

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



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

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

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

MIGUEL ANGEL SANJUÁN BARBUDO

DIRECTORA: DRA. CARMEN ANDRADE PERDRIX

MADRID, 1992

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

A Carmen.

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

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

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

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

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

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

ÍNDICE

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

II

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

III

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

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

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

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

I. RESUMEN

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

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

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

El trabajo se ha dividido básicamente en dos partes:

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

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

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

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

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

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

II. OBJETIVO DE LA TESIS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III. INTRODUCCIÓN

III.1. Hormigón: Composición y características

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

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

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

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

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

III.1.1. Cemento y adiciones

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

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

Los constituyentes fundamentales del clínquer son:

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

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

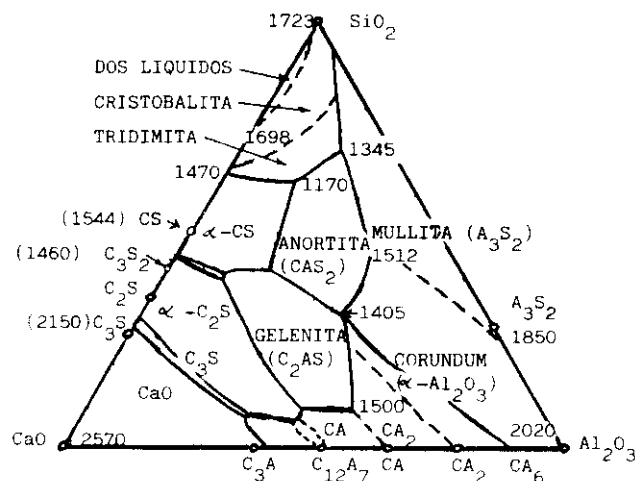


Figura 1

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

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

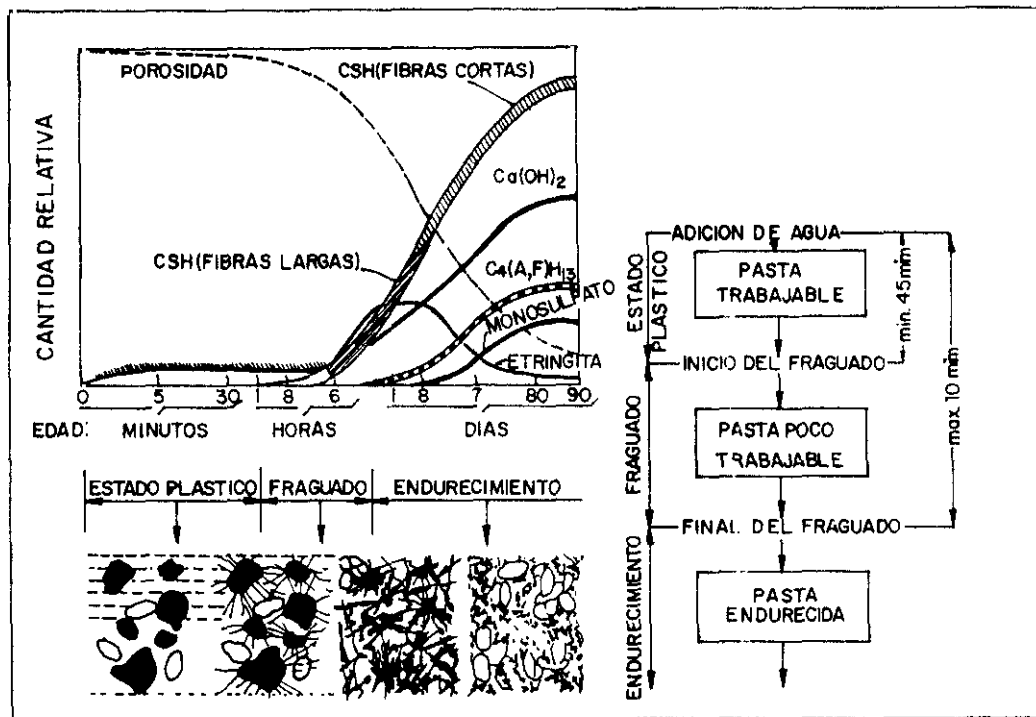


Figura 2

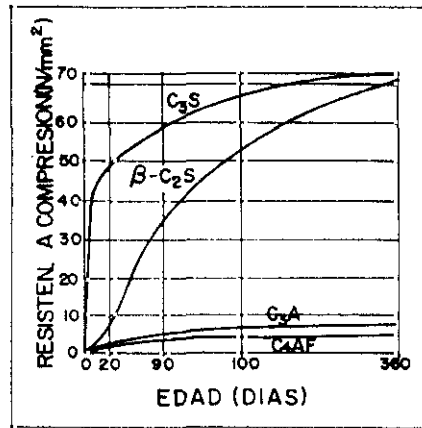
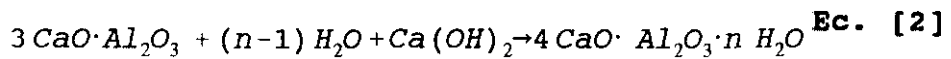
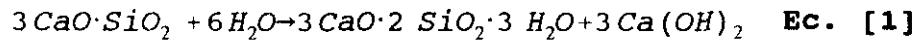


Figura 3

III.1.1.1. Hidratación del cemento portland

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



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

III.1.2. Agua

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

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

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

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

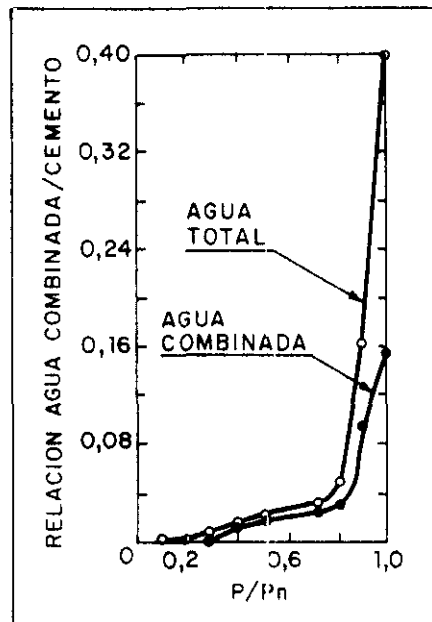


Figura 4

III.1.3. Aridos

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

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

III.1.4. Aditivos

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

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

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

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

Tabla I

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

III.1.5. Acero

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

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

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

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

Las características mecánicas que, como mínimo, garantizarán serán:

