

ABRIR V. RESULTADOS

VI. MODELO PARA EL CÁLCULO DEL PERÍODO DE INICIACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LA ARMADURA DEL HORMIGÓN

VI.1. Modelo de penetración del dióxido de carbono

Aunque la carbonatación no representa un riesgo en la práctica en hormigones de muy alta dosificación, bien compactados y con una baja relación agua/cemento (RILEM 12-CRC Commíttee, 1976), hay que tener en cuenta la enorme heterogeneidad del material en sí y la gran influencia de la puesta en obra y del curado. Por este motivo los datos de diseño deben obtenerse en unas condiciones que simulen lo mejor posible la situación real en obra (temperatura, velocidad del viento, tipo de curado, etc...).

En todo proceso de difusión de gases en medios porosos es fundamental el camino libre del que puedan disponer, es decir, depende de la estructura porosa y de la cantidad de materia que lo obstruye, reduciendo de esta manera el área de paso. En el caso de los poros del hormigón, éstos se encuentran normalmente conteniendo una fase líquida conocida como fase acuosa del hormigón. Puesto que la difusión del dióxido de carbono en esta fase es tres órdenes de magnitud más lenta que en el aire, este proceso de disolución-difusión en la fase acuosa se desprecia frente a la difusión en los poros vacíos.

Así pues, el modelo que se expone a continuación consistirá en aplicar coeficientes de difusión del dióxido de carbono en función del estado de humedad del hormigón. De forma práctica se presupone que en hormigones totalmente sumergidos la carbonatación no suele ser un problema preocupante.

Este modelo constará por lo tanto de períodos de humectación y secado, lo que supone la existencia de un coeficiente de difusión variable. Asimismo, se hará un ejemplo teniendo en cuenta la climatología española y se particularizará para Madrid-El Retiro. VI.1.1. Período de humectación

Este período es mucho más rápido que el secado y pueden intervenir diferentes mecanismos:

1. Difusión de vapor de agua.

Se da cuando la humedad relativa externa es superior a la humedad relativa del hormigón. Como todo proceso difusional sigue la ley de Fick con un coeficiente D superior al de secado debido a que en este caso no existen fuerzas físicas que retengan al vapor en su entrada en los poros.

2. Absorción capilar.

Es el mecanismo más rápido y es función del tamaño del radio del poro. Cuando coexisten varios mecanismos la absorción capilar es el dominante, siendo despreciables los restantes. Habitualmente, el vapor de agua precipita en las superficies de los poros, y este agua en fase líquida comienza a desplazarse por succión capilar cuando constituye un menisco.

Cálculo del volumen de poros libres.

De acuerdo con la ley de Kelvin, la relación entre la humedad relativa y el tamaño de poro lleno será el dado por la figura 221 (desorción a 293 Kelvin). Por lo que, conociendo la distribución del tamaño de poros podemos hallar la cantidad de poros vacíos.



Asimismo, se puede relacionar la humedad relativa ambiental con la fracción volumétrica del poro ocupada por el agua, y ésta a su vez con el coeficiente de difusión del CO₂ como indica la figura 222 (Papadakis, 1990).



Figura 222

```
VI.1.2. Período de secado
```

Partiendo de un hormigón completamente saturado el proceso de secado comienza cuando el entorno del hormigón permite que se produzca la evaporación del agua contenida en los poros, es decir cuando la humedad relativa es inferior al 100%. El resultado final es un efecto combinado: una evaporación en la superficie y un flujo de humedad en el interior del material. Según diferentes (Parrott, 1988;Sakata, 1983; Bazant y autores Najjar, 1972), la velocidad de secado de la mayoría de los materiales porosos, incluido el hormigón, depende de su contenido propio de humedad. El secado inicial es muy rápido mientras que el segundo período es lento y a velocidad aproximadamente constante (poros de aire y poros capilares) (Figura 223).

Diversos autores han obtenido de forma experimental coeficientes de difusión del vapor de agua en hormigón muy similares (Figura 224) (Sakata, 1983; Pihlajavaara, 1965; Bray y Sellevold, 1973; Bazant y Najjar,1972), los cuales se pueden englobar en los dos rangos presentados en la tabla LV.

Se considera un secado inicial rápido D_1 en función de la humedad relativa del ambiente, y un secado lento, D_2 , que suponemos constante e igual a 0,1 cm²/día.

HUMEDAD RELATIVA (%)	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN, D _{H2O} (CM ² /DIA)		
100> 70	$D_1 = a+b*(H.R.%) : 1 > 0,1$		
70>	$D_2 = constante : 0,1$		
, <u> </u>			

Tabla LV



Figura 223

Por supuesto, la velocidad de secado también depende de la profundidad de la zona considerada; así, Parrott (Parrott, 1988) encuentra que la zona hasta 30 mm se ha secado rápidamente durante el primer o dos primeros meses que el interior de secado, mientras permanece considerablemente húmedo. De este modo, después de un año y medio de secado al 58% de humedad relativa, el hormigón ensayado no ha alcanzado el equilibrio de humedad. Esto se muestra en la figura 225 obtenida experimentalmente en unos hormigones con cenizas volantes, los cuales presentan una velocidad de secado similar a los hormigones con escorias y muy superior que los fabricados con cemento portland sin adiciones (Parrott, 1991).

En ensayos realizados a 60% de humedad relativa y 20°C (Nilsson, 1980) ha observado que después de tres meses de secado, a 100 mm de profundidad, el hormigón se conserva al 100% de humedad relativa, mientras que a 60 mm, sólo se ha reducido al 90%. Igualmente, Sakata ha comprobado que la pérdida de agua a 20mm es del 30%, mientras que a partir de 60 mm es inferior al 10% después de 120 dias de secado (Sakata, 1983). La pérdida de peso a 60 mm de profundidad se puede aproximar a una ley lineal del tipo:

%pérdida de humedad = 0,0625 * t (dias)

Esto indica que en zonas semihúmedas con períodos de secado inferior a tres meses los problemas de carbonatación entre 60 y 100 mm serían mínimos en un hormigón no fisurado.

Así pues, hay dos fenómenos: la velocidad de secado bajo presión del exterior y la profundidad de la muestra.







Figura 225

VI.1.3. Influencia de la climatología

Como ya se ha dicho, la humedad relativa ambiental actuaría en los procesos de secado y humectación del hormigón originando la fuerza impulsora del flujo de agua y, por lo tanto, afectará decisivamente sobre la velocidad de carbonatación. La cantidad de vapor de agua en la atmósfera disminuye rápidamente con la altura, en parte porque su fuente es el agua de la superficie terrestre y, en parte, porque la máxima cantidad posible disminuye con la temperatura; de esta forma, el contenido medio de vapor acuoso a 1.200 metros es sólo una décima parte de su valor a nivel del mar (Barry y Chorley, 1982).

La figura 226 muestra la distribución media anual de la humedad sobre la península. Las figuras 227 y 228 presentan la distribución media en enero y julio, respectivamente, a las 7 horas y a las 13 horas.

Según Lautensach (Lautensach, 1967) los valores medios mensuales más elevados de la península han sido registrados en San Lúcar de Barrameda, en la desembocadura del río Guadalquivir (89% de humedad relativa).

Además de la variación media de la humedad relativa habría que considerar los períodos de lluvia, ya que en estos, aparte de aumentar localmente la humedad relativa, permiten la acumulación de agua en la superficie del hormigón y la rápida absorción capilar del líquido, bloqueando los poros y disminuyendo radicalmente la difusión del dióxido de carbono en ellos.

La figura 229 presenta el mapa pluviométrico anual de la Península Ibérica (Font Tullot, 1982). Con este mapa y sabiendo que la intensidad de la precipitación en veinticuatro horas varía entre 4 mm y 10 mm por término medio, se puede estimar de forma aproximada la duración del período de lluvias en una zona en particular. Otra forma de estimación empleando mapas de frecuencia de es precipitaciones (figura 230).

