedded Steel in Mortar and Concrete Using Soxhlet Extractor, ACI Committee 222, Manual of Concrete Practice, Part 1, American Concrete Institute, Farmington Hills, Estados Unidos, 3p.
- ACI Committee 222 (2003), ACI 222.3R-03 Design and Construction Practices to Mitigate Corrosion of Reinforcement in Concrete Structures. American Concrete Institute, 29p.
- ACI Committee 318 (2002), ACI 318M-02/318RM-02 Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary. American Concrete Institute, 445p.
- 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., 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. (1987), «Assessment of simple methods of determining the free chloride ion content of cement paste», *Cement and Concrete Research*, Vol. 17, pp. 907-918.
- 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 C114 (2007), Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement, ASTM International, West Conshohocken, Estados Unidos.

- ASTM C876 (1991), Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, ASTM International, West Conshohocken, Estados Unidos.
- ASTM C1152 (1997), Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete, ASTM International, West Conshohocken, Estados Unidos.
- ASTM C1202 (2010), Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration, ASTM International, West Conshohocken, Estados Unidos.
- ASTM C1218 (1997), Standard Test Method for Water-soluble Chloride in Mortar and Concrete, ASTM International, West Conshohocken, Estados Unidos.
- ATKINSON A., NICKERSON A.K. (1984), «The diffusion of ions through water-saturated cement», *Journal of Materials Science*, Vol. 19, pp. 3068-3078.
- BAROGHEL-BOUNY V. (2002), «Which toolkit for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete? Part II: Development of a performance approach based on durability indicators and monitoring parameters», *Proceedings Third RILEM Workshop on Testing and Modeling the Chloride Ingress into Concrete*, 9-10 September 2002, Madrid, Spain, RILEM, pro038-009, 27p.
- BAROGHEL-BOUNY V. (2007), «Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure», *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp. 414-437.
- BAROGHEL-BOUNY V., BELIN P., MAULTZSCH M., HENRY D. (2007), «AgNO₃ spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 2: Non-steady-state migration tests and chloride diffusion coefficients», *Materials and Structures*, Vol. 40, pp. 783-799.
- BASHEER, P.A.M. (2001), «Permeation Analysis», en: *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Principles, Techniques and Applications*, Ramachandran, V.S., Beaudoin, J.J., eds. Noyes Publications. New Jersey, Estados Unidos, pp. 658-737.
- 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.
- BAŽANT Z.P., NAJJAR L.J. (1972), «Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete», *Materials and Structures*, Vol.5, N°25, pp. 3-20.
- BENTZ D.P., GARBOCZI E.J. (1991), «Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model», *Cement and Concrete Research*, 21, 2-3, pp. 325-344.
- BERKE N.S., HICKS M.C. (1992), «Estimating the life cycle of reinforced concrete decks and marine piles using laboratory diffusion and corrosion data», en: *Corrosion Forms and Control for Infrastructure*, ASTM STP 1137, Victor Chaker, ed., American Society for Testing and Materials, Filadelfia, Estados Unidos, pp. 207-231.
- BERKE N.S., HICKS M.C. (1996), «Predicting times for corrosion from field and laboratory chloride data», en *Techniques to assess the corrosion activity of steel reinforced concrete structures*, STP 1276, Berke et al., eds., ASTM, West Conshohocken, Estados Unidos, pp. 41-57.
- 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.
- BOYNTON R.S. (1980), *Chemistry and technology of lime and limestone*, 2a. Edición, Wiley ed., Nueva York, Estados Unidos, 592p.
- BROOMFIELD, J.P. (1997), *Corrosion of Steel in Concrete – Understanding, investigation and repair*. E & FN SPON, Londres, Reino Unido, 240 p.
- BRUNAUER S., DEMING L.S., DEMING W.E., TELLER E. (1940), «On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases», *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 62, N°7, pp. 1723-1732.
- 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.
- 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. (2001a) "Round-Robin test on chloride analysis in concrete – Part I: Analysis of total chloride content", *Materials and Structures*, Vol. 34, pp. 532-556.
- 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., ALONSO C. (2001), «Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber - Comparison with natural diffusion tests», *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 1411-1420.
- 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.