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

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

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

Tabla II

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

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

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

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

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

Tabla III

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

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

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

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

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

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

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

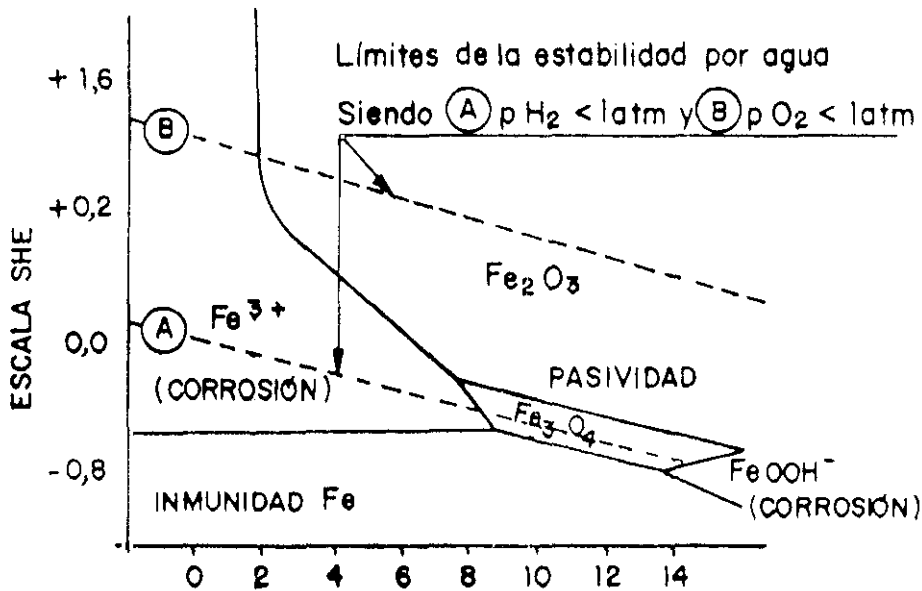


Figura 5

III.2. Durabilidad del hormigón armado

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

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

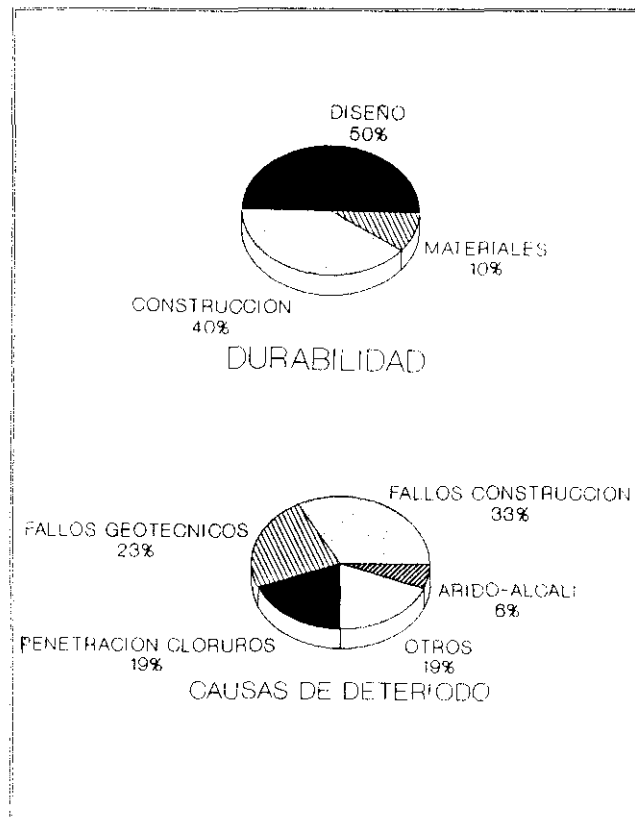


Figura 6

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

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

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

Tabla IV: DURABILIDAD DEL HORMIGON: AGENTES Y FACTORES

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

III.2.1. Agentes agresivos del hormigón

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

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

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

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

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

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

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

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

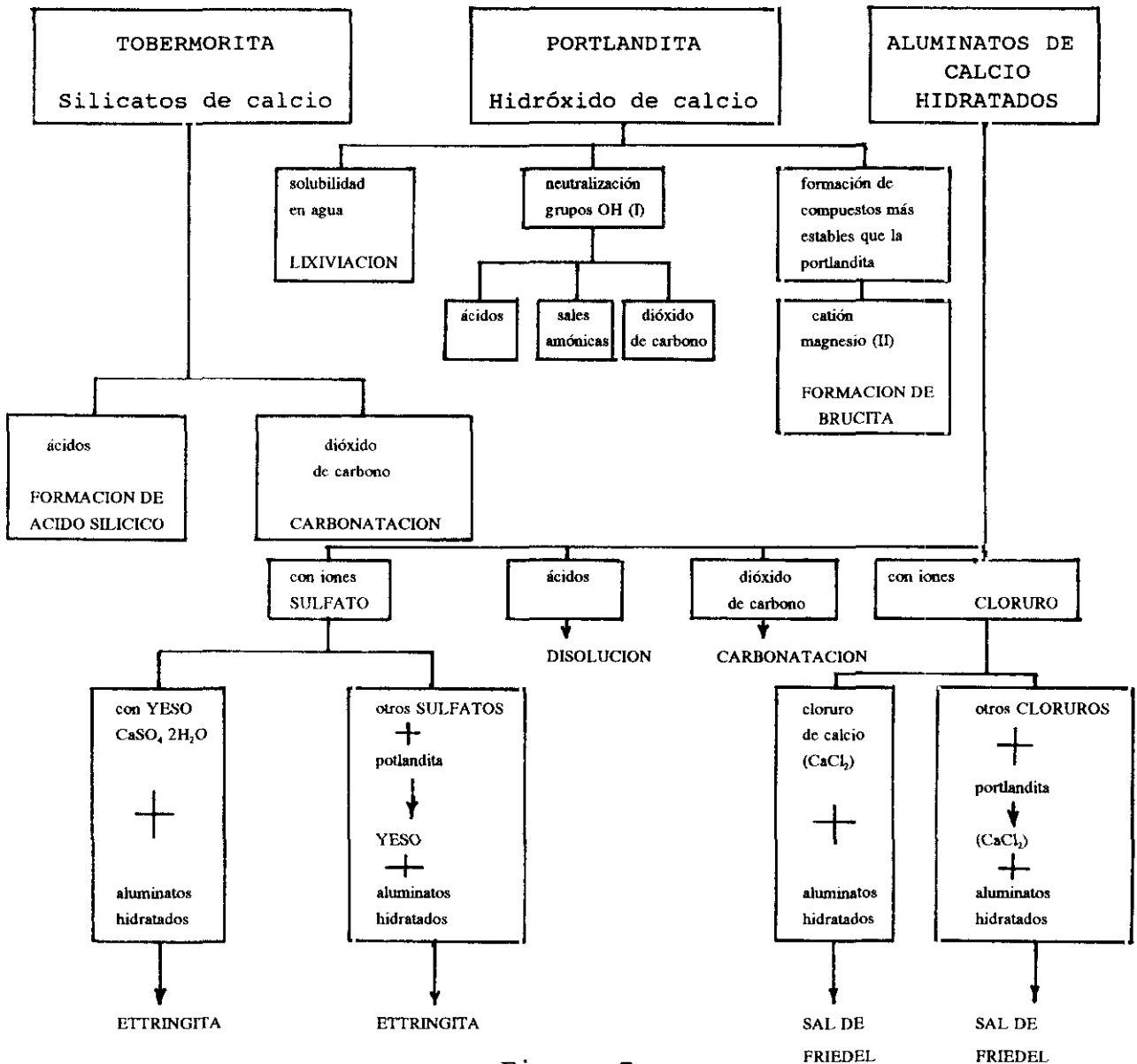


Figura 7

Tabla V

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

TABLA VI

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

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

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

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

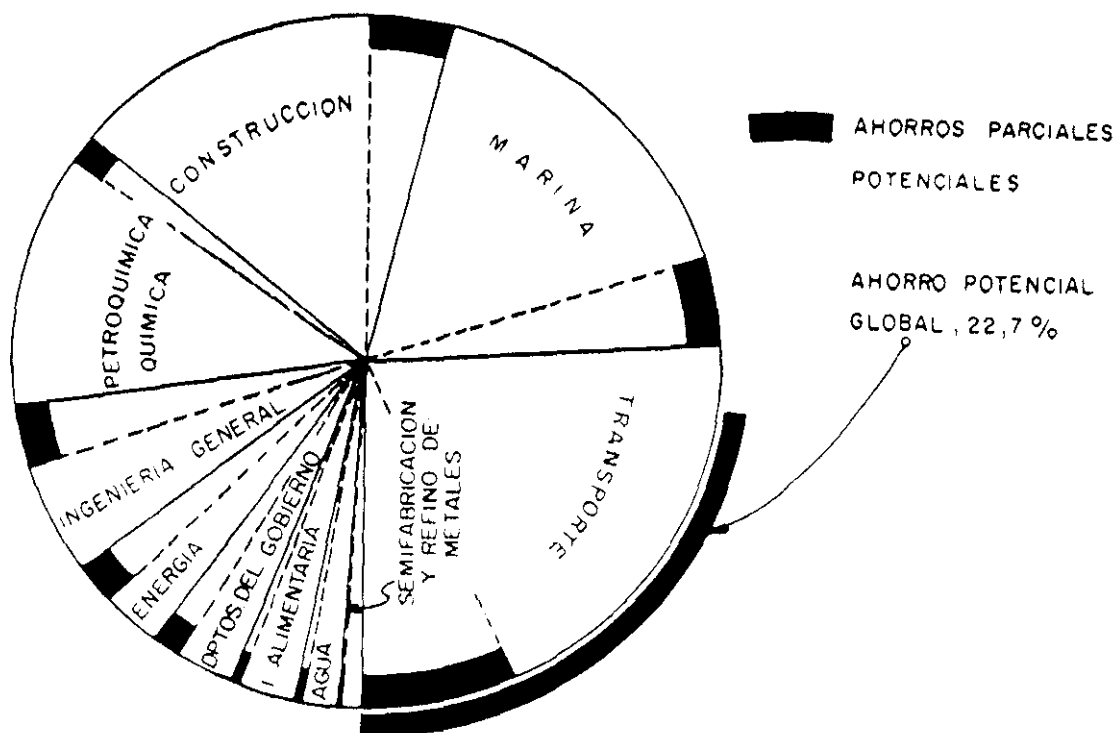


Figura 8

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

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

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

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

¹ Billones U.S.A $\equiv 10^9$

III.2.2.1. Planteamiento del problema

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

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

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

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

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

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

III.2.2.2. Vida útil

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

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

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

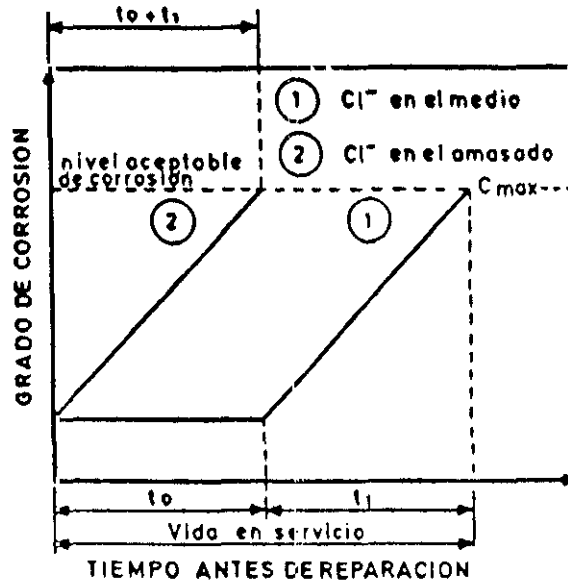


Figura 9

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

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

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

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

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

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

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

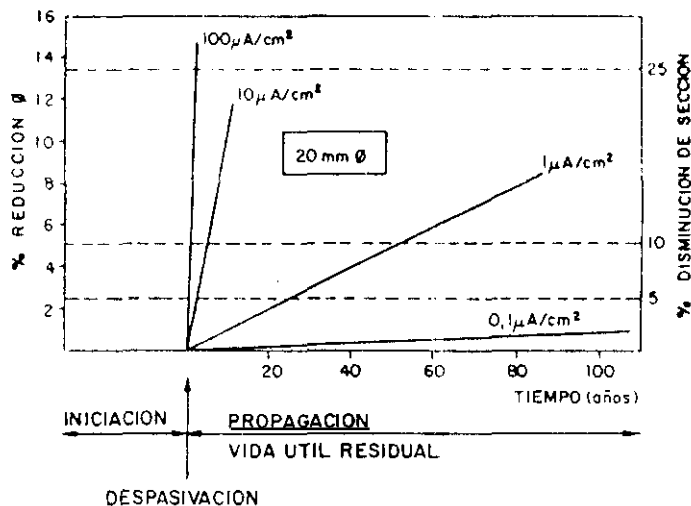


Figura 10

TABLA VII

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

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

TABLA VIII

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

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

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

III.2.2.3. Principios básicos de corrosión electroquímica

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

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

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

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

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

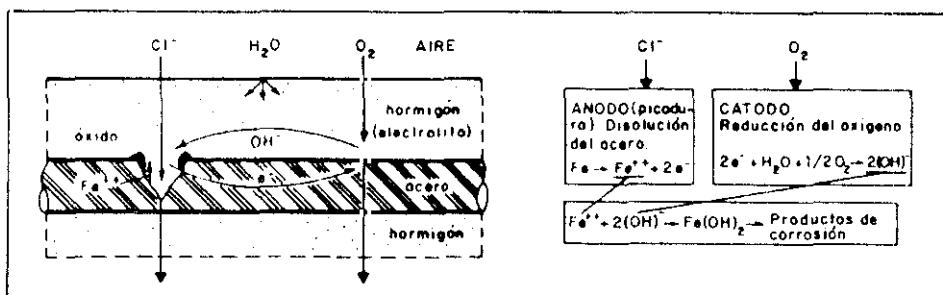


Figura 11

a. Reacciones anódicas y catódicas

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

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

a.1. Reacción anódica

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



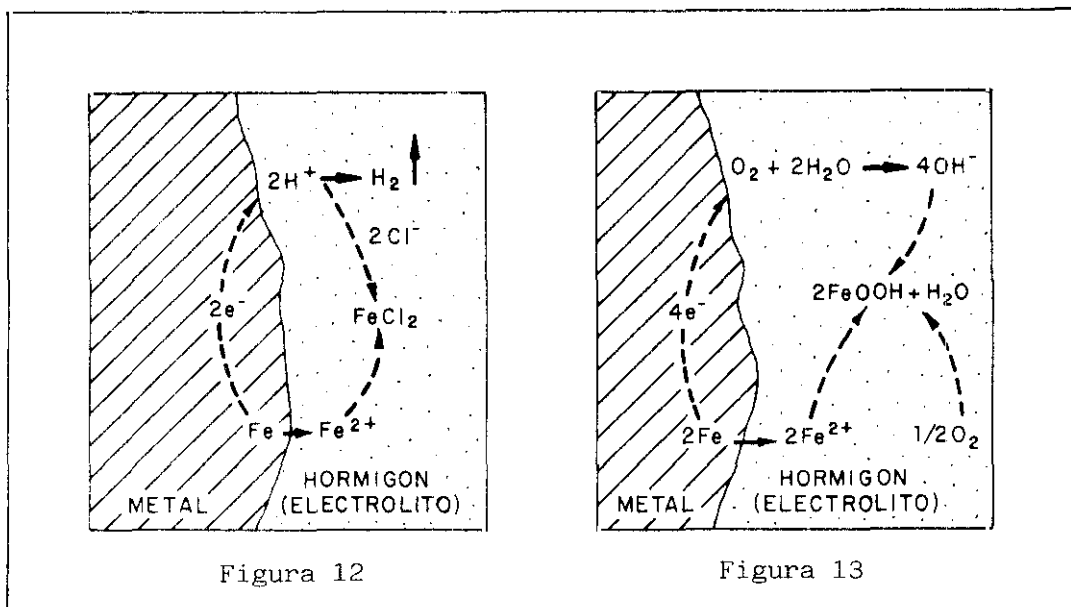
a.2. Reacción catódica

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



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

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



b. Diagramas de Pourbaix

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

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

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

c. Cálculo de la velocidad de corrosión

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

Se puede conocer la velocidad de corrosión mediante distintas técnicas:

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

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

c.1. Resistencia de Polarización

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

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

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

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

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

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

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

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

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

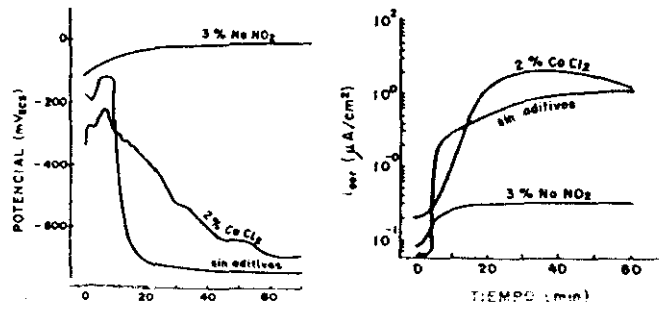


Figura 14

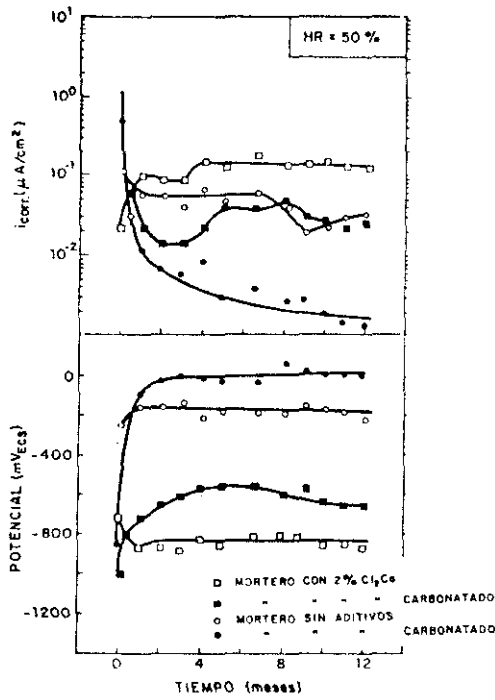


Figura 15

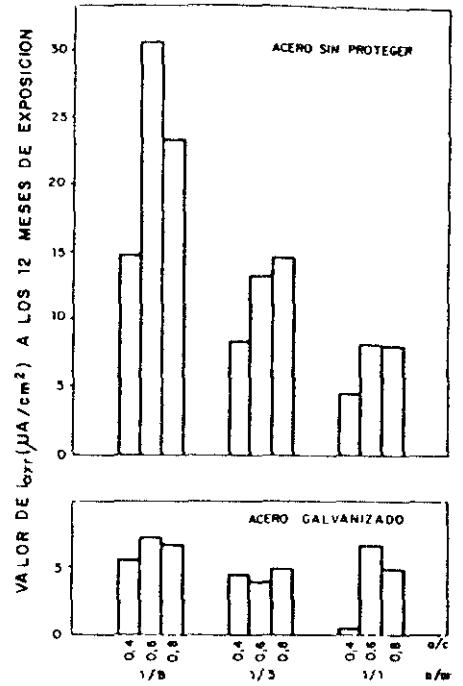


Figura 16

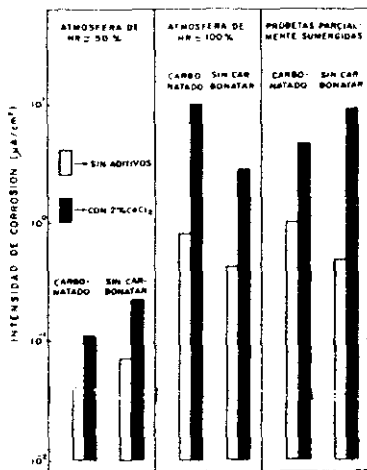


Figura 17

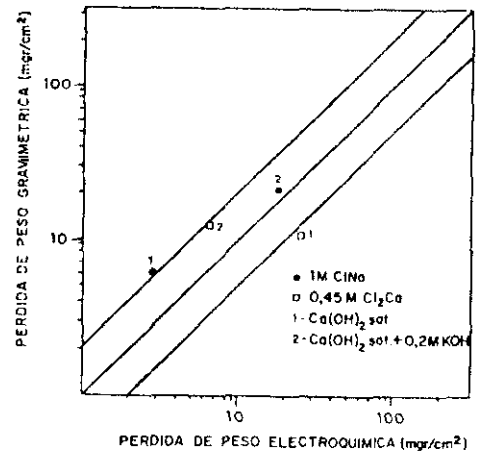


Figura 18

III.3. Período de iniciación de la corrosión

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

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

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

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

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

III.3.1 Microestructura del hormigón

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

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

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

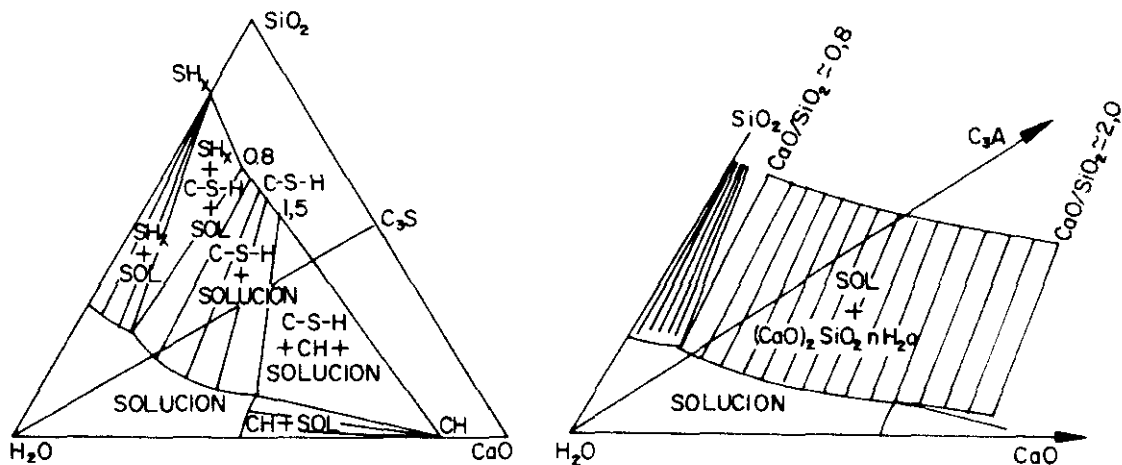


Figura 19

III.3.1.1. Pasta de cemento hidratada

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

a. Gel C-S-H

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

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

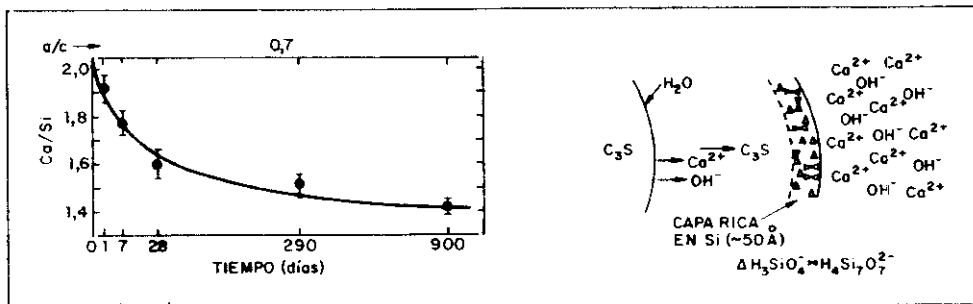


Figura 20

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

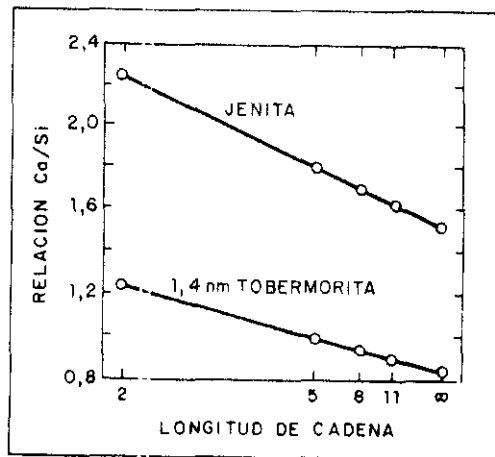


Figura 21

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

Tabla IX

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

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

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

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

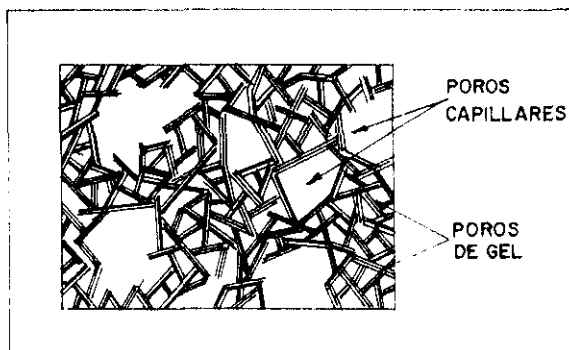


Figura 22

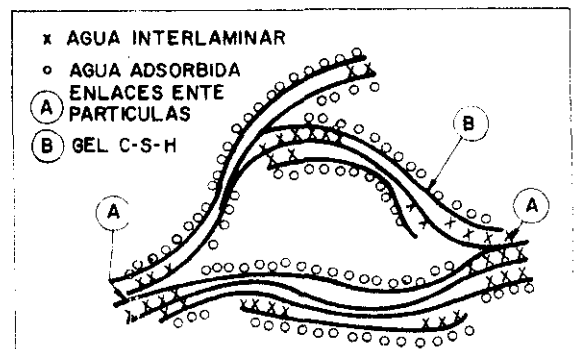


Figura 23

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

b. Portlandita

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

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

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

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

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

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

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

c. Aluminatos y ferritos cálcicos

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

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

III.3.1.2. Aridos

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

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

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

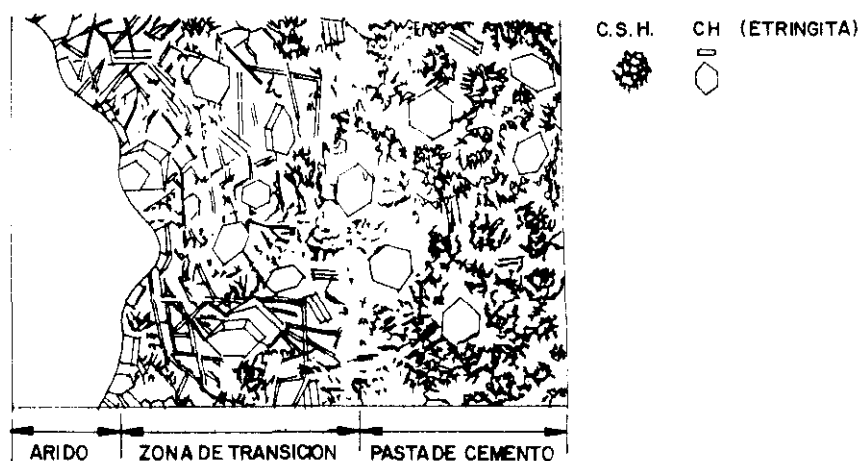


Figura 24

III.3.1.3. Interfase árido-pasta

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

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

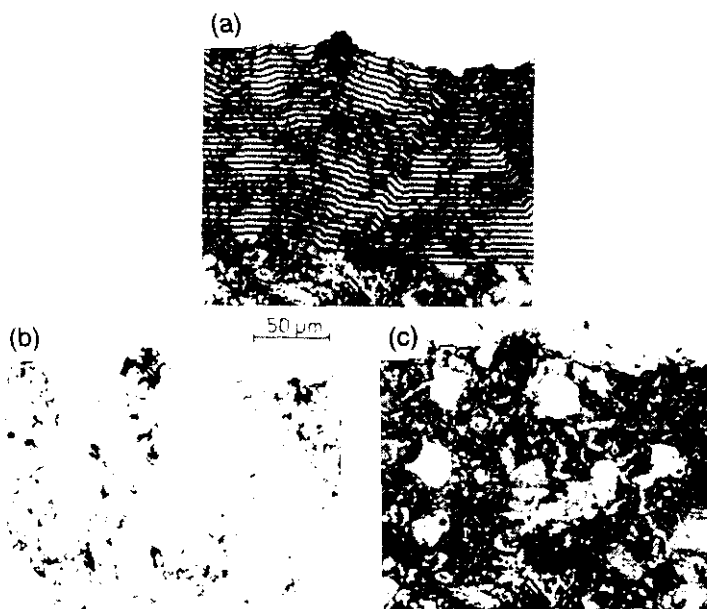


Figura 25

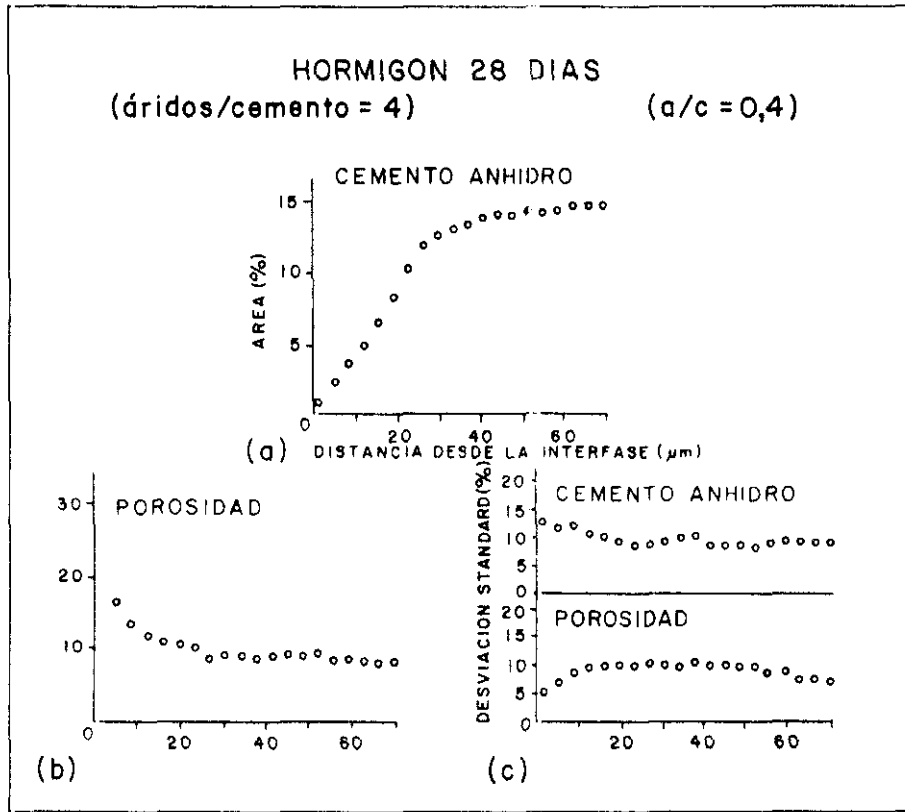


Figura 26

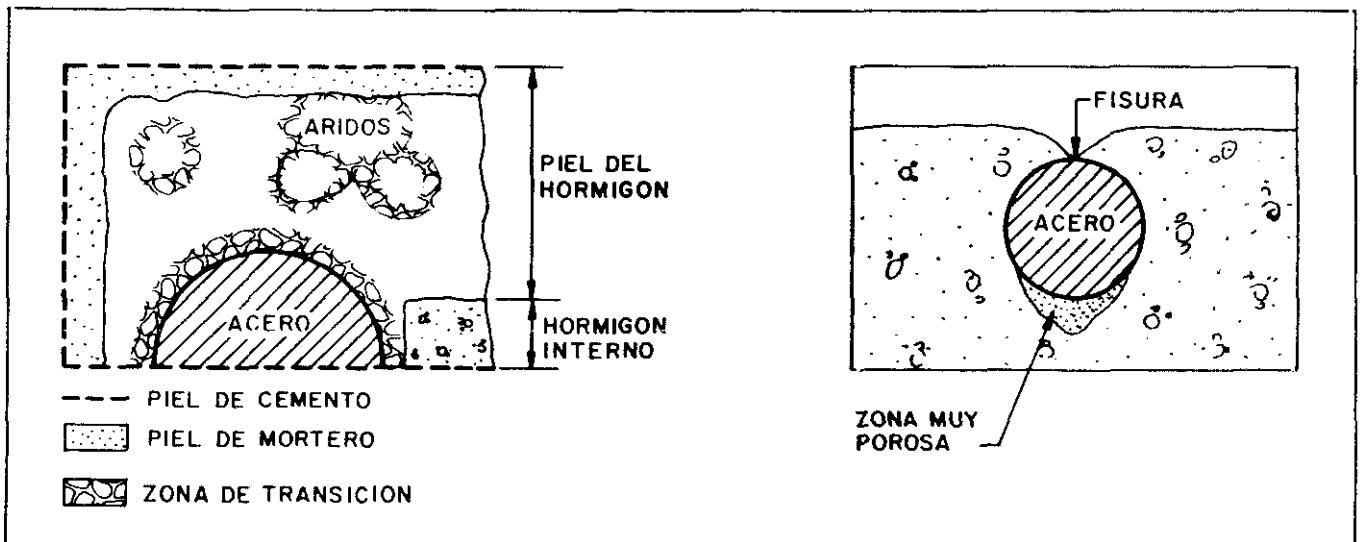


Figura 27

III.3.1.4. Microestructura del recubrimiento del hormigón

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

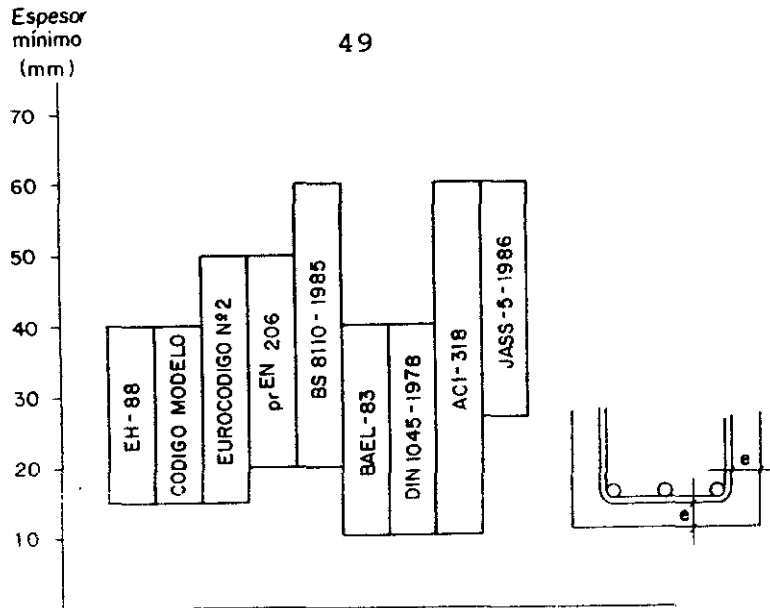


Figura 28

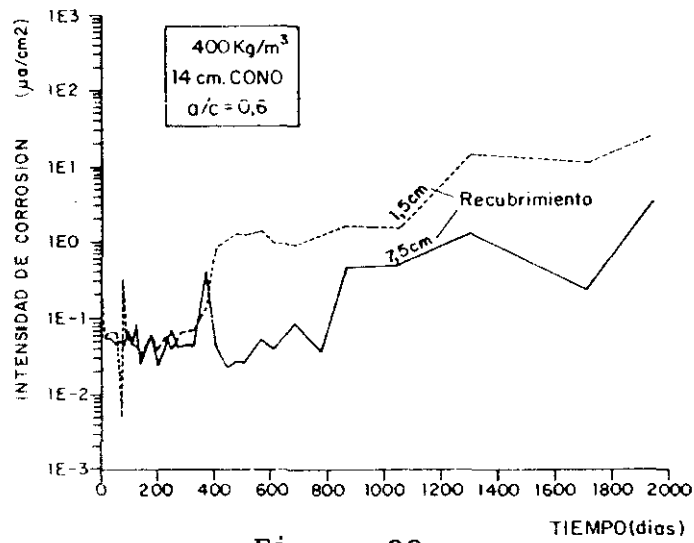


Figura 29

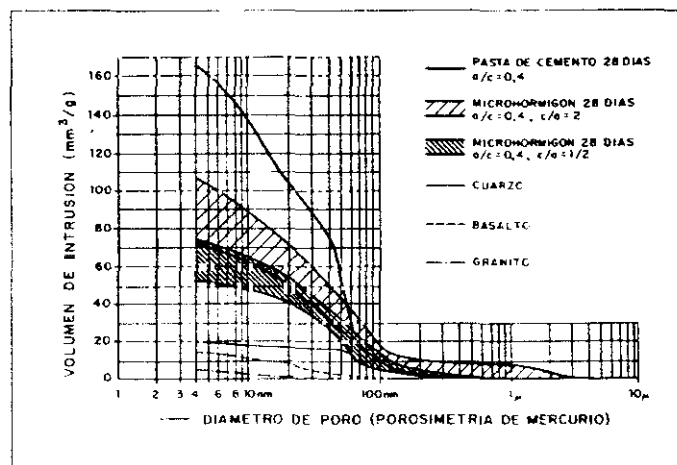


Figura 30

III.3.2. Porosidad del hormigón

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

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

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

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

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

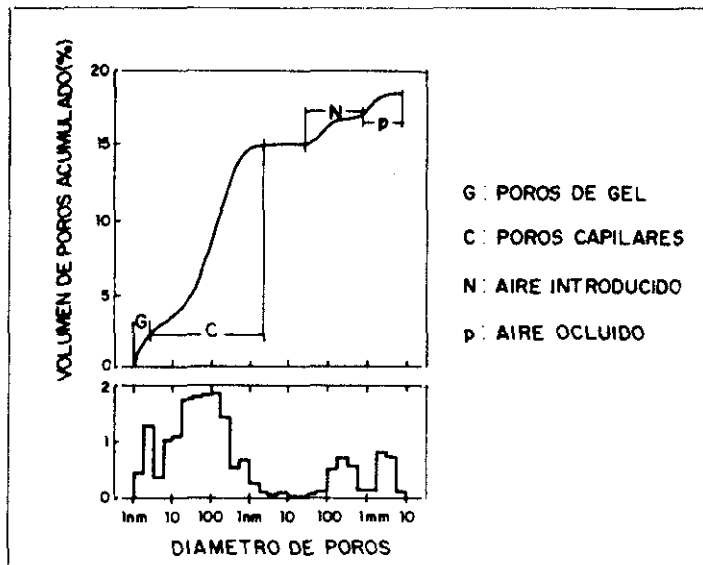


Figura 31

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

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

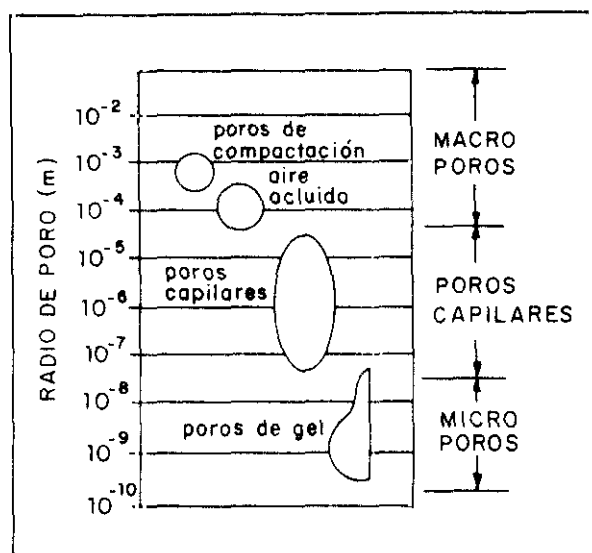


Figura 32

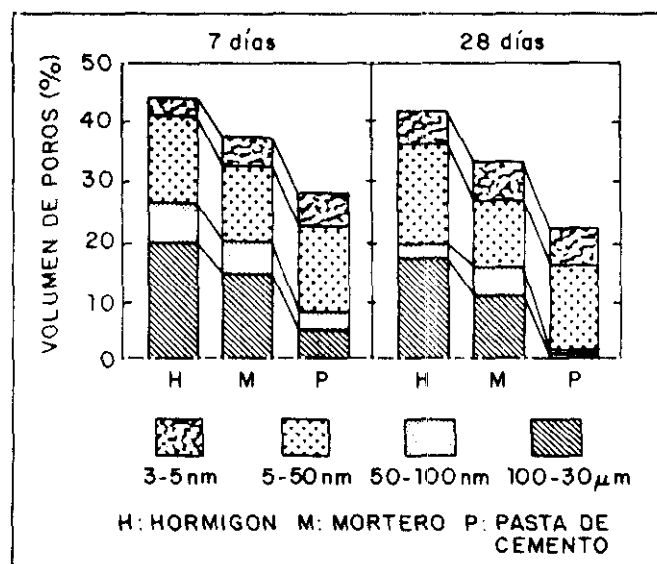


Figura 33

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

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

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

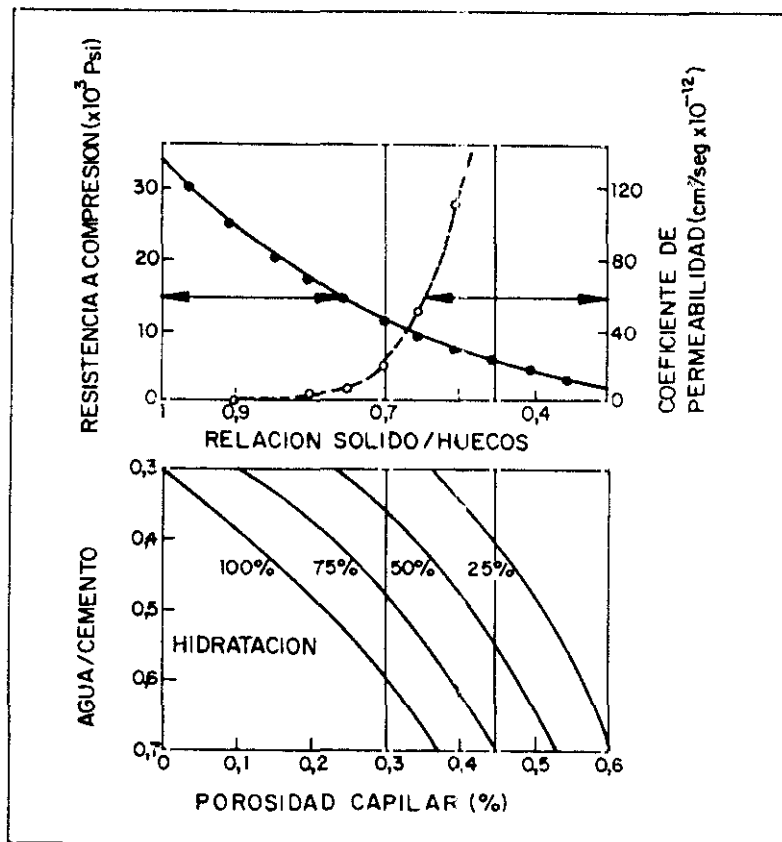


Figura 34

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

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

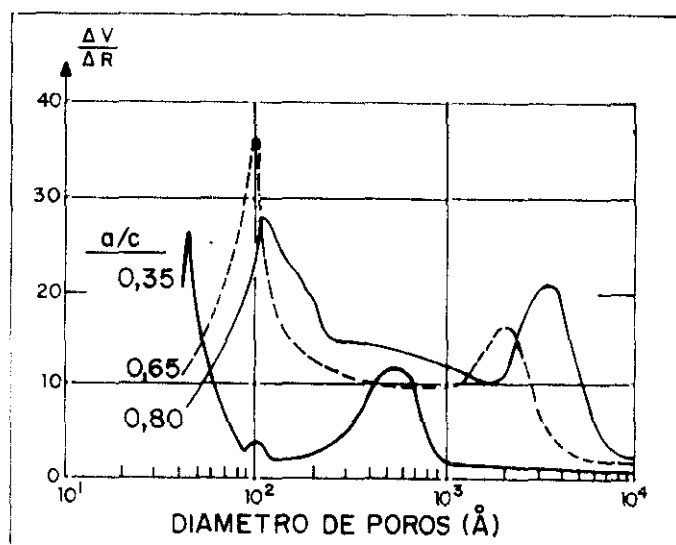


Figura 35

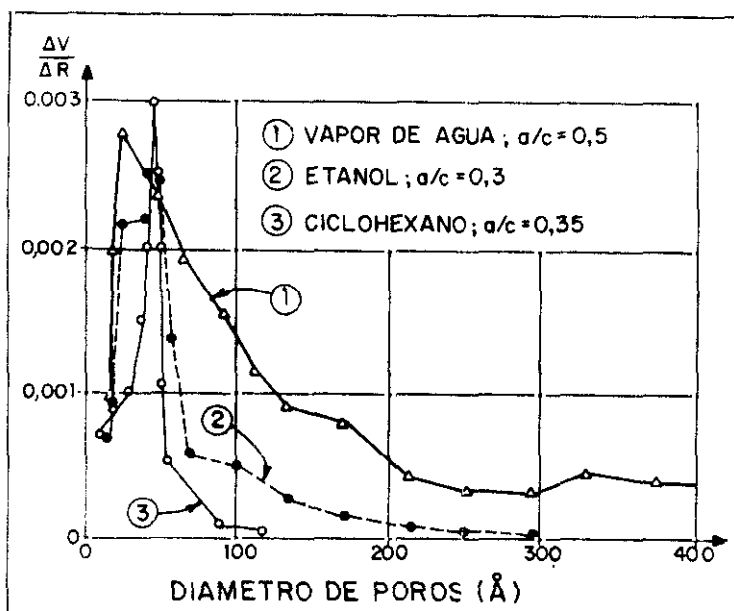


Figura 36

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

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

a. Porosimetría de mercurio.