Sin embargo, la humedad relativa en zonas lluviosas es alta, pero lo contrario no siempre es cierto, como sucede por ejemplo en Almería, que siendo la zona menos lluviosa de la península tiene una humedad relativa comparativamente alta.



Figura 226



Figura 227

Figura 228



Figura 229



Figura 230



Figura 231



Figura 232

El conocimiento de los índices hídricos que reflejan el régimen precipitación-evaporación es de importancia primordial para la estimación de la humedad relativa. La UNESCO, en 1979, empleó el índice I_h , definido por el cociente entre los valores medios anuales de las cantidades de precipitación y de evapotranspiración anual, para elaborar el mapa mundial de zonas áridas (UNESCO, 1979) (figura 231).

La figura 232 muestra un estudio de la pluviosidad media en la Península Ibérica durante 100 años (Lorente, 1955; I.N.M., 1982a; 1982b), de los cuales 20 han sido húmedos, 23 regulares y 57 secos (de carbonatación favorable). Este hecho nos debe inclinar hacia el lado de la hora de estimar criterios conservadores a datos climatológicos en la en donde se ubicará la zona estructura.

Madrid, Concretamente, en la media anual de precipitaciones se sitúa en 430 mm; sin embargo, la gran variabilidad en las cantidades anuales reflejadas en la figura 233 dificultan la elección de valores aptos para el diseño. Así, la frecuencia del valor medio es tan sólo del además, ni siguiera las máximas frecuencias 14% Υ, corresponden al intervalo centrado por el valor medio.



Figura 233

VI.1.4. Cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la carbonatación

Datos

1. Climatología media.

Conviene elegir el período más favorable, el medio y el menos favorable de la historia de la zona, desde el punto de vista de la carbonatación (I.N.M., 1982a; 1982b; I.C.O.N.A., 1979).

- Pluviometría.
- Sequías.
- Temperaturas.
- Humedad relativa.

2. Calidad del hormigón.

- Coeficiente de permeabilidad.
- Relación agua/cemento.
- Distribución del tamaño de poros.
- Contenido y tipo de cemento.

<u>Cálculo</u>

Selección de los coeficientes de difusión de agua
* Secado.

D1 = a x + b $D2 = 0,1 cm^2/d1a$

siendo a y b función del tiempo, de la humedad relativa y de la relación agua/cemento.

* Humectación.

- Suponer siempre absorción capilar en zonas con períodos muy húmedos (Humedad relativa > 90%).

- Se parte siempre de la humedad relativa media inferior de la zona para el cálculo de la absorción capilar potencial. 2. Generación cíclica.

Con ayuda de un programa de ordenador se simulan los ciclos más desfavorables de su historia (largas sequías).

3. Trazado de gráficos.

```
Humedad Relativa = f(t)
```

4. Cálculo de los coeficientes de carbonatación en función de:

1) Calidad del hormigón (relación a/c, cemento, permeabilidad al aire).

2) Humedad relativa y distribución del tamaño de poros.

Se confeccionará una tabla o se obtendrá una ecuación potencial del tipo:

 $A = a + b(H.R.) + c(H.R.)^{2} + ...$

```
Siendo A: X_{CO2} = A \sqrt{t}
```

Este cálculo se podrá realizar empleando coeficientes de carbonatación experimentales, tabulados de otros hormigones similares, o extrapolados de ensayos acelerados de carbonatación.

5. Acoplamiento entre humedad relativa y carbonatación.

VI.1.4.1. Ejemplo de aplicación del modelo de predicción del período de iniciación de la corrosión debida a la carbonatación

<u>Datos</u>

1. Climatología media

La figura 234 recoge los datos climatológicos en Madrid-El Retiro que serán aplicados en el presente ejemplo.



@CLIMA1BN

2. Calidad del hormigón

La tabla LVI muestra los datos correspondientes a los hormigones TESTIGO, a su vez, los datos de los hormigones de la segunda fase se hayan en el apartado IV.2.

PROPIEDADES	ATLANTICO		ASLAND	
CONTENIDO DE CEMENTO (Kg/m ³)	400		400	
CONTENIDO DE AGUA (Kg/m ³)	213		150	
RELACION AGUA/CEMENTO	0,53		0,38	
CaO	63%		46%	
GRADO DE HIDRATACION 68%		010	58%	
POROSIDAD (%)	10,15		9,51	
DENSIDAD (g/cm^3)	2,40		2,53	
PERMEABILIDAD AL AIRE A UNA PRESION DE 500 mmHg Y 20ºC (Litros/m²/h)	30,7		54,6	
ABSORCION DE AGUA (gr/dm ² /min ^{0,5})	13,2		33,0	
CARBONATACION NATURAL	LAB.	EXT.	LAB.	EXT.
6 MESES	2	1	3-4	1
12 MESES	1-3	0-1	3-5	1-2
24 MESES	6-7	3-3,5	7-8	3,5-4
36 MESES	7,2±0,9	2,4 ± 0,8	7,7±0.8	2,8±0,9

Tabla LVI Hormigones TESTIGO

3. Cálculo

En este caso se han seleccionado unos coeficientes de secado de $D_1 = 1 \text{ cm}^2/\text{día}$ (H.R. > 70%) y $D_2 = 0,1 \text{ cm}^2/\text{día}$ (H.R. \leq 70%).

Se supone que una lluvia por un tiempo superior a tres horas permite que el hormigón se sature de agua (~100%H.R.), en donde el coeficiente de carbonatación se supondrá despreciable. A su vez, se tendrán en cuenta los valores para el coeficiente de carbonatación A, de las tablas LVII (Parrott, 1991) y LVIII (Tuutti, 1982), en función de la humedad relativa ambiental.

HUMEDAD RELATIVA	ASLAND	ATLANTICO
97%	0,5	0,4
80%	2,8	2,2
60%	3,6	2,8
50%	4,5	3,5
45%	4,2	3,2

Tabla LVII

Tabla LVIII

HUMEDAD RELATIVA	D (1E-8 m^2/s)	A (mm/año ^{0,5})	
	ATL		
80%	2	2,25	
50%	5	3,56	
-	10	5,04	
	asl		
80%	1,5	2,47	
_	7 (G.H.= 58%)	5,32	
50%	7 (G.H. = 80%)	4,46	

El resultado obtenido considerando ambiente interior y exterior se presenta en las figuras 235 y 236, respectivamente. Las barras que aparecen en estas gráficas marcan el valor medio y el error obtenido en 14 probetas de hormigón que sirvieron para comprobar el modelo.

Las figuras 237 y 238 presentan el resultado de la simulación de la carbonatación de los hormigones ASL y ATL conservados en ambiente externo con o sin exposición directa al agua de lluvia. En ellas se observa que el segundo caso es más favorable para la carbonatación.





Figura 236



Figura 237



Figura 238

En el caso de conservación en ambiente de laboratorio (60% H.R.), con ayuda de la ecuación de Kelvin (Figura 221) se obtiene un radio medio de poro de 20 Å, por lo que los poros menores no serán efectivos frente a la carbonatación al estar llenos de agua. A partir de la figura 222 aplicada al hormigón M (a/c= 0,43; tabla XL), se encuentra un coeficiente de difusión de CO_2 de 3,6.10⁻⁸ m²/s, el cual corresponde con un coeficiente de carbonatación de 3 mm/año^{0,5} (tabla LVIII). Igualmente, se han estimado las fracciones volumétricas de los poros ocupados con agua empleando la figura 242 (fk=0,16; fw=0,07; f=0,23).