- CCAA (2009), «Chloride Resistance of Concrete», *Cement Concrete & Aggregates Australia*, Sydney, Australia, 37p.
- 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.
- CHAUSSADENT T., ARLIGUIE G. (1999), «AFREM test procedures concerning chlorides in concrete: Extraction and titration methods», *Materials and Structures*, Vol. 32, No. 217, pp. 230-234.
- 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.
- CLEAR K. C., HARRIGAN E.T. (1977), *Sampling and Testing for Chloride Ion in Concrete*, Federal Highway Administration, FHWA-RD-77-85, 22p.
- CLEMENÑA G.G., APUSEN C.M. (2002), *An Alternative Potentiometric Method for Determining Chloride Content in Concrete Samples from Reinforced Concrete Bridges*, Report VTRC 02-R18, Virginia Transportation Research Council, Virginia Department of Transportation and The University of Virginia, Charlottesville, Estados Unidos, 15 p.
- CLIMENT M.A., VIQUEIRA E., DE VERA G., LÓPEZ-ATALAYA M.M. (1999), «Analysis of acid soluble chloride in cement, mortar, and concrete by potentiometric titration without filtration steps», *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 893-898.
- COLINA, J., WAINSZTEIN, M., BATIC, O. (1968), «Principales características de los cementos portland nacionales. Análisis de los resultados de obtenidos en ensayos realizados en el LEMIT durante los años 1965 a 1969», en: Serie II, N° 155. *Memorias del VI Congreso Argentino de Vialidad y Tránsito*, Mar del Plata, Tomo IV, pp. 51-59 y anexos de tablas.
- COLINA, J., SEÑARÍS, R., WAINSZTEIN, M. (1982), «Características principales de los cementos argentinos. Análisis de los resultados de muestras ensayadas entre enero de 1977 y junio de 1982», en *Memorias 5ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón*, La Plata, pp. 465-483.
- 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.
- DAY R.L., GAMBLE B.R. (1983), «The effect of changes in structure on the activation energy for the creep of concrete», *Cement and Concrete Research*, Vol.13, pp. 529-540.
- de ROOIJ M.R., van DALEN S.M., BOUWMEESTER W.J., KOENDERS E.A.B. (2006), «Experimental exercises with the RCM-Method», en: *Proceedings 2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering*, 11-13 September 2006, Quebec City, Canada, RILEM, pro051-022, 10p.
- 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 Comunicaciones y Transporte, Instituto Mexicano del Transporte, Publicación Técnica N°182, Sanfandila, México, 74 p.
- DHIR R.K., JONES M.R., AHMED H.E.H. (1990), «Determination of total and soluble chlorides in concrete», *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, pp. 579-590.
- DHIR R.K., HEWLETT P.C., BYARS E.A., BAI J.P. (1994), «Estimating the durability of concrete in structures concrete», *Concrete (London)*, Vol. 28, N°6, pp. 25-30.
- DIAMOND S. (2007), «Physical and chemical characteristics of cement composites», en: *Durability of concrete and cement composites*, Page y Page, eds., Ed. Woodhead Publishing Limited, Boca Raton, EE.UU., pp. 10-44.
- 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.
- DUPRAT F. (2007), «Reliability of RC beams under chloride-ingress», *Construction and Building Materials*, Vol. 21, No. 8, pp. 1605-1616.
- 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.
- ENGELUND, S., SØRENSEN, J.D. (1998), «A probabilistic model for chloride-ingress and initiation of corrosion in reinforced concrete structures», *Structural Safety*, Vol. 20, N°1, pp. 69-89.
- ESQUEMA A4 IRAM 1569 (2011), Morteros y Hormigones y sus Componentes. Definiciones. IRAM, Buenos Aires, 19p.
- 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.
- GALVELE J.R., DUFFÓ G. (1995) Procesos de Corrosión, Instituto de Tecnología, Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, 284 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., WANG, Y., BUENFELD, N.R. (1996), «An investigation of experimental methods used to determine free and total chloride contents», *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 9, pp. 1443-1449.
- 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.
- GLASSER F.P. (2011), «Metal Corrosion in Cement and Concrete - Mechanisms», en: Precongressual Course Reinforcement Corrosion, XIII International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, 2 de Julio de 2011, editado en CD.