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

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

en donde:

γ = Tensión superficial del mercurio.

θ = Angulo de contacto del mercurio con el material.

r = Radio del poro lleno de mercurio.

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

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

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

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

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

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

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

b. Adsorción de nitrógeno.

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

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

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

c. Adsorción de metanol.

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

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

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

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

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

e. Técnica de contradifusión.

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

f. Picnometría y flujo de helio.

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

g. Calorimetría a baja temperatura.

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

III.3.1.6. Relación propiedades - estructura porosa.

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

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

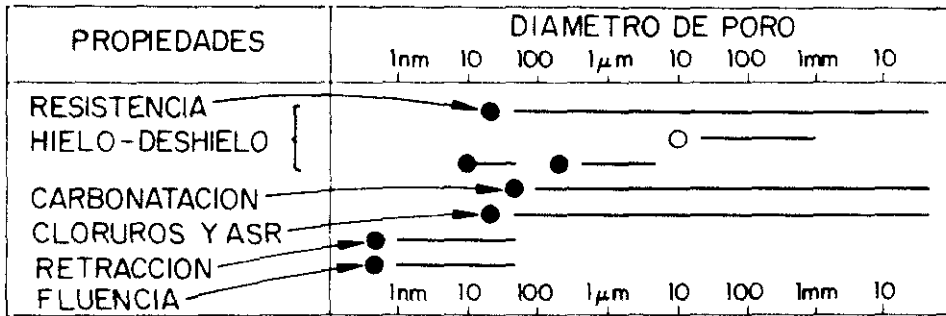


Figura 37

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

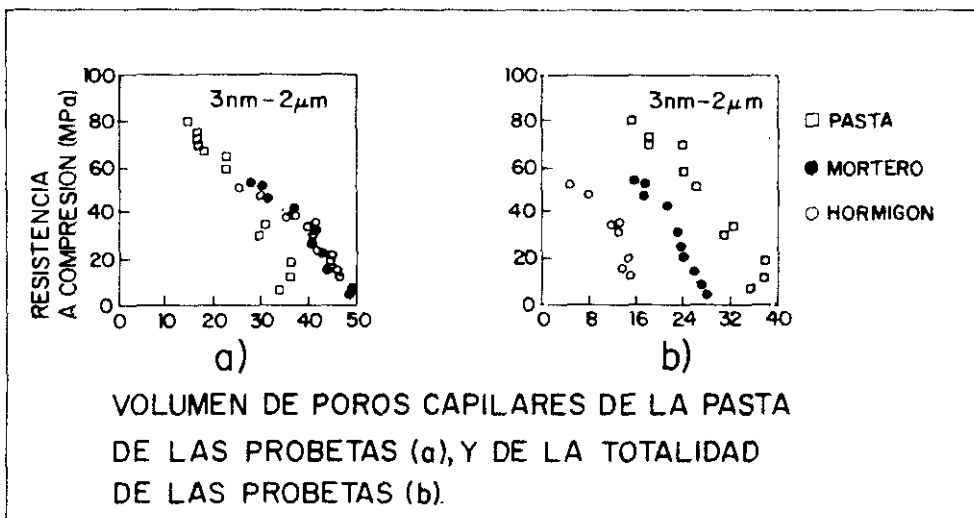


Figura 38

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

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

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

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

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

Portland :

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

Cemento de adición con cenizas volantes:

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

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

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

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

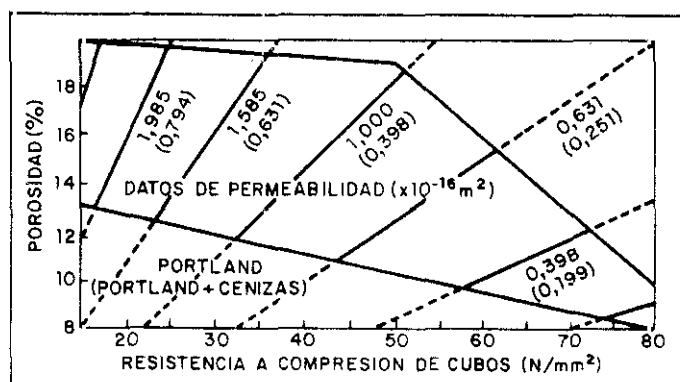


Figura 39

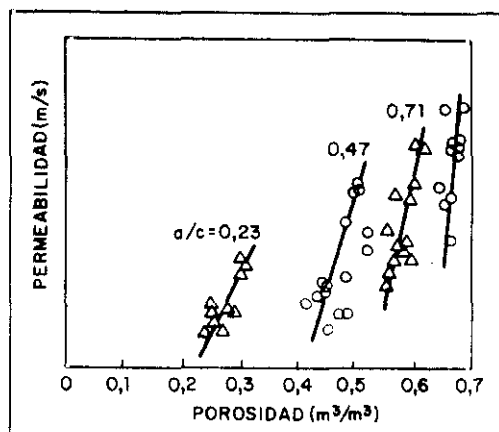


Figura 40

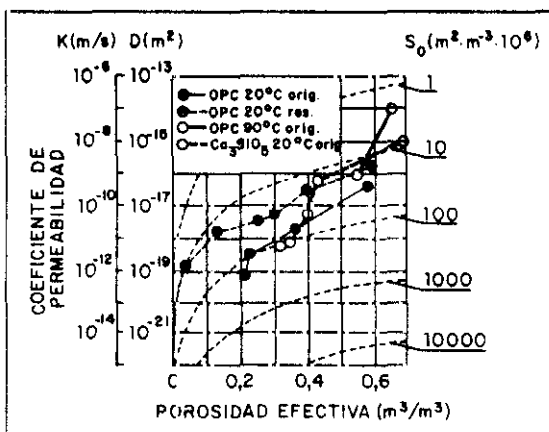


Figura 41

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

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

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

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

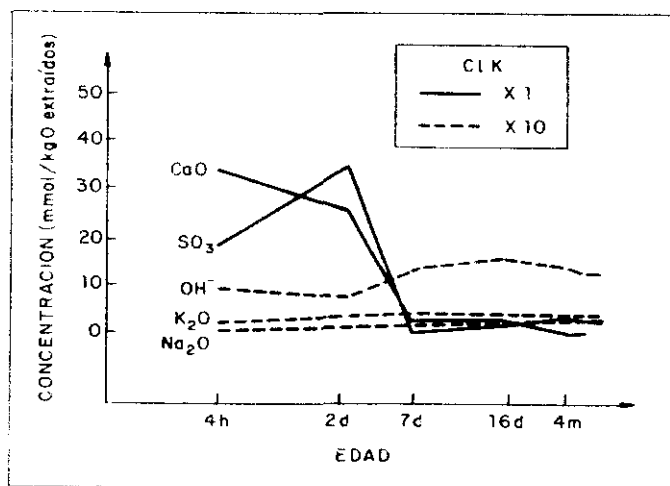


Figura 42

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

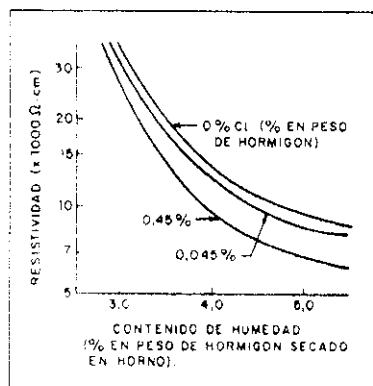


Figura 43

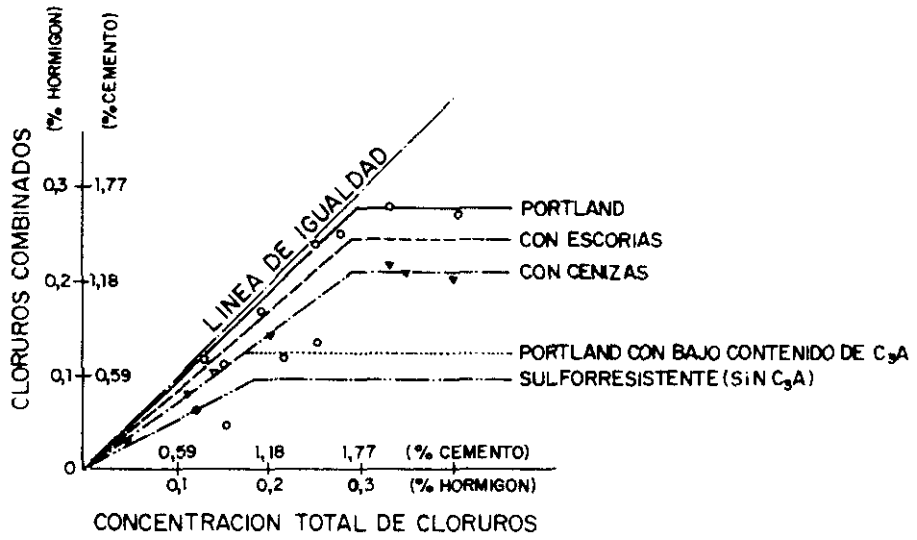


Figura 44

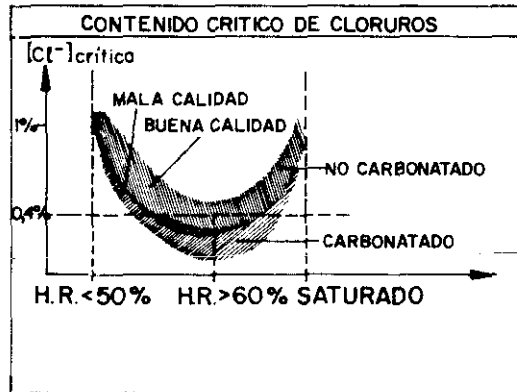


Figura 45

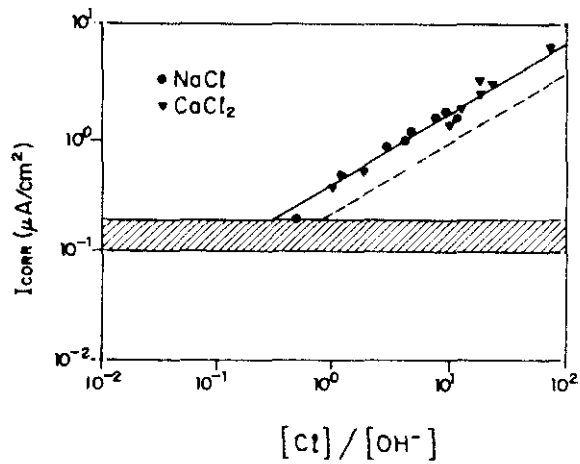


Figura 46

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

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

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

III.3.4.1. Difusión

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

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

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

turbulenta.

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

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

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

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

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

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

III.3.4.1.1. Difusión en medios porosos

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

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

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

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

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

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

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

Teoría de Kozeny-Carman

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

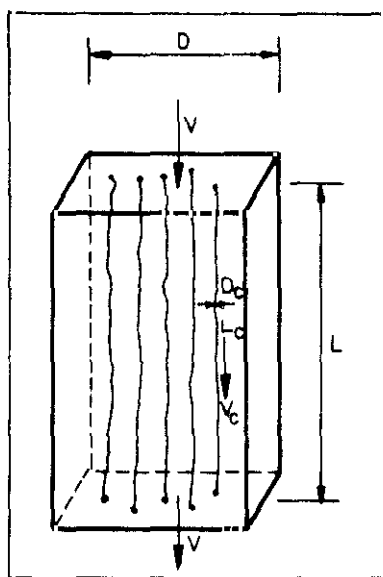


Figura 47

Partiendo de las premisas anteriores se obtienen las siguientes relaciones:

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

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

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

en donde: L = Espesor del lecho.
 L_c = Longitud de los canales.
 N = Número de canales.
 D_c = Diámetro de los canales.
 S = Superficie de las partículas por unidad de volumen de lecho.
 S_0 = Superficie de las partículas por unidad de volumen de las mismas.
 ϕ = Porosidad.
 K = Permeabilidad.