La fracción volumétrica ocupada por agua en el poro es de un 23%, de donde la porosidad efectiva en el proceso de carbonatación será $\epsilon e=(1-0,23)$ ϵ . La fracción volumétrica de poros llenos de agua es la mitad del encontrado en los ensayos de absorción de agua de probetas preacondicionadas al 60% de humedad relativa (apartado V.4.).

VI.1.4.2. Ejemplo de cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la carbonatación mediante ensayos acelerados

Los hormigones de la segunda serie han sido carbonatados en una atmósfera del 0,03% de CO₂, 50% de humedad relativa y 20-30°C, por lo que consideramos secado progresivo sin períodos únicamente un de humectación, en el cual se distinguen dos etapas: secado rápido (entre 100% y 70% de humedad relativa) y secado lento (en humedades inferiores al 70%). Los coeficientes de difusión serán $D_1=0,2$ cm²/día para hormigones de cemento portland y $D_{1c}=2*D_1$ para hormigones con adición de cenizas volantes (Parrott, 1991); el coeficiente de la segunda etapa de secado será $D_2=0,1$ cm²/día.

En este caso el coeficiente de carbonatación se ha calculado mediante ensayos de carbonatación acelerada. La constante de proporcionalidad existente entre los coeficientes de carbonatación obtenidos en atmósferas con el 5% y el 0,03% de CO_2 se ha encontrado que es aproximadamente igual a 5 (Figura 156).

VI.2. <u>Modelo de penetración de iones cloro (I) en el</u> hormigón

El período de iniciación de la corrosión de la armadura debido a la acción del ion cloruro comprende dos fases: la primera es la relativa al transporte por difusión o por arrastre con el fluido portador, la segunda la constituye el tiempo necesario para que la concentración de cloruros llegue a un nivel crítico a partir del cual se pueda iniciar la corrosión.

Como se ha visto anteriormente, el límite de cloruros para el inicio de la corrosión depende de la concentración de OH de la fase acuosa del hormigón, y por lo tanto, de la relación CL/OH. Además, también pueden influir otros iones que compitan con el ion cloruro por obtener el contacto con la superficie del acero, o que reaccionen con éste y lo inmovilicen. Asimismo, si el potencial del acero varía, ya sea por cambios de humedad, corrientes vagabundas, protección catódica, etc., el valor crítico también variará.

Como se puede entender, el problema es bastante complejo. En nuestro modelo se elegirá un valor crítico bastante conservador, y a fines prácticos consideraremos el período de iniciación como el tiempo que tarda el ion cloruro en llegar a la armadura.

La primera aproximación que siempre se hace es mediante un transporte por difusión, el cual sólo se produce de forma pura en hormigones totalmente sumergidos. En estos casos no hay que olvidar que se produce un deslavado del hormigón, es decir, iones OH- se difunden hacia el exterior con la consecuente neutralización del material; de esta forma, para un valor límite constante de la relación CL'/OH⁻ en la fase acuosa, aumenta el riesgo de corrosión.

Otra forma de penetración de iones cloruro se produce por el arrastre del fluido que los contiene, ya sea por la acción de fuerzas capilares o por la acción de un gradiente de presión. La migración iónica del ion cloruro debida a un campo eléctrico podría suceder en presencia de corrientes erráticas, pero este caso es muy poco habitual y sólo será estudiado como un método acelerado de penetración. Los modelos propuestos por diversos autores a lo largo del tiempo, como se ha visto en el apartado III.4.2.3., han intentado ser más precisos haciéndolos cada vez más complejos y difíciles de aplicar. Nuestro objetivo es proponer un modelo sencillo, rápido, y válido para las aplicaciones técnicas habituales. En él se calcula la profundidad de penetración del ion cloruro considerando la suma de las distancias debidas a la difusión y a la absorción. Con este fin, y para el cálculo del período de difusión partimos de las suposiciones siguientes:

- El mecanismo de penetración del ion cloruro es por difusión, lo cual sólo es cierto en estructuras sumergidas.
- La fisisorción y quimisorción de los iones cloruro es inmediata y existe una relación lineal de los iones libres y los inmovilizados.
- La difusión se produce en estado no estacionario y en una dirección.

Definimos la distancia de penetración máxima X_p como la distancia desde la superficie del hormigón hasta un plano imaginario paralelo a ésta, en el cual la concentración del ion cloruro es el 1% de la concentración superficial; es decir, $(C-C_o)/(C_s-C_o)=0,01$.

En la figura 239 se ve que este valor se alcanza cuando Z es igual a 1,82; dedonde $X=3,64*\sqrt{(D*t)}$



277

Este modelo ha sido aplicado a una selección de datos experimentales encontrados en la bibliografía con el fin de obtener el coeficiente de difusión efectivo del ion cloruro, en función de una serie de parámetros que determinen la calidad del hormigón y las condiciones del entorno.

El procedimiento de obtención de dicho coeficiente se resume en los siguientes pasos:

- 1.- Obtención de la curva X_{Cl} = f(concentración de cloruros) (figura 240)
- 2.- Representación de los datos del punto 1 en papel probabilístico como se muestra en la figura 241. Extrapolar de la recta el valor X_p, definido anteriormente.
- 3.- Obtención del coeficiente de difusión aplicado a la ecuación
- 4.- Introducción de este coeficiente calculado en el modelo propuesto (ecuación [133]), y trazado de las curvas teóricas $X_{CL} = f(c)$.



Figura 240

Figura 241

Otra forma de calcular el coeficiente de difusión efectivo es empleando un método gráfico, es decir, como por ejemplo utilizando la gráfica del la figura 242 en la cual se representa la solución de la segunda ley de Fick.



Figura 242

Con el fin de poder comprobar la validez del modelo se han tomado datos bibliográficos correspondientes a la difusión de cloruros en hormigón expuestos a condiciones tan diferentes como niebla salina, inmersión en agua marina, disoluciones de cloruro sódico y exposición a salpicaduras. También se ha seleccionado una amplia variedad de cementos: Portland sin adición y con adiciones de cenizas volantes y escorias. Así mismo, se han escogido hormigones de distintas calidades (varios contenidos de cemento y relaciones agua/cemento).

Desde la figura 243 hasta la 248 se muestran los valores experimentales recogidos, éstos están representados por puntos; los cuales han sido ajustados a la ecuación [133] para obtener el coeficiente de difusión efectivo teórico.

Posteriormente, la curva teórica, obtenida con este coeficiente de difusión calculado a partir de datos experimentales, se dibujó junto con los puntos experimentales de las figuras de la 243 a la 248. En estas gráficas se puede comprobar la buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados.





Figura 244







•JA_C3_1



DIFUSION DE CLORUROS CURADO 3 DIAS (JAEGERMANN) 2AÑOS







Finalmente, y con el objeto de poder calcular el recubrimiento necesario para una vida en servicio dada, se han obtenido las figuras de la 249 a la 250 a partir de los diferentes coeficientes efectivos de difusión del ion cloruro calculados de los datos anteriores.

En los casos en los que la estructura pueda estar sometida a condiciones ambientales de humectación y secado, o incluso cuando un hormigón que inicialmente no está saturado se sumerge en agua de mar, La penetración global del ion cloruro será la suma de la calculada por el método descrito anteriormente más el valor obtenido de absorción de agua obtenido experimentalmente en unas probetas del mismo hormigón y con el mismo contenido inicial de humedad.

.....



Figura 249



Figura 250

VI.2.1. Cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la penetración de iones cloro (I)

Como ya se ha comentado, el modelo propuesto consta de dos partes: 1) absorción capilar y consecuente arrastre del ion cloruro y 2) difusión iónica.