- 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. (2000), «Reliability of laboratory techniques for chloride analysis of reinforced concrete structures», en: Proceedings of the 2nd International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, París, Septiembre 2000, pp. 439-450.
- 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.
- GÜNEYISI E., ÖZTURAN T. GESOGLU M. (2007), «Effect of initial curing on chloride ingress and corrosion resistance characteristics of concretes made with plain and blended cements», *Building and Environment*, Vol. 42, pp 2676-2685.
- 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.
- HALL C., HOFF W.D. (2002), *Water Transport in Brick, Stone and Concrete*, Taylor & Francis, ed., Nueva York, Estados Unidos, 318p.
- 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. (1995a), «Aspects of chloride ion determination in concrete», *ACI Materials Journal*, Vol.92, No.5, pp. 532-541.
- HAQUE M. N., KAYYALI, O. A. (1995b), «Free and Water-Soluble Chloride in Concrete», *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 3, pp. 531-542.
- HOBBS D.W., MATTHEWS J.D. (1998), «Minimum requirements for concrete to resist deterioration due to chloride-induced corrosion», en: *Minimum Requirements for Durable Concrete*, D.W. Hobbs (Ed.), British Cement Association, Crowthorne, Reino Unido, pp. 43-89.

- 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.
- HUNKELER F. (1996), «The resistivity of pore water solution – A decisive parameter of rebar corrosion and repair methods», Construction and Building Materials, Vol. 10, No. 5, pp. 381-389.
- IRAM 1554 (1983), Hormigón de Cemento Pórtland. Método de determinación de la penetración de agua a presión en el hormigón endurecido. IRAM, Buenos Aires, 13p.
- IRAM 1569 (1990), Morteros y Hormigones y sus Componentes. Definiciones. IRAM, Buenos Aires, 19p.
- IRAM 1667 (1990), Escoria granulada de alto horno, para cemento. IRAM, Buenos Aires, 7p.
- IRAM 1857 (2000), Determinación del contenido de ión cloruro en el hormigón. IRAM, Buenos Aires, 19p.
- IRAM 1871 (2004), Hormigón. Método de ensayo para determinar la capacidad y la velocidad de succión capilar de agua del hormigón endurecido. IRAM, Buenos Aires, 12 p.
- IRAM 50000 (2000), Cemento. Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción. IRAM, Buenos Aires, 31p.
- 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., BONAVENTI 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.
- JOHANNESON B., NYMAN U. (2010), «A numerical approach with non-linear moisture flow in porous materials with account to sorption hysteresis», Transport in Porous Media, Vol. 84, pp. 735-754.
- KARIMI S. (2001), A critical evaluation of ASTM Method C 114, Section 19 for the determination of total chloride content of cured cement and concrete, MSc Thesis, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Canadá, 63 p.
- KASSIR M.K., GHOSN M. (2002), «Chloride-induced corrosion of reinforced concrete bridge decks», Cement and Concrete Research, 32, pp. 139-143.
- KEISTER J.C., KASTING G.B. (1986), «Ionic mass transport through a homogeneous membrane in the presence of a uniform electric field», Journal of Membrane Science, Vol. 29, pp. 155-167.
- 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.
- KIRKPATRICK T.J., WEYERS R.E., ANDERSON-COOK C.M., SPRINKEL M.M. (2002), «Probabilistic model of the chloride-induced corrosion service life of bridge decks», Cement and Concrete Research, Vol. 32, No.12, pp. 1943-1960.
- KONG J.S., ABABNEH A.N., FRANGOPOL D.M., XI Y. (2002), «Reliability analysis of chloride penetration in saturated concrete», Probabilistic Engineering Mechanics, Vol. 17, No. 3, pp. 305-315.

- KROPP J., BASHEER L. (2000), «Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: A Review», en: *Near-surface Testing for Strength and Durability of Concrete*, Basheer, P. A. M., V CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Barcelona, Spain.
- KWON Y.W., BANG H. (1997), *The Finite Element Method Using MATLAB*, CRC Press, eds., London, 519 p.
- LEA F.M. (1970), *Chemistry of cement and concrete*, Third Edition. London, Edward Arnold Ltd, 727 p.
- 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.