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

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

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

se obtiene:

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

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

Ley de Archie

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

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

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

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

Teoría de Katz-Thompson

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

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

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

Siendo:

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

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

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

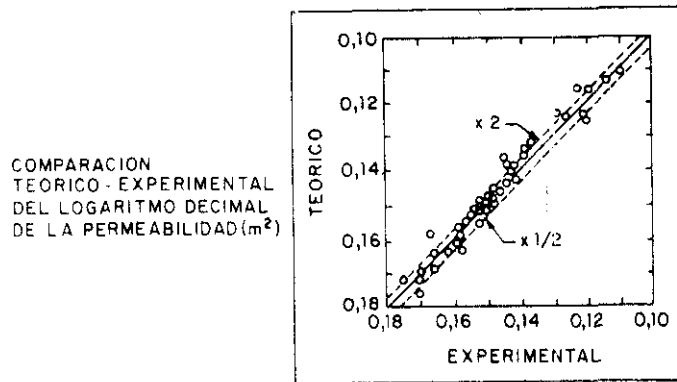


Figura 48

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

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

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

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

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

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

III.3.4.1.2. Cálculo del coeficiente de difusión

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

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

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

Siendo:

D_{AB} = Difusividad de A en B.

μ_B = Viscosidad del disolvente.

r_A = Radio de las moléculas de soluto.

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

III.3.4.1.3. Difusión de gases en el hormigón

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

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

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

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

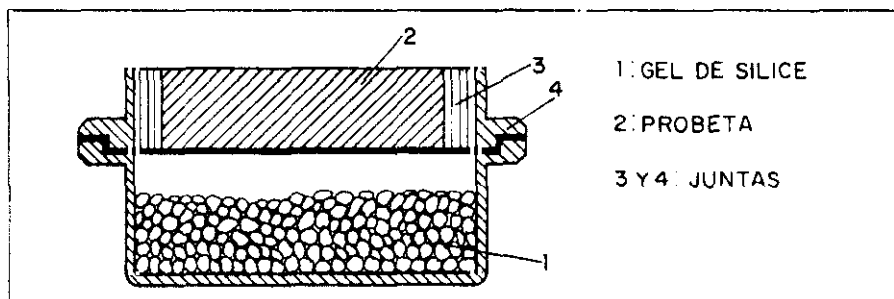


Figura 49

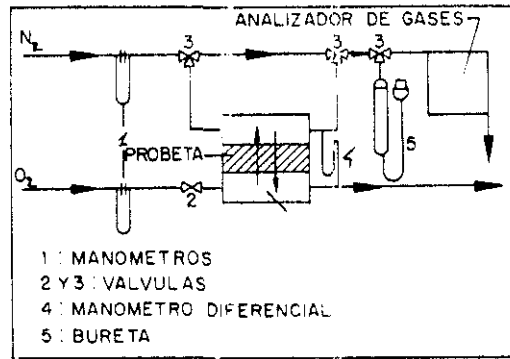


Figura 50

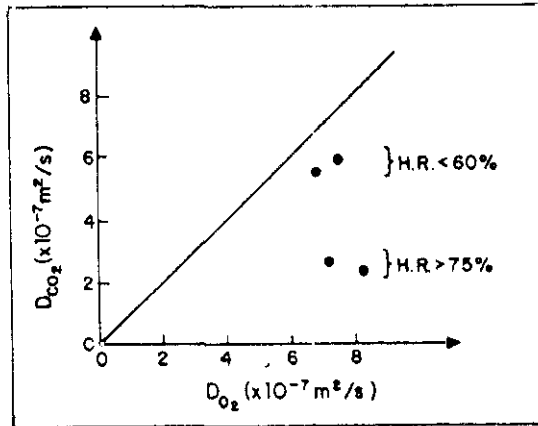


Figura 51

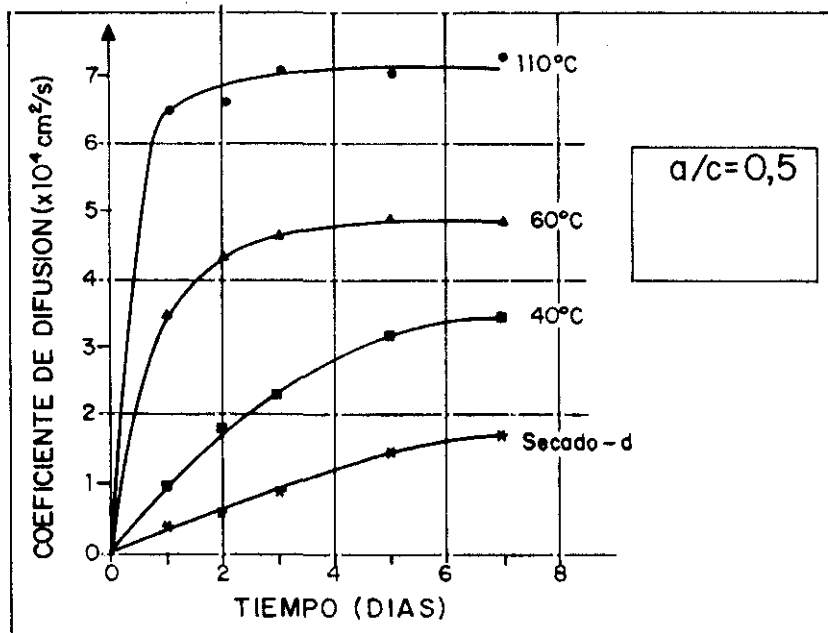


Figura 52

a. El coeficiente de difusión del O_2 .

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

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

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

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

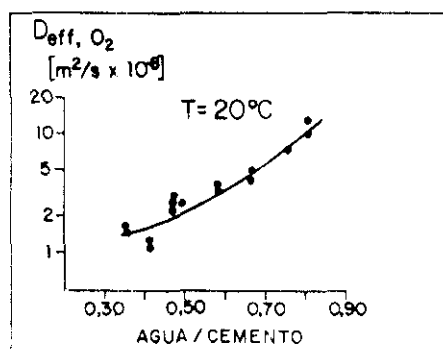


Figura 53

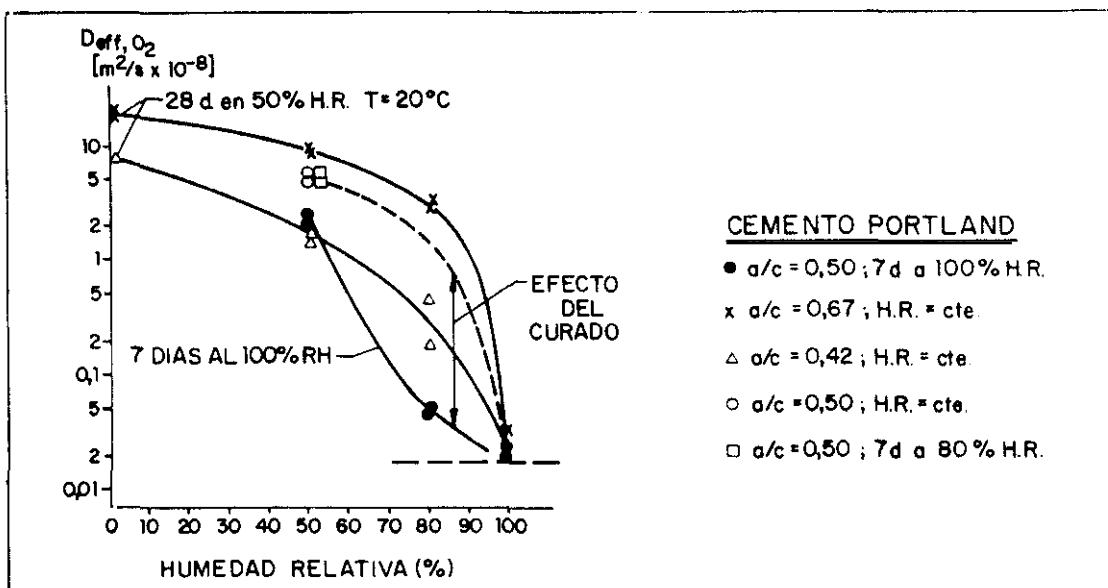


Figura 54

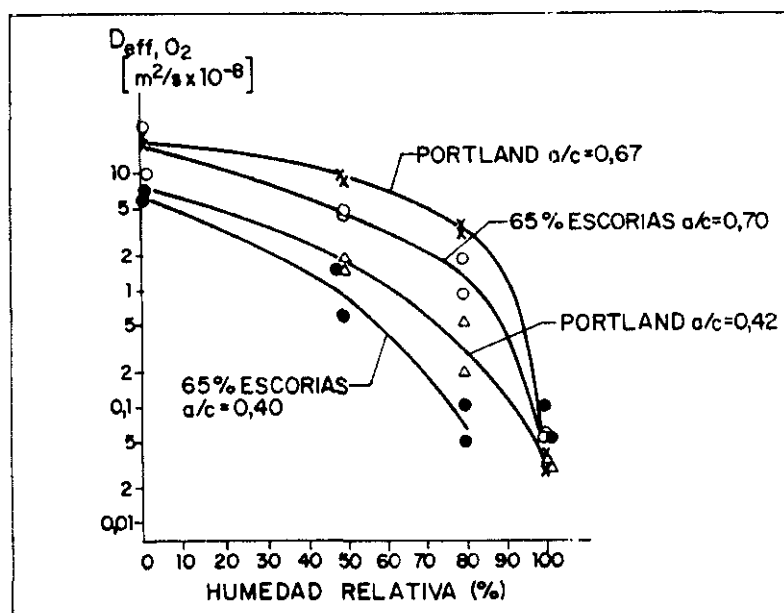
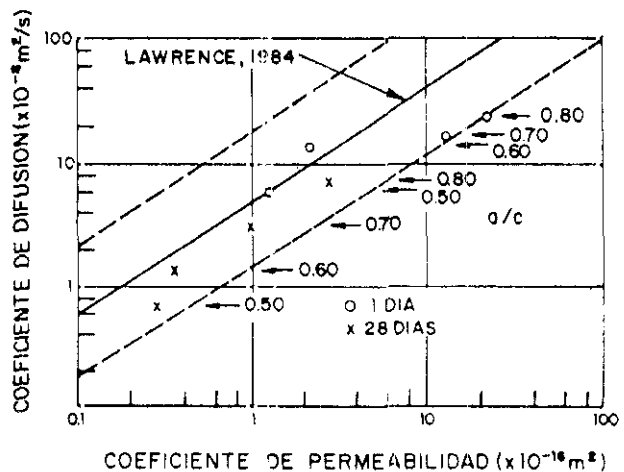
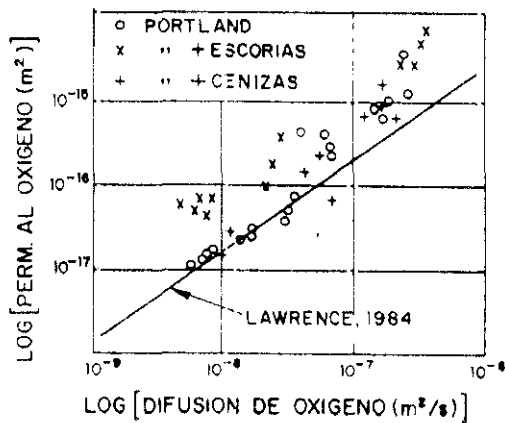


Figura 55

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

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



Figuras 56 a, b

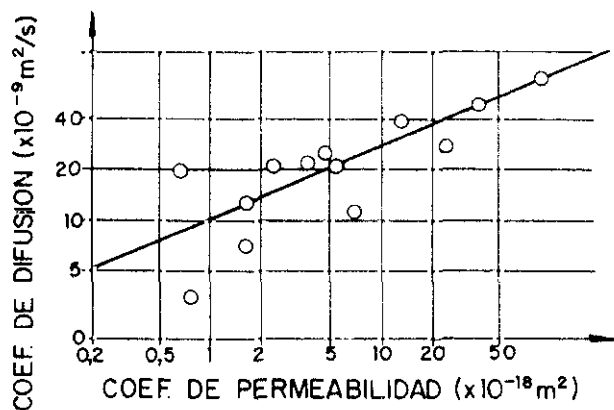


Figura 57

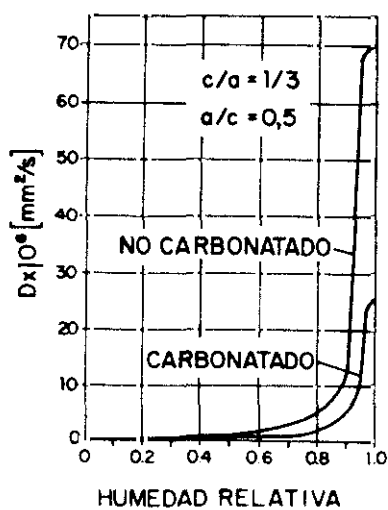


Figura 58

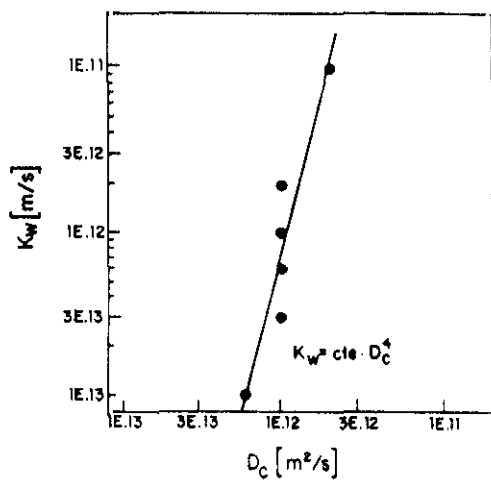


Figura 59

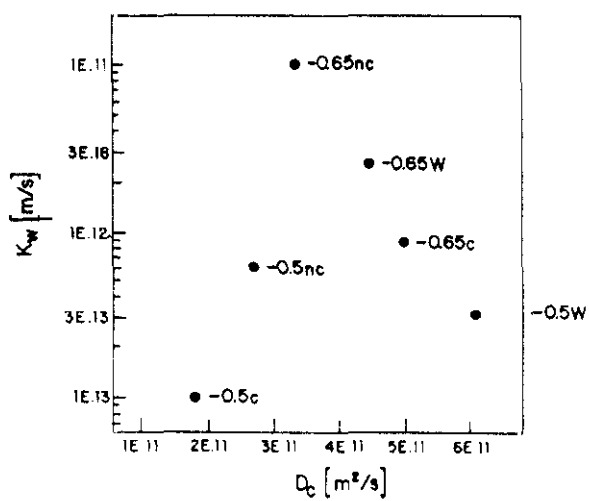


Figura 60

b. Difusión de agua en estado vapor.

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

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

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

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

Como puede comprobarse en la figura 59.