La penetración del ion cloruro debida a la etapa de absorción capilar se calcula a partir de valores empíricos de absorción de agua suponiendo que el ion cloruro no es retenido en los poros de forma aparente, y avanza a la misma velocidad que el frente de agua como consecuencia de ser este un proceso bastante rápido (apartado III.3.3.4.).

La penetración del ion cloruro en la etapa difusiva se calcula empleando la solución de la segunda ley de Fick dada en por la ecuación [133], en donde el coeficiente de difusión aparente D_{cl} engloba todas las simplificaciones efectudadas y la heterogeneidad misma del material. Este coeficiente se obtendrá experimentalmente o se elegirá de los presentados en el apartado 2.a.

La figura 251 esquematiza el modelo propuesto.



Figura 251

1.- Penetración debida a la absorción

La profundidad de penetración debida a la absorción de disoluciones que contengan iones cloruro se calcula mediante ensavos de absorción de agua (apartado III.3.4.5.). Este valor será nulo estructuras en permanentemente sumergidas.

2.- Penetración causada por difusión

En esta etapa se aplicará un coeficiente de difusión a la solución de la segunda ley de Fick (ecuación [133]), el cual se obtendrá experimentalmente o se estimará de las figuras de la 252 a la 256, según casos. Estas figuras intervalo de coeficientes difusión recogen el de encontrados en la revisión bibliográfica efectuada. Como se puede apreciar, el rango de valores es muy amplio y la determinación de valores más ajustados sólo será posible teniendo en cuenta la climatología característica del entorno del hormigón y la calidad a pie de obra del material.

2.a.- Coeficientes de difusión

Immersión total

Este es la única situación en la cual sólo existe un proceso difusivo. El ejemplo más habitual se encuentra en estructuras totalmente sumergidas en el mar (Figura 252).

Zona de mareas y salpicaduras

En este caso el hormigón se ve sometido a períodos de humectación y de secado y, en consecuencia, existirá absorción capilar y difusión de vapor de agua a la vez que difusión de iones cloruro (Figura 253).

Zona atmosférica

En ambientes marinos es habitual que el vapor de agua existente en el aire arrastre cantidades de iones cloruro en disolución que deben ser tenidas en cuenta. Como es lógico, un factor determinante será la humedad ambiental y la distancia a la fuente de iones, en la mayoría de los casos el mar.

Este valor es más difícil de estimar y a su vez es el que puede dar lugar a mayores errores ya que, por una parte se combinan varios mecanismos de penetración (absorción y difusión), y por otra la concentración del ion en el ambiente es muy varible y depende de factores difícilmente controlables ni predecibles (H.R.,viento, lluvia,...) (Figuras 254-256).


Figura 253





.



ESTRUCTURAS EN SERVICIO





295

VI.2.1.1. Cementos de adición

Los iones cloro (I) se pueden encontrar en el hormigón inmovilizados en los poros por fisisorción o quimisorción, o libres en la fase acuosa. Estos últimos, como se ha dicho anteriormente, son los que en una concentración suficiente inician la corrosión de la armadura.

El efecto de las adiciones en la capacidad para retener iones cloro (I) e impedir su difusión hasta la aún no está clara. Autores como armadura Tritthart (Tritthart, 1988) y Tuutti (Tuutti, 1982) no encuentran una mayor capacidad de enlace al añadir al cemento portland cenizas volantes, escorias de alto horno o humo de sílice, respectivamente. Cochet y Jesús (Cochet y Jesús, 1991) tampoco encuentran mejoras en morteros con filler calizo o silíceo, sin embargo, sí encuentran una relación directa entre la porosidad total o la resistencia del mortero con la difusión de cloruros. En cambio, algunos autores (Page et al, 1986; Andrade y Page, 1986; Blunk et al, 1986) observaron una mayor capacidad de enlace de los cloruros al añadir cenizas volantes, al iqual que otros en el caso de escorias (Luping y Nilsson, 1991; Page et al, 1986), o al adicionar humo de sílice (Byfors et al, 1987). Las figuras 257 (Dhir, 1991a) y 258 (Thomas, 1991) muestran el efecto de la adición de cenizas volantes al cemento portland sobre el coeficiente de difusión del ion cloro (I).

En vista de los resultados encontrados durante los últimos años se puede pensar que los cementos portland con adición de cenizas volantes, escorias o humo de sílice, tienen mayor capacidad para retener iones cloruro que el cemento portland sin adición. Aún así, a la hora de proponer un modelo de penetración de iones cloruro, como primera aproximación, se va a seguir un criterio conservador ignorando el posible efecto de fijación de iones por parte de la adición.







Figura 258

VI.2.2. Ejemplo de aplicación del modelo de predicción del período de iniciación de la corrosión debida al ion cloro (I)

Datos del hormigón

Los hormigones que servirán de ejemplo son los correspondientes a la segunda serie de la parte experimental, cuyas características se encuentran en los apartados siguientes.

<u>Cálculo</u>

1.- Absorción de la disolución

El cálculo de la resistencia a la absorción de agua, m, se ha realizado como se ha explicado en el apartado III.3.4.5., y el resultado se ha recogido en el apartado VI.4. El tiempo de exposición al aire se ha supuesto de 6 horas, ya que éste es el período medio de bajamar, y una humedad en el hormigón del 60%, conseguida mediante un secado en ambiente de laboratorio durante 3 meses. En la este valor de humedad del hormigón práctica, no se nunca puesto visto recuperará que, como hemos anteriormente, la velocidad de secado es muy lenta, el tiempo de secado es muy corto (~6 horas de bajamar) y la humedad relativa al nivel del mar es muy elevada (como ya se ha dicho, en la desembocadura del río Guadalquivir se mayor humedad relativa de Península registra la la Ibérica). Asimismo, hay que recordar que el hormigón es un material higroscópico. Partiendo de estas premisas, la predicción tenderá hacia valores por encima de los reales, lo cual concuerda con el criterio conservador que nos hemos propuesto a la hora del diseño.

La tabla LIX presenta los valores máximos de penetración del ion cloro (I), H1 y H2, para un tiempo de exposición de 6 horas, calculados a partir del dato experimental del coeficiente de absorción, K, para una porosidad efectiva Ee, o para la porosidad total, Et, respectivamente. Este valor también se ha calculado a partir de la resistencia a la absorción, m, obteniéndose una profundidad de penetración H3.

HORMIGON	K x10 ^{.4} (Kg/(m²/s ^{0.5}))	m x10 ⁺⁶ (s/m ²)	Ee (%)	Et (%)	H1 (mm)	H2 (mm)	H3 (mm)
м	47	104	4,8	8,3	14	8	14
0	30	196	4,3	7,5	10	6	11
CS	30	121	3,2	9,1	14	5	13
CF	43	100	4,3	9,1	15	7	15
н	35	196	4,9	7,1	11	7	11
CS+H	30	256	4,8	7,1	9	6	9
 			 			l l	

Tabla LIX

2.- Difusión del ion cloro (I).

La penetración del ion cloruro en la etapa difusiva se calcula empleando la solución de la segunda ley de Fick dada en por la ecuación [133], en donde el coeficiente de difusión aparente D_{cl} engloba todas las simplificaciones efectuadas y la heterogeneidad misma del material. Este coeficiente se ha obtenido por dos vías:

- 1) Experimentalmente
- Seleccionado de los presentados en el apartado
 2.a.en función de su similitud en cuanto a la calidad del hormigón y medio entorno se refiere.

La tabla LX muestra los coeficientes de difusión considerados y las profundidades de penetración calculadas para un año.

	Н4	H5	н6		
HORMIGON	D * 10 ⁻⁸ cm ² /s				
	2 (UJI)	5	8 (JAEGERMANN)		
O M	10 mm	25 mm 25 mm	40 mm		
CS CF	7,5	22 22	30		
Н	1	3	4		
CS+H	1	3	4		

Tabla LX

Cs = 5,5 % en peso de cemento.