- LIU Y. (1996), *Modeling the time-to-corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures*, Tesis Doctoral, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia, Estados Unidos, 117 p.
- LUO R., CAI Y., WANG C., HUANG X. (2003), «Prediction of long term chloride concentration in concrete», *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 1-7.
- 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), «Study of chloride binding and diffusion in GGBS 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.
- MEIRA G.R., ANDRADE M.C., PADARATZ L.L., ALONSO M.C., BORBA J.C. (2006), «Measurements and modeling of marine salt transportation and deposition in a tropical region in Brazil», *Atmospheric Environment*, Vol. 40, pp. 5596-5607.
- 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*, 24-25 de octubre de 2002, Mar del Plata, Argentina, pp. 96-109.
- MENÉNDEZ G., BONAVETTI 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., BONAVETTI 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., 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.
- NEVILLE A.M. (1977), *Tecnología del Concreto*, Tomos 1 y 2, IMCyC, México D.F., México, 383+394 p.

- NEVILLE A.M. (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, N°5, 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.
- NMX C 403 ONNCCE (1999), *Industria de la Construcción. Concreto Hidráulico para Uso Estructural*, ONNCCE, México, México, 33p.
- NT BUILD 208 (1996), *Concrete, Hardened: Chloride Content by Volhard Titration*, Edition 3, NORDTEST, Espoo, Finlandia, 3 p.
- NT BUILD 443 (1995) *Concrete, hardened: Accelerated chloride penetration*, NORDTEST, Espoo, Finlandia, 5 p.
- NT BUILD 492 (1999) *Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments*, NORDTEST, Espoo, Finlandia, 8 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: iniciação por cloretos*, Tesis Doctoral, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 256 p.
- OSTERMINSKY K., SCHIEßL P., VOLKWEIN A., MAYER T.F. (2006), «Modelling reinforcement corrosion – usability of a factorial approach for modelling resistivity of concrete», *Materials and Corrosion*, Vol. 57, N°12, pp. 926-931.
- PARROT L.J. (1992), «Water absorption of cover concrete», *Materials and Structures*, Vol.25, N°149, pp. 284-292.
- PÈRA J., HUSSON S., GHILOT B. (1999), «Influence of finely ground limestone on cement hydration», *Cement & Concrete Composites*, Vol. 21, N°2, 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., PEELEN 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. (1995), «Description of exposure to chloride of marine concrete structures. Proposal for a Standard», en *Proceedings 1st RILEM Workshop on Chloride Penetration into Concrete*, L.-O. Nilsson y J.-P. Ollivier, eds., 15-18 October 1995, St. Rémy lès Chevreuse, Francia, pp. 356-372.
- 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.

- POULSEN E., MEJLBRO L. (2005), *Diffusion of Chloride in Concrete: Theory and Application*, Spon Press, London, 480p.
- POWERS T.C. (1958), «Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste», *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 41, N°1, pp. 1-6.
- PrUNE 83992-2 (2011) Proyecto de Norma Española, Ensayo de durabilidad de hormigón. Ensayos de penetración de cloruros en el hormigón y de corrosión de la armadura. Método integral acelerado. UNE, 11p.
- PRIANO C. (2011) Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur.
- 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.
- RICHARDSON M.G. (2002), *Fundamentals of Durable Reinforced Concrete*, Spon Press, London and New York, 260 p.
- RIDING K.A., POOLE J.L., SCHINDLER A.K., JUENGER M.C.G., FOLLIARD K.J. (2008), «Simplified concrete resistivity and rapid chloride permeability test method», *ACI Materials Journal*, Vol. 105, N°4, pp. 390-394.
- 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.
- RILEM TC 178-TMC (2002), «Recommendations of RILEM TC 178-TMC: 'Testing and modelling chloride penetration in concrete'. Analysis of total chloride content in concrete», *Materials and Structures*, Vol. 35, No. 253, pp. 583-585.
- 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.
- SAMSON E., MARCHAND J., BEAUDOIN J.J. (1999), «Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the homogenization technique», *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1341-1345.
- 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.
- SANDBERG P. (1999), «Studies of chloride binding in concrete exposed in a marine environment», *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 473-477.
- 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. y CROUCH S.R. (2005), *Fundamentos de Química Analítica*, 8 va Edición. Ed. International Thompson S.A., México D.F., México, 1068pp.