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

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

para el 100% de humedad relativa obtenemos:

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

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

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

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

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

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

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

Tabla XII

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

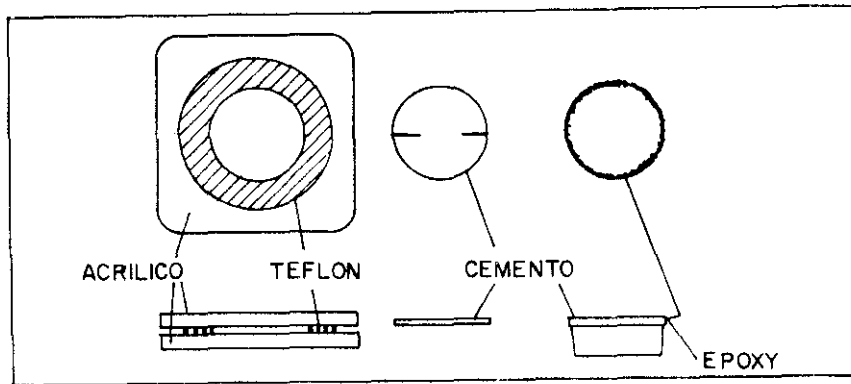


Figura 61

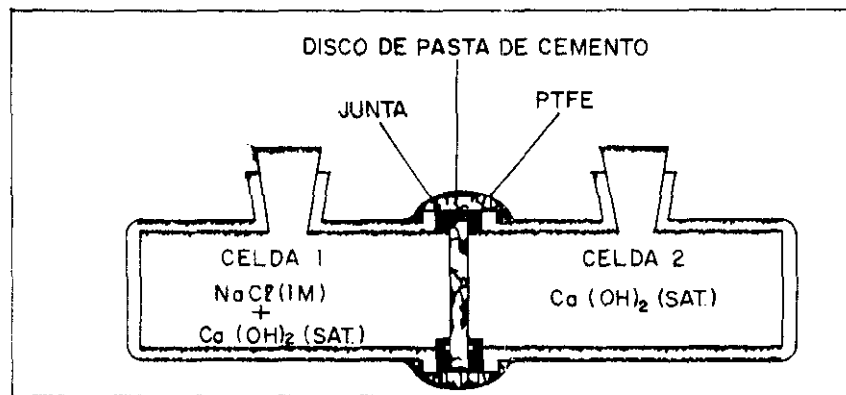


Figura 62

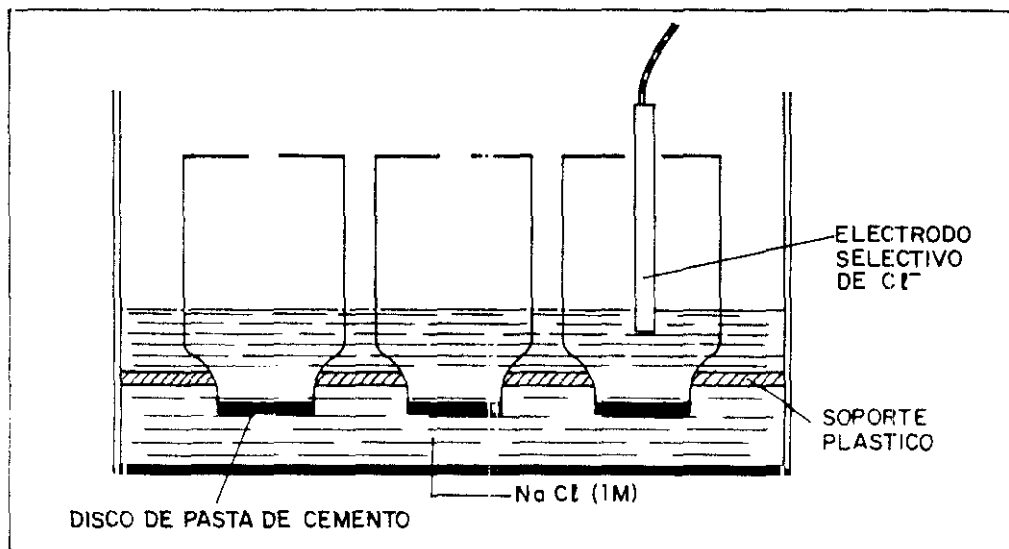


Figura 63

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

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

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

III.3.4.2. Migración iónica

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

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

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

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

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

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

- **Nernst-Einstein**

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

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

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

- **Nernst-Plank**

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

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

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

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

III.3.4.3.1. Fundamento teórico

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

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

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

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

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

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

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

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

en donde:

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

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

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

En donde R = Constante de los gases.

T = Temperatura absoluta.

M = Peso molecular del gas.