3.- Resultado final

La tabla LXI resume los resultados calculados al tener en cuenta la suma de los dos mecanismos de penetración precedentes.

HORMIGON		X _{calculada}	X _{real}	۶ error
M	H1+H4	24		20
	н1+н5	34		13
	H1+H6	54		80
	H2+H4	18		40
	H2+H5	33	30	10
	Н2+Н6	48		60
	Н3+Н4	24		20
	Н3+Н5	34		13
	Н3+Н6	54		80
0	H1+H4	20		0
	H1+H5	35		75
	H1+H6	50		150
	H2+H4	16		20
	H2+H5	31	20	55
1	Н2+Н6	46		130
	Н3+Н4	22		10
	Н3+Н5	30		50
	Н3+Н6	38		90
cs	H1+H4	24		20
	H1+H5	34		13
	H1+H6	54		80
	H2+H4	12		60
	H2+H5	27	30	10
	H2+H6	35		17
	н3+н4	20		33
	н3+н5	35		17
	нз+н6	43	·	43
CF	H1+H4	22		10
	H1+H5	37		85
	H1+H6	45		125
	H2+H4	15		25
	H2+H5	29	20	45
	H2+H6	37		85
	H3+H4	22		10
	H3+H5	37		85
	Н3+Н6	45		125

Tabla LXI

Η	H1+H4 H1+H5 H1+H6 H2+H4 H2+H5 H2+H6 H3+H4 H3+H5 H3+H6	12 14 15 8 10 11 12 14 15	<10	20 40 50 20 0 10 20 40 50
CS+H	H1+H4 H1+H5 H1+H6 H2+H4 H2+H5 H2+H6 H3+H4 H3+H5 H3+H6	10 12 13 7 9 10 10 10 12 13	<10	0 20 30 30 10 0 0 20 30

En los hormigones M y CS se comprueba que los errores menores, sobreestimando la profundidad de carbonatación, se han producido empleando el valor H5 correspondiente a un coeficiente de difusión de 5.10^{-8} cm²/s, independientemente del valor de absorción considerado. En cambio, en los hormigones O y CF la tendencia se repite pero con el valor H4 (D= 2.10^{-8} cm²/s).

Los hormigones fabricados con humo de sílice, H y CS+H, han presentado profundidades de carbonatación inferiores a 10 mm, sin embargo se ha considerado este valor para el cálculo del error del método. Viendo los resultados de la tabla LXI se puede deducir que en estos hormigones el mecanismo de penetración que más influye, en la predicción a cortas edades, es la absorción de la disolución ya que existe una gran dispersión de errores y no se puede extraer ninguna conclusión como en los casos anteriores debido a que estos hormigones son muy densos.

301

VII. DISCUSIÓN

VII.1. <u>Método de predicción del período de iniciación de la</u> corrosión de la armadura embebida en el hormigón

En el modelo propuesto se han tratado de forma independiente la penetración y reacción del CO_2 y la correspondiente al ion cloruro; aunque la presencia de uno influye en la velocidad de penetración del otro (Kayyali y Hague, 1988), como se ha comentado en el apartado III.4., no se cree conveniente a efectos prácticos elaborar un modelo conjunto ya que su interrelación queda englobada en los correspondientes coeficientes de transporte efectivos. Por lo tanto, en los casos en los que coexistan ambos procesos, se debe considerar siempre el criterio más conservador a la hora del diseño.

VII.1.1. Método de cálculo del período de penetración del dióxido de carbono en el hormigón

El modelo utilizado es una mejora de otros propuestos en el sentido de tener en cuenta los cambios de humedad relativa. Otros autores lo abordan cualitativamente pero nadie lo ha cuantificado.

El método presentado, aplicado a casos reales, ha permitido obtener unas predicciones de profundidad de carbonatación con una buena concordancia. Este hecho es debido a la gran influencia que tiene la variación del contenido de humedad sobre la velocidad de carbonatación del hormigón, y a la validez de las vías propuestas de selección del coeficiente de carbonatación en función de la Shumedad relativa ambiental.

En todo proceso de difusión de gases en medios porosos es fundamental el camino libre del que puedan disponer, es decir, depende de la estructura porosa y de la cantidad de materia que lo obstruye. Por este motivo, el modelo propuesto consta de períodos de humectación y secado, con lo cual se tendrá un coeficiente de difusión variable. La humedad relativa ambiental actuaría en los procesos de secado y humectación del hormigón originando la fuerza impulsora del flujo de agua y, por lo tanto, afectaría decisivamente sobre la velocidad de carbonatación.

Un aspecto no bien desarrollado todavía en el modelo propuesto es la consideración de los períodos de lluvia, que sólo se han tratado como períodos de velocidad de carbonatación nula. Sin embargo, además de la variación media de la humedad relativa habría que considerar los períodos de lluvia, ya que en estos, aparte de aumentar localmente la humedad relativa, permiten la acumulación de agua en la superficie del hormigón y la rápida absorción capilar del líquido, bloqueando los poros y disminuyendo radicalmente la difusión del dióxido de carbono en ellos. El conocimiento de los índices hídricos es de importancia primordial para la estimación de la humedad relativa (apartado VI.1.3.). Asimismo, éste sería un parámetro que convendría correlacionar con la velocidad de carbonatación, e incluso puede ser más interesante su aplicación práctica que la humedad relativa.

En cambio, no parece recomendable el cálculo del volumen de poros libres empleando la ecuación de Kelvin que relaciona la humedad relativa y el tamaño de poro lleno para posteriormente calcular el coeficiente de difusión del CO_2 . Este no parece un método válido para aplicarlo en el diseño de hormigones durables, ya que, por un lado, la velocidad de secado depende de la profundidad de la muestra (Parrott, 1991), y por otro las condiciones son variables con el tiempo.

Así pues, el modelo propuesto de cálculo de la velocidad de carbonatación:

- Permite utilizar cualquier fórmula existente en la bibliografía para estimar el coeficiente de permeabilidad del hormigón frente al dióxido de carbono.
- Considerar los períodos de humectación-secado reales.

VII.1.2. Método de cálculo del período de penetración del ion cloruro en el hormigón

El modelo que se propone para el cálculo de la profundidad del ion cloruro debida al mecanismo de difusión se ha utilizado extensamente durante los últimos años, ya que es el único que sólo requiere de un parámetro característico del hormigón: el coeficiente efectivo de difusión del ion cloruro. Sin embargo, la estimación de este valor constituye un problema no resuelto hasta el momento debido a: 1) las correlaciones entre ensayos acelerados y naturales son poco fiables; 2) las condiciones ambientales que se encuentran en la práctica son variables; 3) la excesiva duración de los ensayos más realistas.

Partiendo del coeficiente de difusión estimado, si en la ecuación [133] se sustituye el valor de x por el valor del espesor del recubrimiento de la armadura, y C por el valor de la concentración umbral a partir de la cual la armadura empieza a corroerse, entonces el valor de t resultante será el período de iniciación de la corrosión de la armadura.

La influencia del espesor del recubrimiento en la ecuación [133] sobre el tiempo de iniciación de la corrosión es potencial. Así, al duplicar el espesor del recubrimiento se cuadruplica el período de iniciación de la corrosión.

En cambio, duplicando el coeficiente de difusión sólo se reduce a la mitad $(D_{CL} \approx 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$. Esto indica la enorme importancia que tiene el recubrimiento en el período de iniciación de la corrosión.

El coeficiente de difusión variará con el tiempo debido a los cambios microestructurales del material, así como con las condiciones ambientales: humedad relativa y temperatura.