- SONG H.-W., LEE C.-H., ANN K.Y. (2008), «Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments», *Cement & concrete Composites*, Vol. 30, pp. 113-121.
- 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., RITTHICHAUW 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.
- TANG L., GULIKERS J. (2007), «On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete», Cement and Concrete Research, Vol. 37, pp. 589-595.
- TANG L., SØRENSEN H.E. (2001), «Precision of the Nordic test methods for measuring the chloride diffusion/migration coefficients of concrete», Materials and Structures, Vol. 34, pp. 479-485.
- TAUS V.L. (2010), Análisis de la Succión Capilar en Hormigones: Influencia de distintos Parámetros de Ensayo. Tesis de Magíster, Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, UNCPBA, 170p.
- 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.
- TORRENT R. (2010), «Tendencias en normas de hormigón: de prescriptivas a prestacionales», en: Memorias IV Congreso Internacional de Tecnología del Hormigón, Mar del Plata, 8-10 noviembre de 2010, editado en CD, 71 p.
- 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. (1989a), «Chloride binding in cement. I. Investigations to determine the composition of pore water in hardened cement», Cement and Concrete Research, Vol. 19, No. 4, pp 586-594.

- TRITTHART J. (1989b), «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.
- TRITTHART, J., CAVLEK, K. (2000), «Determination of total and free chloride in cement paste and concrete», en: *Proceedings of the 2nd International RILEM Workshop on Testing and Modeling the Chloride Ingress into Concrete*, París, Septiembre 2000, pp. 429-437.
- 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.
- UNE-EN 206-1 (2008), *Hormigón. Parte I: Especificaciones, prestaciones, producción y conformidad*. AENOR, Madrid, 90p.
- 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.
- VILLAGRÁN ZACCARDI Y.A., MATIASICH C. (2004), «Capacidad de fijación y adsorción de cloruros en morteros elaborados con distintos cementos», *Ciencia y Tecnología del Hormigón*, N°11, LEMIT, pp. 59-72.
- VILLAGRÁN ZACCARDI Y.A. (2009), *Ingreso de cloruro en hormigones con Cemento Pórtland Compuesto - Influencias del tiempo y de la capacidad de fijación*, Tesis de Maestría, Departamento de Ingeniería Civil, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Olavarría, 128p.
- VILLAGRÁN ZACCARDI Y.A., DI MAIO A.A., TRAVERSA L.P. (2006), «Evolución temporal de la difusividad de cloruros en hormigón», en: *Memorias 16ª Reunión Técnica de Tecnología del Hormigón*, AATH, 8-10 de noviembre de 2006, Mendoza, Argentina, CD-Rom, 8 p.
- VILLAGRÁN ZACCARDI Y.A., FULLEA GARCÍA J., HUÉLAMO P., DI MAIO A.A. (2009) «Influence of temperature and humidity on Portland cement mortar resistivity monitored with inner sensors», *Materials and Corrosion*, Vol. 60, pp. 294-299.
- VILLAGRÁN ZACCARDI Y.A., TAUS V.L., DI MAIO A.A. (2010a), «Apreciaciones sobre el uso de parámetros prescriptivos para asegurar la durabilidad de estructuras de hormigón armado en ambiente marino», *Memorias 1er. Simposio Técnico Iberoamericano Sobre Estructuras y Materiales para la Construcción*, 29-30 de septiembre y 1 de octubre de 2010, Buenos Aires, Argentina, RILEM, Consolider SEDUREC, UNNOBA, AAHES, pp. 36-53.
- VILLAGRÁN ZACCARDI Y.A., ZEGA C.J., DI MAIO A.A. (2010b), « Métodos por Migración para la Evaluación de la Velocidad de Ingreso de Cloruro en Hormigón», *Memorias del IV Congreso Internacional y 18a. Reunión Técnica de Tecnología del Hormigón de la AATH*, 8-10 de noviembre de 2010, Mar del Plata, Argentina, FIHP, AATH, AAHE, RMCOA, editado en CD.
- 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. (1997), *Origins of Chloride Limits for Reinforced Concrete*, Portland Cement Association, Serial No. 2153, 16p.

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.