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

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

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

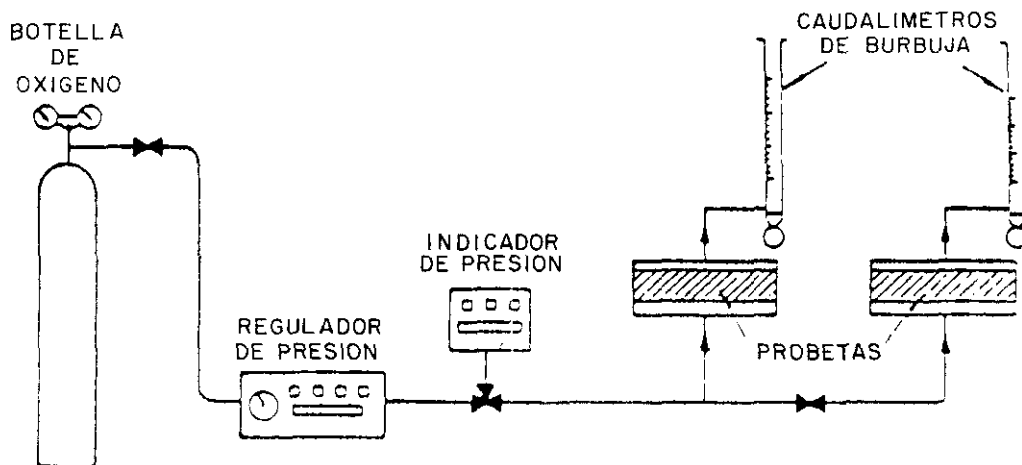


Figura 64

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

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

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

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

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

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

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

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

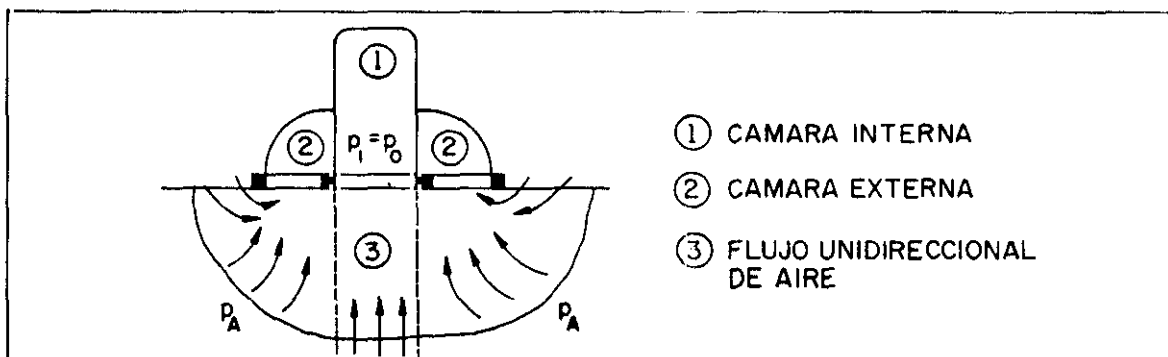


Figura 65

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

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

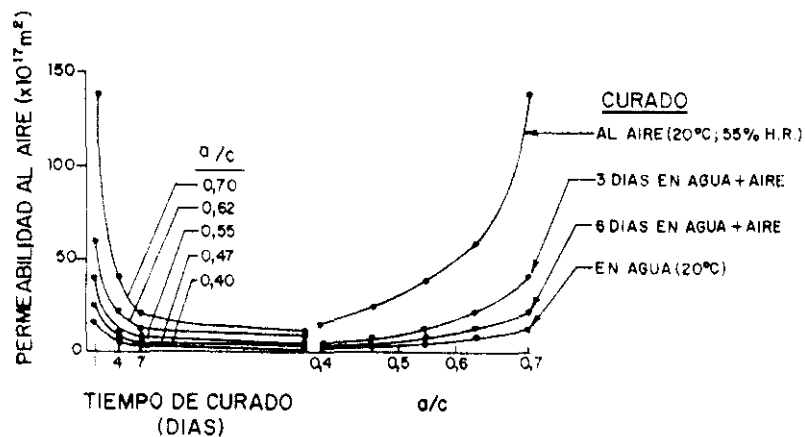


Figura 66

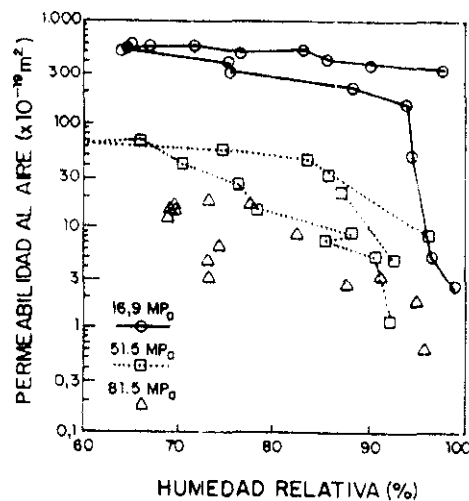


Figura 67

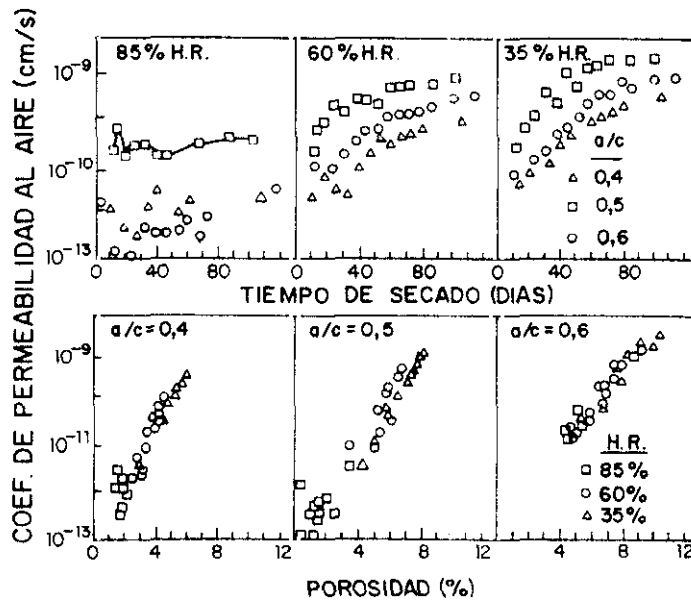


Figura 68

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

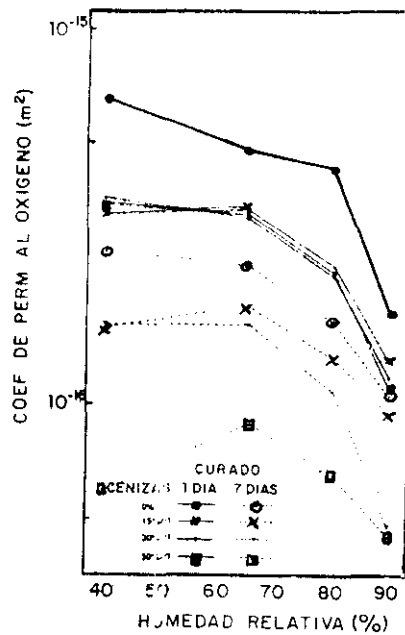


Figura 69

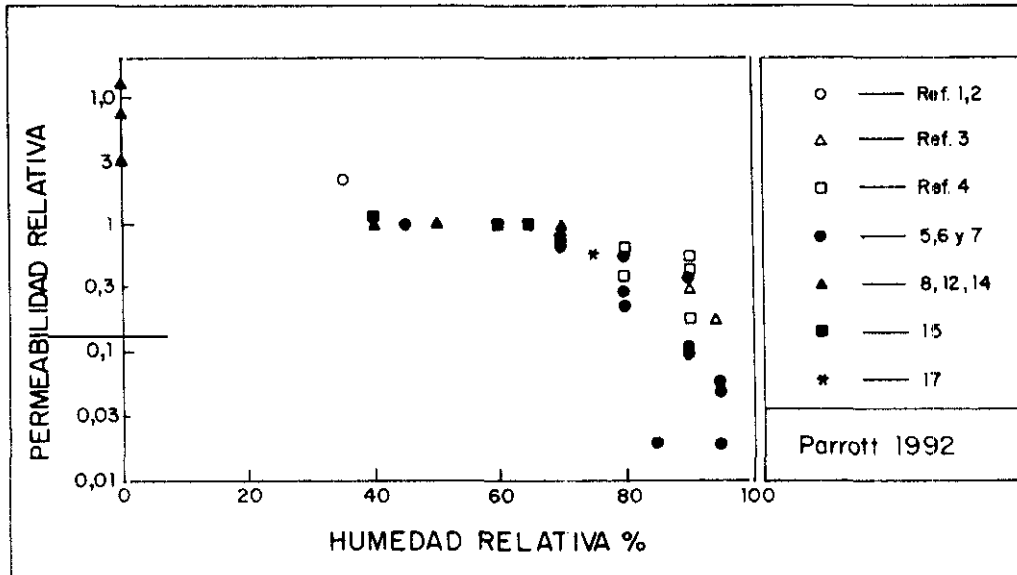


Figura 70

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

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

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

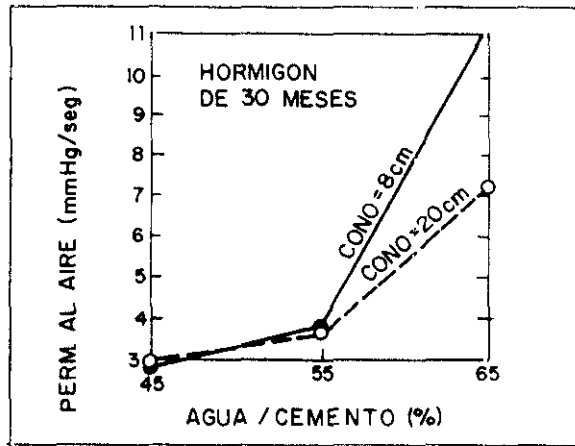


Figura 71

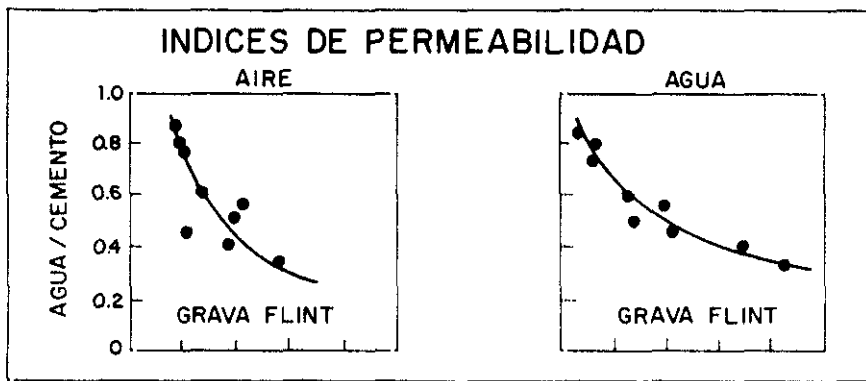


Figura 72

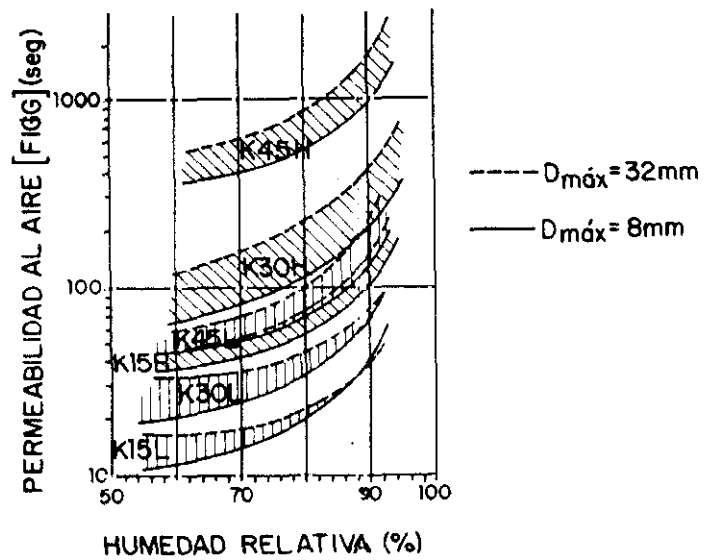


Figura 73

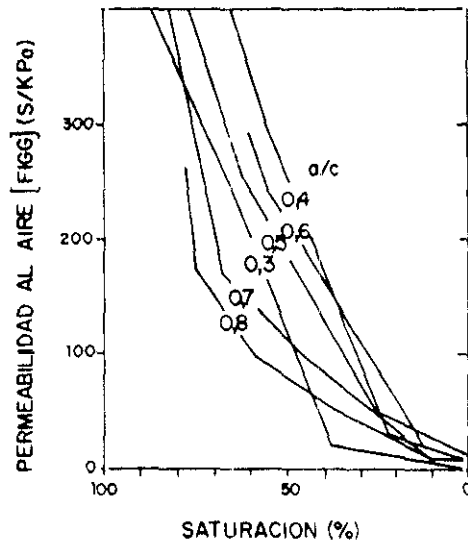


Figura 74

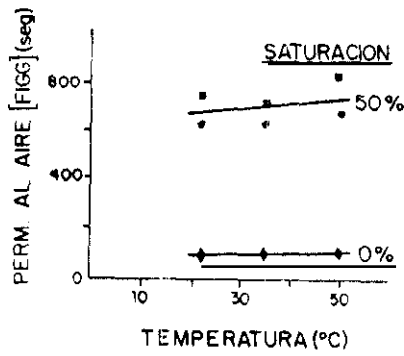


Figura 75

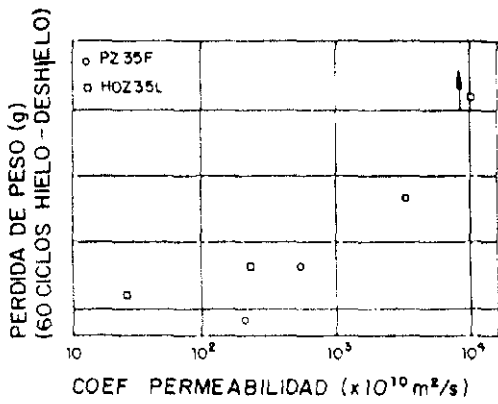


Figura 76

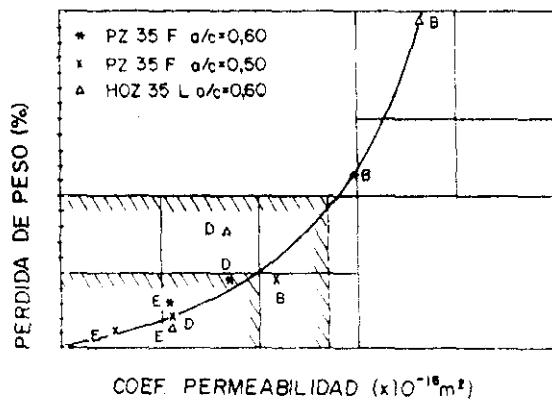


Figura 77

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

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

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

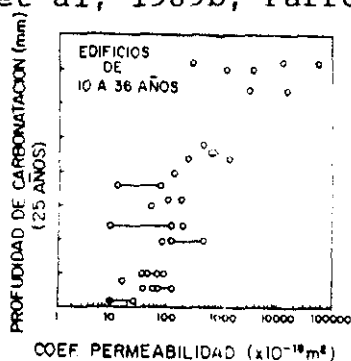


Figura 78

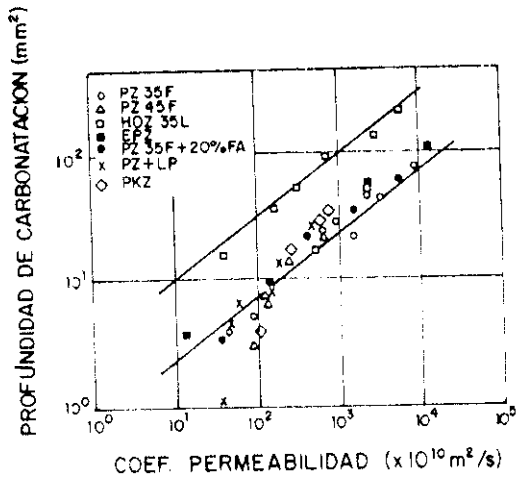


Figura 79

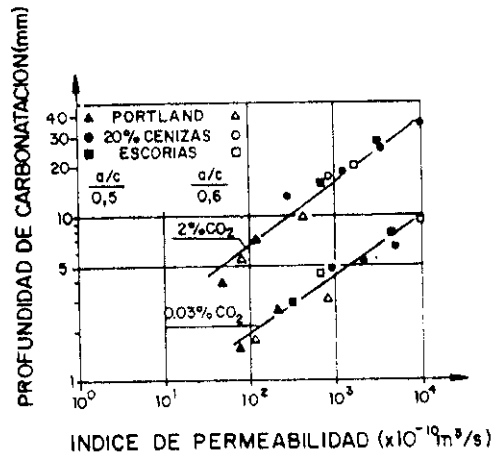


Figura 80

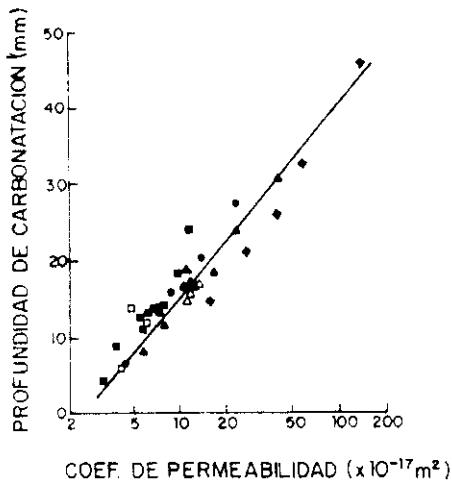


Figura 81

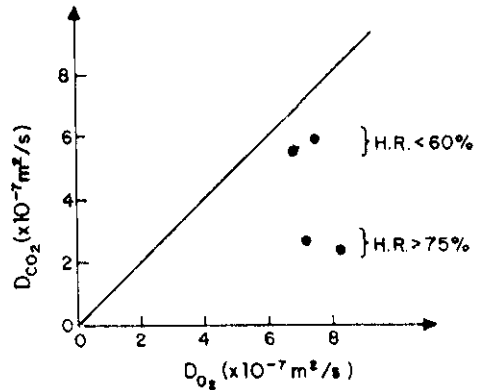


Figura 82

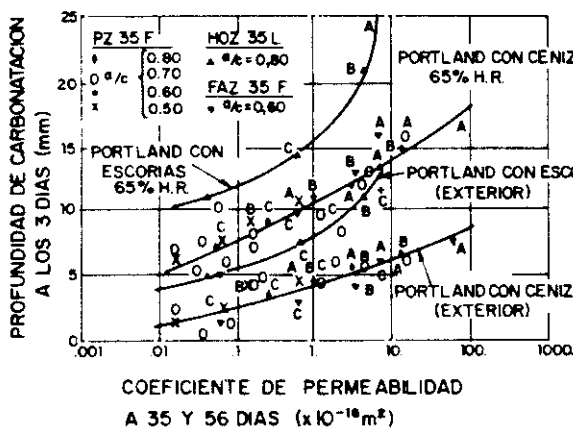


Figura 83

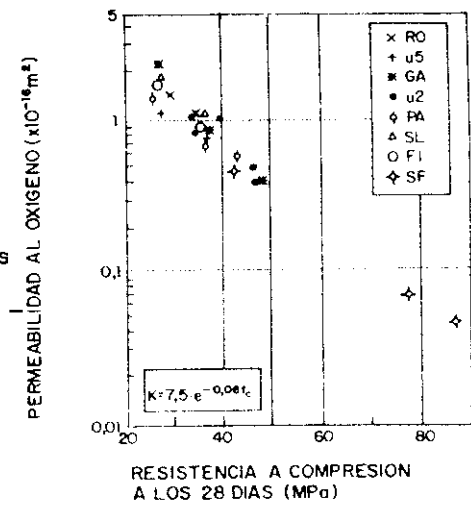


Figura 84

III.3.4.3.4. Acondicionado de muestras

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

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

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

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

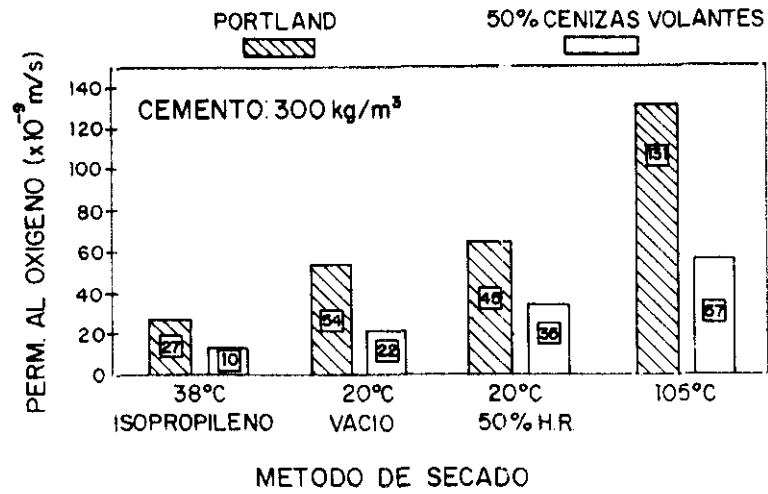


Figura 85

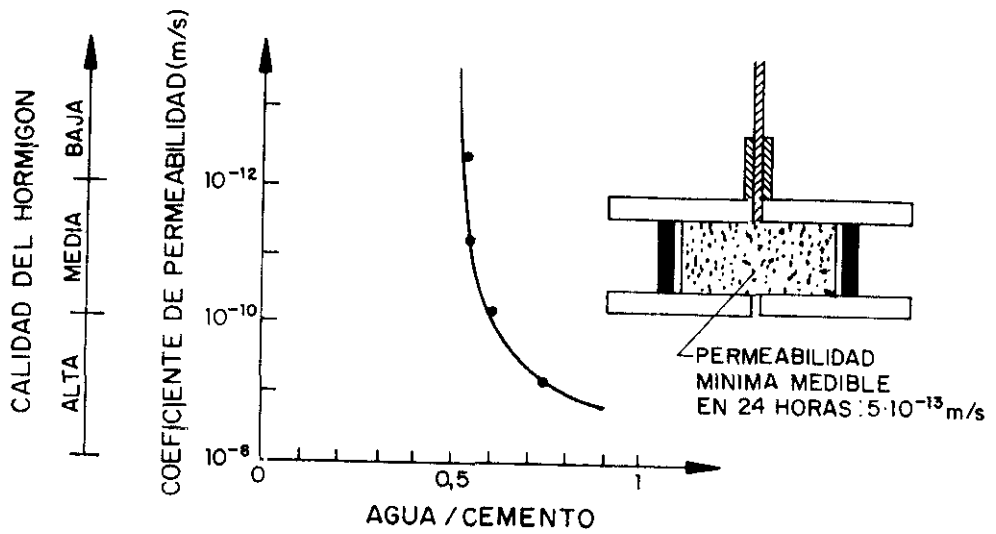


Figura 86

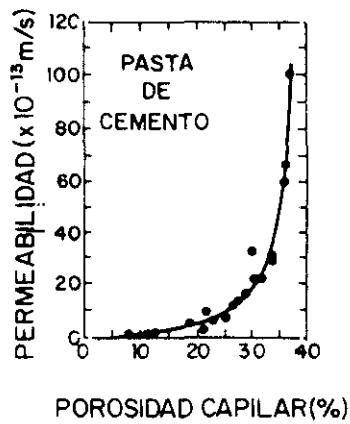


Figura 87

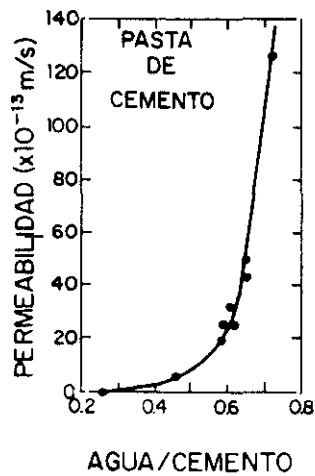


Figura 88

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

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

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

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

siendo:

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

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

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

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

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

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

III.3.4.4.1. Medida de la permeabilidad al agua

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

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

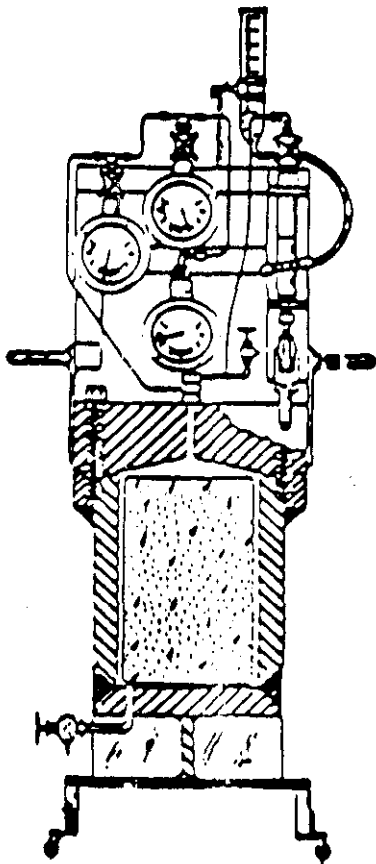


Figura 89

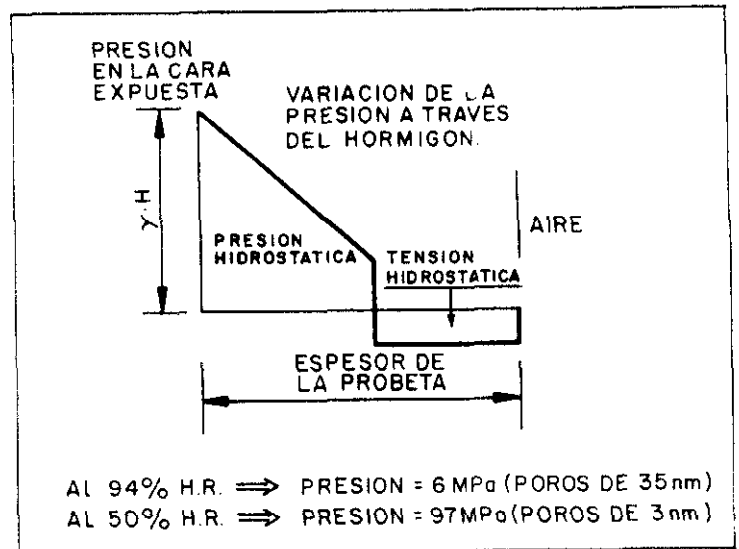


Figura 90

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

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

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

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

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

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

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

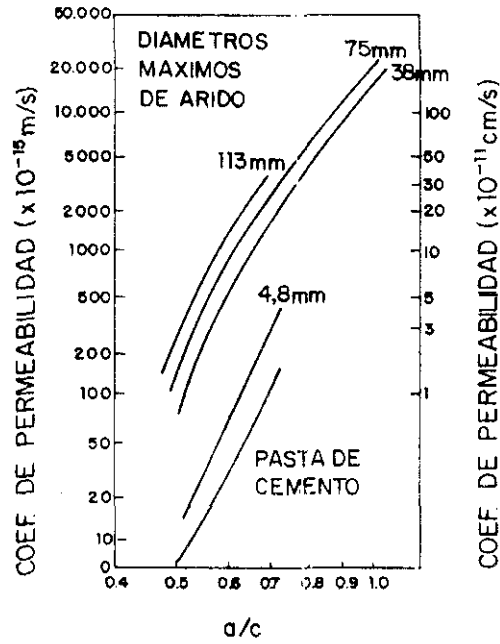


Figura 91

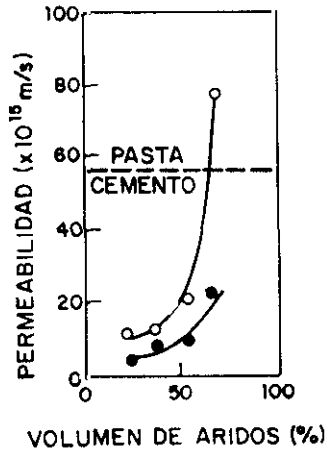


Figura 92

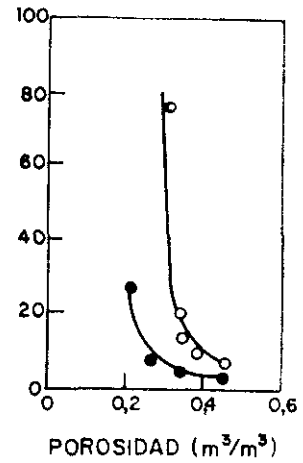
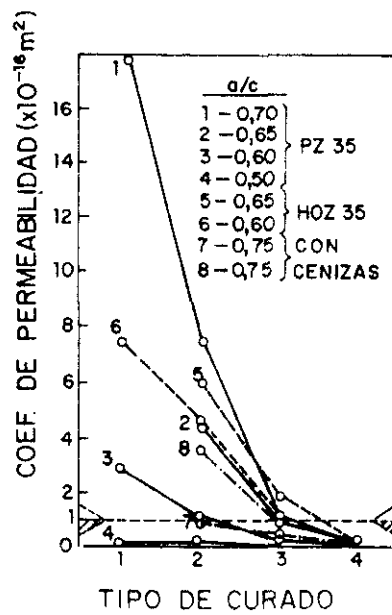