Los cambios microestructurales son difíciles de predecir, de todas formas la mayor variación de D_{CL} se debe a la humedad existente en los poros y a la temperatura. A fines prácticos se puede suponer que siempre están llenos y la difusión es continua, y la variación de la D_{CL} con la temperatura se puede estudiar aplicando la ley de Arrhenius. Los valores de la energía de activación oscilan entre 17,6 y 17,4 KJ/mol en agua y 44,6 y 50 KJ/mol para pasta de cemento (Page et al, 1981; Goto et al, 1981). La elección de un valor u otro influirá enormemente en la estimación del coeficiente de difusión a otra temperatura distinta de la experimental.

coeficiente difusión El de presenta mayores diferencias entre distintas relaciones agua/cemento, curado y tipo de cemento que entre pasta y hormigón. Aunque se piense que el efecto de los áridos sería el de reducir la permeabilidad del hormigón, ya que son menos porosos, la que el efecto de verdad resulta las interfases es considerable y hay que tenerlo en cuenta. Por lo tanto, los coeficientes de difusión siempre deben tomarse del material, mortero u hormigón que se va a poner en obra. Asimismo, se debería hacer un estudio del período de iniciación de la corrosión empleando los coeficientes más restrictivos, permitiendo así un margen de seguridad en el momento del diseño.

En los casos en los que la estructura pueda estar sometida a condiciones ambientales de humectación y secado, o incluso cuando un hormigón que inicialmente no está saturado se sumerge en agua de mar, La penetración global del ion cloruro será la suma del valor debido al mecanismo de difusión más el valor obtenido de absorción de agua obtenido experimentalmente en unas probetas del mismo hormigón y con el mismo contenido inicial de humedad.

consideración conjunta La de ambos fenómenos (absorción difusión) es parte más original v la desarrollada en este modelo, dándose soluciones para el cálculo no basadas, como hasta ahora, en coeficientes de difusión medios aparentes de la suma de ambos procesos.

VII.2. Juicio crítico de los métodos de ensayo empleados

Es importante comenzar recordando que el objetivo de los ensayos acelerados era doble:

- 1.- Por un lado se trataba de comprobar si los resultados de los ensayos acelerados pueden ser introducidos diferentes en los modelos matemáticos para predecir, en un corto espacio de tiempo, el comportamiento a largo plazo. En definitiva. se trata de comprobar si la aceleración del fenómeno por los métodos de ensayo elegidos alteran o no, los mecanismos básicos reflejados en las fórmulas matemáticas.
- 2.- Y por otro lado, se trataba de comprobar si un solo ensayo puede ser capaz de reflejar la durabilidad, en general, del hormigón objeto de estudio. Es decir, si por ejemplo un ensayo de permeabilidad al aire o de resistencia mecánica puede reflejar de forma global la resistencia de ese hormigón a la penetración de CO₂ o de iones cloruro.

VII.2.1. Capacidad de predicción de los métodos acelerados

En cuanto al primer objetivo aludido se van a comentar las deducciones distinguiendo los dos tipos de ataque: carbonatación y cloruros.

VII.2.1.1. Carbonatación

Los métodos estudiados para estimar la velocidad de penetración del CO_2 fueron:

- resistencia a compresión
- permeabilidad al aire
- carbonatación directa $(0,03\%, 5\% y 100\% de CO_2)$

Todos estos ensayos tienen la característica común de ser bastante sencillos y, excepto en el caso de la carbonatación natural $(0,03\% CO_2)$, son rápidos. El ensayo de resistencia a compresión es el que presenta menos problemas ya que, después de 28 días de curado bajo agua, la probeta no necesita ser preacondicionada. Además, la hidratación del cemento a esa edad es suficientemente elevada. Esto no sucede así con los métodos restantes. El curado y el preacondicionado de las muestras es una fuente posible de errores, por lo que los resultados obtenidos por diferentes autores no suelen ser comparables.

Una observación que confirma las observaciones previas de (Verbeck, 1958) Verbeck es que а partir de concentraciones de CO₂ superiores al 5% la aceleración relativa se atenúa (ver figura 137). Es decir, la relación entre velocidad de aceleración del proceso de carbonatación con la concentración del CO2 empleado resulta también ser de tipo exponencial y, por lo tanto, а partir de concentraciones de CO, por encima del 5% la aceleración ya no es significativa.

Por otro lado, el uso de concentraciones de CO₂ por encima de las habituales en la atmósfera del 0,03% lleva a introducir en la microestructura del hormigón una serie de alteraciones que hacen que, en principio, no sea deseable carbonatar en condiciones no naturales. Así, una concentración de CO, más elevada reacciona no sólo con los compuestos de la fase acuosa sino que también ataca a las sólidas produciendo la descomposición fases de los silicatos en sílice (Venuat y Alexandre, 1969; Aschan, 1963), aumentando el residuo insoluble de los hormigones carbonatados (Gaspar, 1977), y variando el tipo de carbonatos cálcicos. Aunque este ataque a los silicatos se produce también en condiciones naturales, la mavor concentración de CO₂ lleva a la formación de cristales de tamaño diferente de CaCO, y a un ataque más profundo de las fases. A todo ello debe contribuir que la mayor presión parcial del CO₂ produce una mayor proporción de bicarbonatos en la fase acuosa (Alonso, 1987), y por lo tanto, menor pH en la misma.

ataque a los silicatos será en principio Este proporcionalmente mayor cuanto mayor sea la proporción de cemento en el hormigón, como se ha confirmado en los presentes ensayos. También se ha podido comprobar que las aceleradas modifican condiciones la clasificación encontrada en condiciones naturales, principalmente en el caso de los cementos con adición de humo de sílice, lo que sería necesario explorar con más detalle. Hilsdorf y Kropp encuentran también que los cementos con escorias al carbonatarse dan lugar a pastas con mayores porosidades que las no carbonatadas (Hilsdorf y Kropp, 1992). Así pues, una aceleración del ataque empleando una mayor concentración de CO₂ puede no reflejar exactamente la misma clasificación que en condiciones naturales, especialmente en el caso de los cementos de adición, como se ha encontrado en los presentes ensayos.

Todo ello lleva a deducir que lo mejor es emplear condiciones de aceleración suficientes pero, a la vez, moderadas. Por tanto, concentraciones entre el 1% y el 5% pueden resultar idóneas.

Este método acelerado sirve para distinguir de una forma clara las distintas calidades de hormigón fabricadas con distintos contenidos de cemento (M y O). Asimismo, permite obtener un frente de carbonatación lineal. Sin embargo, no es tan evidente la evaluación del efecto de las adiciones. Buttler et al lo justifican como consecuencia de la diferente madurez de los hormigones a la hora de realizar el ensayo, debido a la menor velocidad de la reacción puzolánica (Buttler et al, 1983).

En cuanto a la permeabilidad al aire se ha comprobado que refleja bastante bien la velocidad de carbonatación y aunque no tiene en cuenta la capacidad de reacción del cemento con el dióxido de carbono, las clasificaciones obtenidas son concordantes con los resultados de carbonatación natural. Hay que recordar que Parrott basa su fórmula de predición en el valor de la permeabilidad al oxígeno, corregido por el efecto de la humedad relativa y la capacidad de reacción de cada tipo de cemento (Parrott, 1991).

VII.2.1.2. Cloruros

i

En este apartado los tipos de ensayos efectuados fueron:

- Ciclos de inmersión en una disolución de cloruro de sodio 0,5 M y secado en corriente de aire.
- Cámara de niebla salina.
- Ensayo de difusión simple.
- Absorción capilar de disoluciones de cloruro de sodio 0,5 M.

El mecanismo básico que se ha pretendido ensayar es el de difusión simple, con el fin de obtener el parámetro del coeficiente de difusión para ser introducido en la correspondiente fórmula matemática.