Figura 93



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

Figura 94

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

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

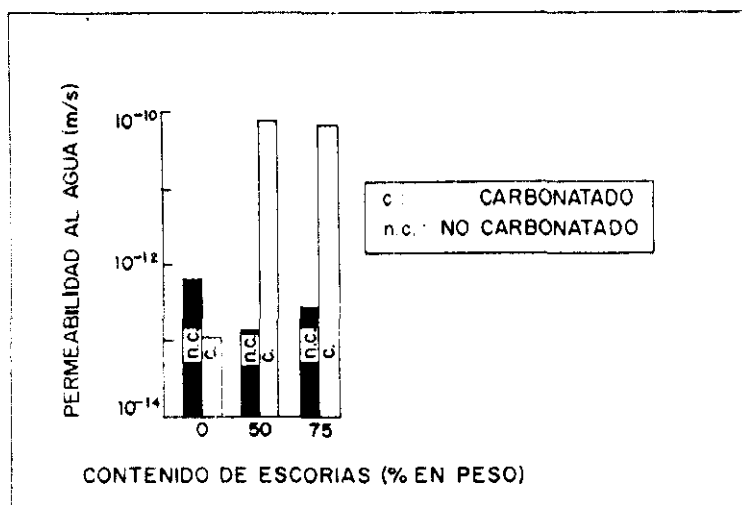


Figura 95

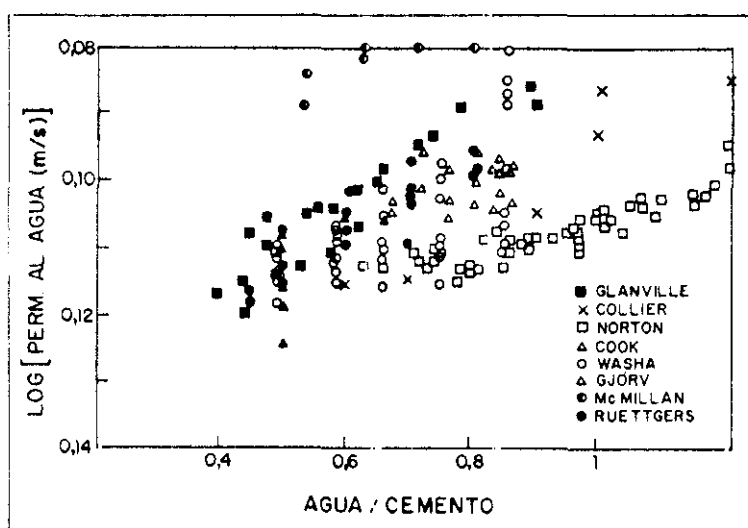


Figura 96

III.3.4.5. Absorción capilar

III.3.4.5.1. Fundamentos de la absorción capilar

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

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

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

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

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

En condiciones de equilibrio se cumple la siguiente igualdad:

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

de donde:

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

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

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

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

en donde:

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

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

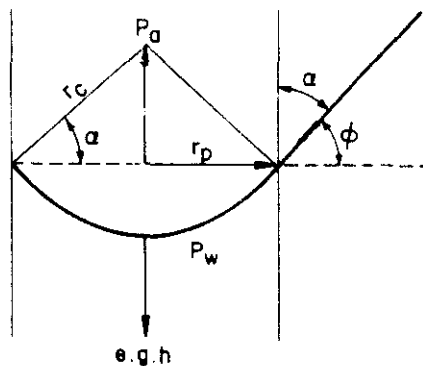


Figura 97

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

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

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

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

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

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

siendo: R = Constante de los gases perfectos.

T = Temperatura.

M = Masa molecular.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

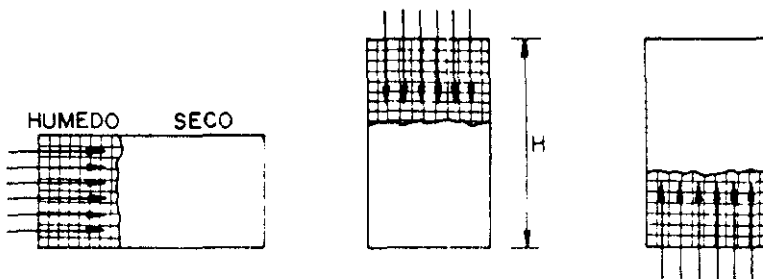


Figura 98

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

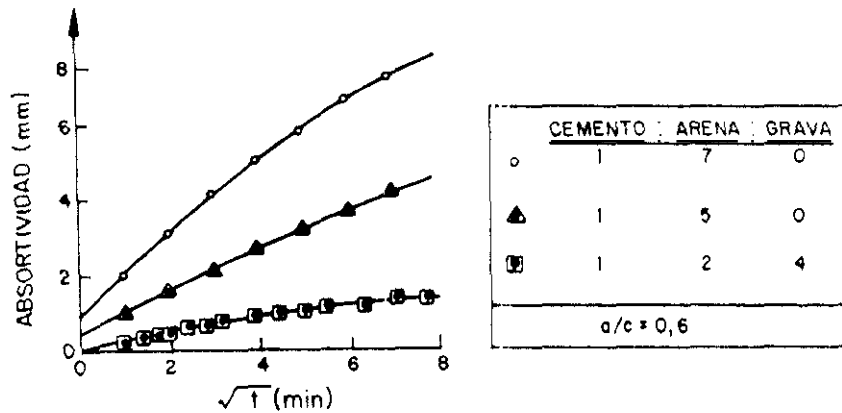


Figura 99

III.3.4.5.2. Métodos para calcular el coeficiente de absorción

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

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

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

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

a su vez :

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

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

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

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

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

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

Derivando la ecuación [40] llegamos a:

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

siendo K :

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

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

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

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

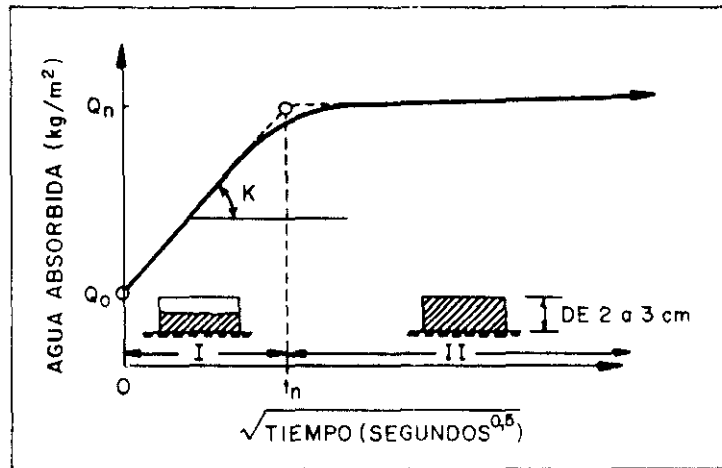


Figura 100

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

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

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

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

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

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

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

III.3.4.5.3. Factores que influyen en la absorción capilar

i) Estructura porosa del material.

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

ii) Contenido inicial de agua.

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

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

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

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

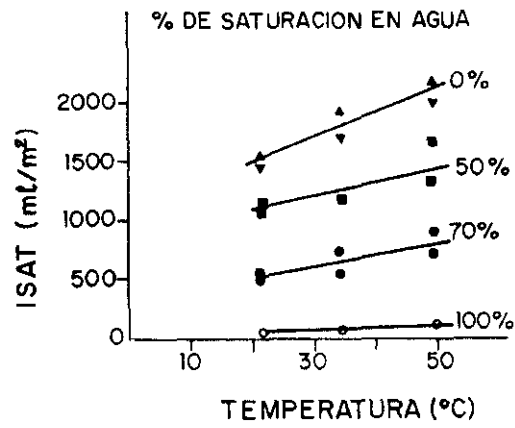


Figura 101

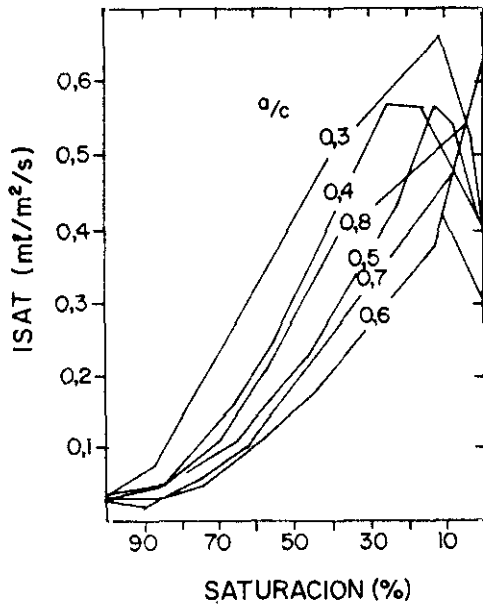


Figura 102

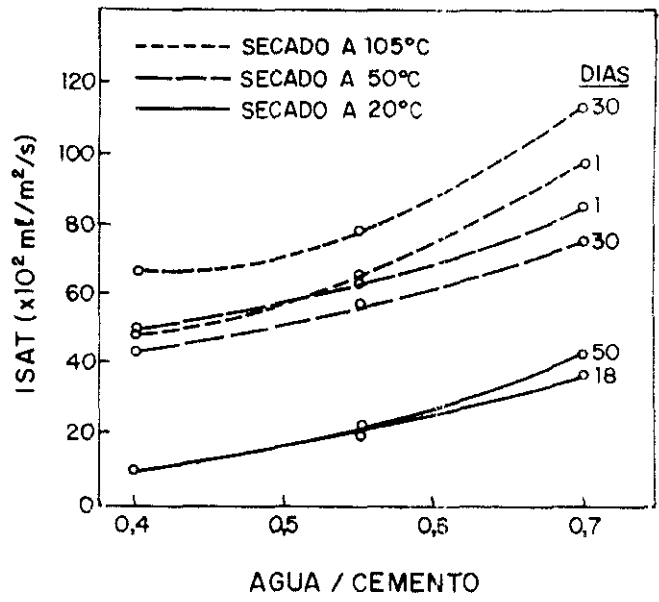


Figura 103

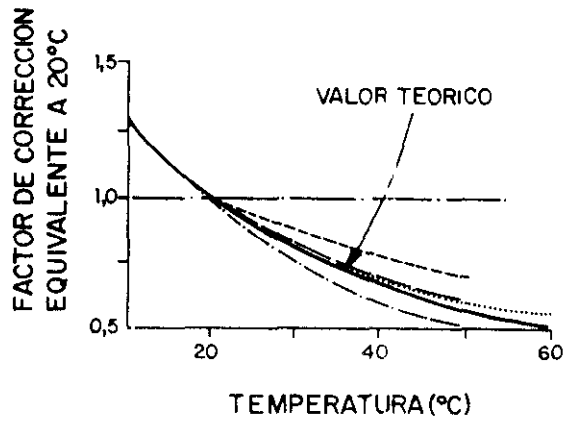


Figura 104

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

iii) Temperatura.

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

iv) Fluido absorbido.

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

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

III.3.4.5.4. Absorción capilar de agua en el hormigón

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

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

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

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

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

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

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

siendo:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabla III

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

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

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

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

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

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

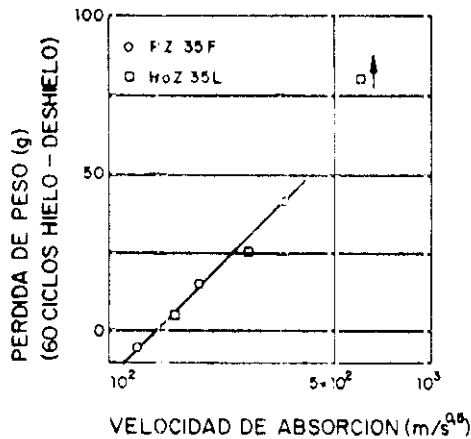


Figura 105

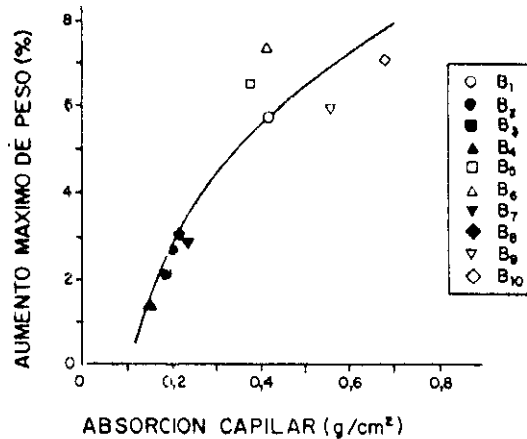


Figura 106

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

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

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

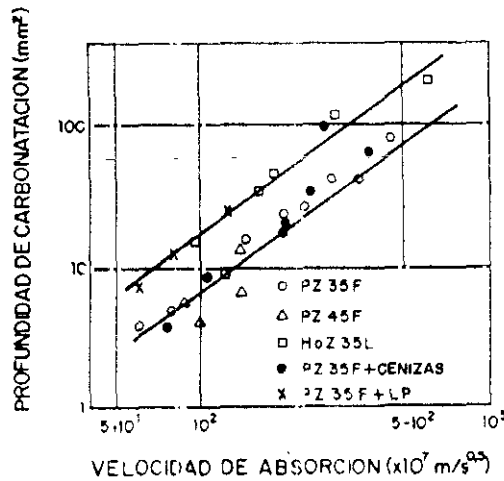


Figura 107

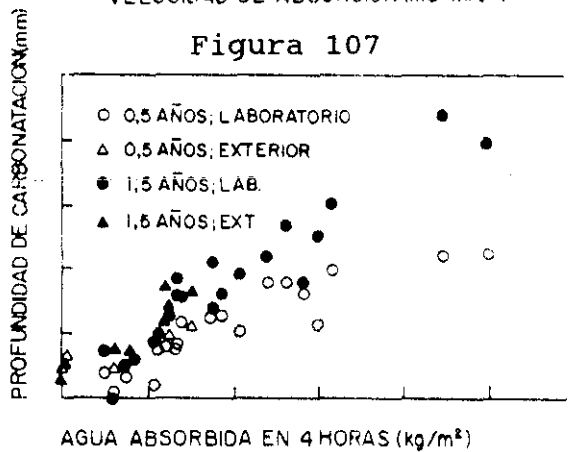


Figura 108

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

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

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

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

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

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

III.4.1 Neutralización del hormigón

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

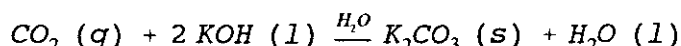
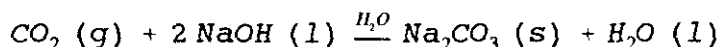
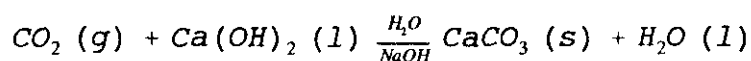
Este proceso consiste en la reacción de los constituyentes ácidos del medio con la fase líquida intersticial saturada de hidróxido cálcico del hormigón, y con los compuestos hidratados del cemento en equilibrio con dicha fase líquida.

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

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

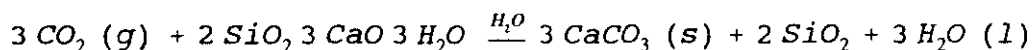
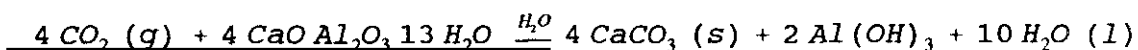
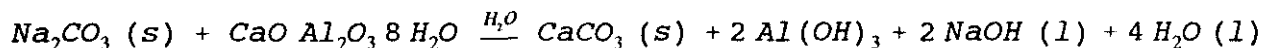
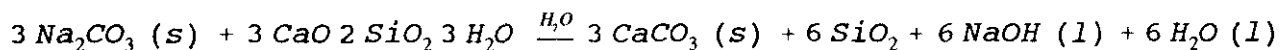
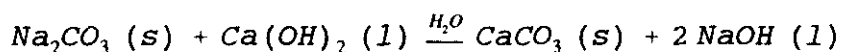
Las reacciones fundamentales del dióxido de carbono con los constituyentes del hormigón son:

- En fase acuosa:



Ec. [67]

- En fase sólida:



ABRIR IV. PARTE EXPERIMENTAL