El ensayo de <u>ciclos de inmersión y secado</u>, no presenta grandes diferencias de concentración del ion cloruro en el interior de los hormigones A y B. Además, las medidas electroquímicas no muestran claras diferencias en cuanto a la corrosión del acero embebido en ambos tipos de hormigones. Por lo que no parece servir para los objetivos perseguidos ni ayuda siquiera a discriminar entre dos hormigones tan diferentes.

En los ensayos realizados en la <u>cámara de niebla</u> <u>salina</u>, el interior del hormigón A presentó un 50% más de concentración del ion cloruro que el hormigón B. Sin embargo, todos los aceros embebidos en las probetas comenzaron a corroerse al mismo tiempo, presentando en todo momento la misma tendencia independientemente de la calidad del hormigón. Otros ensayos con materiales de reparación han dado resultados mucho más prometedores con este método de ensayo (Nepomuceno, 1992, *in litt.*¹) que aquí no parece haber resultado en absoluto ilustrativo.

Comunicación personal de los resultados de la Tesis Doctoral de Antonio Nepomuceno.

Así pues, estos dos ensayos no se consideran adecuados para el estudio del período de iniciación de la corrosión de la armadura embebida en el hormigón y, como ya se ha mencionado, no se utilizaron para ensayar los hormigones de la segunda serie.

El ensayo de <u>difusión simple</u> (<u>ensayo de la balsa</u>) se aplicó a las dos series de hormigones. En la serie I no se consiguió una clara diferencia en función del tipo de hormigón empleado debido al poco tiempo de exposición (15 días), aunque el ion cloruro penetró más en el hormigón A, de peor calidad. Igualmente, no se apreciaron diferencias significativas entre las distintas calidades de hormigón estudiadas de la serie II, debido a la velocidad de difusión tan pequeña característica de este tipo de procesos. Este ensayo se debe realizar durante un espacio de tiempo mucho mayor (al menos 6 meses o un año), con el fin de obtener mayores diferencias.

En conclusión, este ensayo es sencillo y fácil de realizar y, además, es bastante realista pero consume excesivo tiempo. Por lo tanto, no se recomienda si se quiere obtener información de forma rápida con el fin de diseñar un hormigón durable: es necesario emplear otros métodos más rápidos que aceleren la penetración del ion cloruro y que, además, se puedan correlacionar con la penetración natural.

En cuanto al ensayo de la <u>absorción de disoluciones de</u> <u>NaCl</u> para el que se empleó el método de la norma suiza (apartado IV.3.2.), se puede decir que la altura de absorción es muy difícil de determinar de forma visual ya que el frente de avance no es uniforme y se distingue con dificultad. Aparentemente, no se encuentran diferencias entre los niveles de absorción de las probetas con y sin cloruros. En el caso de las probetas expuestas a la disolución de NaCl, se aprecia mejor el frente húmedo, posiblemente debido al carácter higroscópico de las sales. Este hecho puede motivar que a veces parezca que el frente de absorción es mayor en estos casos.

Con la segunda serie de hormigones se efectuó un estudio más completo al igual que en el apartado precedente.

La tendencia es bastante similar en todos los casos, y entre 40 ó 100 mm de profundidad se observó un valor máximo marcando el límite entre los dos mecanismos de penetración que actúan de forma prioritaria: 1) absorción + difusión, 2) difusión simple.

El pico máximo de concentración del ion cloruro se debe a la absorción capilar de la disolución combinada con la evaporación del disolvente que, inicialmente, arrastra a los iones disueltos y, posteriormente, favorece su acumulación. Sin embargo, este valor tiende a disminuir por difusión de los iones concentrados en dicha zona máxima, hacia el resto de la probeta.

La fase 2, característica de un proceso difusional, es común y muy parecida en todos los hormigones estudiados, como se puede apreciar viendo las rectas paralelas de la figura 158. Este hecho se confirmó al estudiar los resultados obtenidos en el ensayo de difusión simple (apartado V.8.).

El coeficiente efectivo de difusión del ion cloruro en la zona de penetración II, calculado de acuerdo con la segunda ley de Fick es extremadamente elevado debido a que en el cálculo se han tomado concentraciones iniciales de cloruros muy elevadas. En la práctica, este valor tiende a disminuir con el tiempo y sólo mientras existan períodos de absorción de disoluciones con iones cloruro, este valor se mantendrá.

Finalmente, en la tabla LXII se han resumido los aspectos más relevantes relativos a la capacidad de los ensayos para predecir de forma adecuada el período de iniciación de la corrosión de la armadura del hormigón

Tabla LXII

r				
PROPIEDAD		AGEI AGRE	NTE SIVO	OBSERVACIONES
		CO ₂	CL.	•
RESISTENCIA A COMPRESION A 28 DIAS		SI	NO	SENCILLO NO ES UN BUEN INDICATIVO DE LA DURABILIDAD
CARBONATACION	NATURAL	SI	NO	REALISTA PERO MUY LENTO
	ACELERADA	SI	NO	RAPIDO. CORRELACIONES NO SIEMPRE PROPORCIONALES
ABSORCION CAPILAR DE AGUA	METODO 1	NO	SI	RAPIDO. INCOMPLETO NO EXISTE UNA CLARA RELACION CON LA CARBONATACION
	METODO 2	NO	SI	RAPIDO. DA INFORMACION MUY COMPLETA NO EXISTE UNA CLARA RELACION CON LA CARBONATACION
ABSORCION DE DISOLUCIONES DE NaCl		NO	SI	RAPIDO. DA INFORMACION MUY COMPLETA
CICLOS DE INMERSION- SECADO		NO	SI	EFECTO DE LOS CICLOS NO COMPARABLE. PUEDE SER REALISTA.
NIEBLA SALINA		NO	sı	COMPLICADO. PRESENTA ANOMALIAS.
DIFUSION DE IONES CLORURO		NO	SI	REALISTA PERO MUY LENTO.

312

VII.2.2. Establecimiento de un ensayo general

Con respecto a este objetivo que se pretendía explorar hay que afirmar que en los resultados de la presente Memoria, no se han encontrado bases sólidas para proponer un método como reflejo de la durabilidad en general, sino más bien todo lleva a reafirmar que cada mecanismo de ataque necesita ser reproducido específicamente.

Así, para predecir la carbonatación, dado que influye simultáneamente en el proceso tanto la microestructura del material, como la capacidad de fijar el CO₂ de la pasta parece 10 más apropiado un ensayo cementante, de carbonatación directa, del cual obtener el coeficiente de carbonatación correspondiente. Cualquier otro ensayo no tiene en cuenta la capacidad de fijación del cemento y por lo tanto, no reproducen la clasificación de resistencia al CO₂ con la misma secuencia. Tal vez el que la ha reproducido mejor ha sido el ensayo de permeabilidad al aire como se comprueba en la tabla LXIII, a pesar de no tener en cuenta la reacción del CO₂ con la pasta cementante.

En el caso de la resistencia a la penetración de iones cloruro la situación es algo diferente, ya que se trata de reproducir con los ensayos acelerados el mecanismo de difusión pura, y lo que ocurre es que los distintos métodos utilizados introducen mecanismos de penetración adicionales como absorción u otros, todavía no bien identificados (Ver tabla XLVIII) donde se indicaban unos coeficientes de difusión muy elevados en la zona por encima de la línea de absorción de agua en el ensayo de absorción de disoluciones de NaCl).

En este caso de los cloruros, tampoco se ha podido encontrar qué ensayos como el de absorción de agua, resistencia mecánica o permeabilidad al aire reflejan la clasificación de resistencia que se obtiene en condiciones naturales.

La tabla LXIII presenta un resumen de los resultados obtenidos que servirá de apoyo para la presente discusión. A continuación se van a analizar los métodos de ensayo seleccionados y se estudiará su viabilidad para ser empleados en los métodos de cálculo del período de iniciación de la corrosión debida a la penetración de iones cloruro o CO_2 . Asimismo, se analizarán las relaciones entre las distintas propiedades estudiadas.

Tabla LXIII

PROPIE	DAD	CLASIFICACION	
RESISTENCIA LOS 28 DIAS	A COMPRESION A	$CS+H > H > O > CF > CS \approx M$	
PERMEABILID	AD AL AIRE	$M > CF > O \approx H > CS+H$	
CARBONATACION	0,03 % CO ₂	M > CS > CF = CS+H > H > O	
	5 % CO ₂	M > H > CS > CS+H > CF > O	
ABSORCION DE	a,	$CF > M > H \approx CS \approx O > CS+H$	
AGUA	a ₁₅	$M \simeq CF > CS > H > O > CS+H$	
	m	$CS \approx M \approx O > H > CS + H > CS$	
·	k	$CS > CF \approx M > CS+H > H > O$	
POROSID	AD TOTAL	$CF > CS > M > O > H \approx CS+H$	
POROSIDAD	EFECTIVA	$CF > CS = M > O > CS+H \approx H$	
ABSORCION DE D Na	ISOLUCIONES DE	$CF > CS+H > M > CS > O \approx H$	

A continuación, y a título de ilustrar lo que se acaba de comentar se presentan una serie de correlaciones efectuadas con todos resultados de los ensayos efectuados. VII.2.2.1. Relaciones entre propiedades

En ensayos realizados en pasta de cemento hidratada (Powers, 1948 y 1958) se han encontrado correlaciones entre la resistencia a compresión, R , y su porosidad capilar, ϵ , del tipo:

$$R = R_0 (1 - \varepsilon)^n$$
 [157]

siendo: R_o = Resistencia a compresión de la pasta sin poros capilares.

n = Exponente.

Asimismo, se han encontrado relaciones entre la permeabilidad al agua, K , y la porosidad capilar, ϵ , (Powers, 1954) con la siguiente forma:

$$K = K_0 \frac{1}{(1-\varepsilon)^m}$$
 [158]

siendo: K_o = Coeficiente de permeabilidad de la pasta sin poros capilares. m = Exponente.

En el caso de permeabilidad a los gases se debería sustituir ϵ por la porosidad capilar útil, ϵ_u , es decir, el camino libre para que el gas pueda atravesar el material. Si llamamos α a la relación entre porosidad capilar libre y bloqueada (α = 1: todos los poros vacíos y α = 0: todos los poros bloqueados) llegamos a la ecuación:

$$D = \frac{D_0}{(1 - \alpha \epsilon)^{1}}$$
 [159]

siendo: D = Coeficiente de permeabilidad de la pasta de cemento a los gases. D_o = Coeficiente de permeabilidad de la pasta de cemento sin poros libres a los gases. Combinando las ecuaciones 1, 2 y 3 se obtienen relaciones teóricas entre la porosidad capilar, la resistencia a compresión y la permeabilidad al agua y a los gases. Sin embargo, en estas relaciones no se ha tenido en cuenta la distribución del tamaño de poros, la cual juega un papel importante en todos los procesos de permeabilidad.

Cuando se quiere relacionar estas propiedades en el caso del hormigón, se deben considerar unos factores, F, que relacionen la propiedad en el caso de la pasta de cemento, P_c , y del hormigón, P_H :

$$P_H = F * P_C$$
 [160]

Lógicamente, estos factores no son constantes y dependen del contenido y tipo de pasta de cemento, de la distribución de tamaño de áridos, y de la interfase áridopasta.

Por este motivo, es difícil encontrar relaciones simples entre propiedades que se puedan aplicar a cualquier hormigón, ya que el número de variables es muy grande y el grado con que afectan a las distintas propiedades no es el mismo. VII.2.2.1.1. Estudio de la resistencia a compresión a 28 días frente a la porosidad, absorción de agua, carbonatación y permeabilidad al aire

La resistencia a compresión ha servido durante muchos años como indicador de la durabilidad potencial de los hormigones. Sin embargo, es sabido que sólo es cierto en los casos en los que la porosidad total del hormigón sea el único factor determinante de dicha durabilidad, como puede ser el caso de comparar la resistencia a la carbonatación de hormigones en los que se ha empleado el mismo tipo de cemento y se conservan secos.

La figura 259 presenta la relación lineal entre la <u>porosidad total</u> y la resistencia a compresión a la edad de 28 días para hormigones de la primera serie, A y B, y las de la segunda serie. Este hecho también ha sido comprobado por otros autores (Day y Marsh, 1988). Comparando estos resultados con los presentados en la figura 37 (Uchikawa, 1988a), es lógico pensar que los áridos empleados hayan influido en la obtención de dos rectas diferentes. Por otra parte, la <u>porosidad efectiva y</u> la resistencia a compresión a la edad de 28 días siguen una tendencia lineal no muy definida (figura 260). Las ecuaciones obtenidas han sido:

Serie I :

$$\varepsilon_{T} = 14,3818 - 0,0636 R_{28}; COR = -1$$
 [161]

Serie II :

$$\varepsilon_{T} = 11,048895 - 0,07347 R_{28}; COR = -0,77$$
 [162]

$$\varepsilon_{a} = 6,8445 - 0,06854 R_{28}; COR = -0,81$$
 [163]

La causa principal por la que han aparecido dos rectas distintas para cada serie ha sido que la segunda se ha fabricado añadiendo plastificante, lo que ha permitido una mayor trabajabilidad y mejor elaboración de las probetas. Asimismo, el tipo de cemento en cada serie y, por lo tanto, los productos de hidratación son diferentes. Además, representando la porosidad total (Figura 261) y efectiva (Figura 262) frente a la inversa de la raíz cuadrada de la resistencia a compresión se obtienen dos relaciones lineales con una dispersión considerable:

$$\varepsilon_T = 1,761 + 39,5726 \frac{1}{R_{28}}$$
; COR = 0,78 [164]

$$\varepsilon_{e} = -1,9574 + 37,7049 \frac{1}{R_{28}}; COR = 0,8213$$
 [165]

Además, estudiando la <u>porosidad efectiva</u>, deducida de la absorción capilar, observa que todos los hormigones, excepto los que contienen como adición ceniza volante (CF y CS) y el patrón malo (M), han llegado a un nivel similar después de un preacondicionado de 3 meses en ambiente de laboratorio (Figura 260). El comportamiento diferente de los hormigones con cenizas volantes se puede justificar de dos formas :

1.- La reacción puzolánica ha modificado la microestructura del material de tal forma que los productos de reacción han bloqueado parte de los poros.

2.- La menor velocidad de secado de estos hormigones hace que necesiten un preacondicionado más intenso para que puedan llegar a los mismos niveles de secado que el resto.

En definitiva, este hecho va a influir en los resultados de absorción capilar como se verá más adelante.

Las figuras de la 263 a la 266 muestran las relaciones entre la resistencia a compresión a 28 días y los coeficientes de <u>absorción capilar</u> a 3 horas y 15 días, a_3 y a_{15} , la resistencia a la absorción, m, y el coeficiente de absorción capilar, K.

En la tabla LXIII se comprueba la coincidencia entre la secuencia de valores a_{15} (método 1) y m (método 2) si omitimos el dato del hormigón CS. La resistencia a la penetración, m, se ha correlacionado omitiendo el valor correspondiente al hormigón CS, obteniéndose las relaciones:

$$A_{15} = 3,5423 - 0,0304 R_{18}; COR = -0,8671$$
 [166]

$$m = 347, 675 - 3, 48795 R_{18}; COR = -0, 8197$$
 [167]





La correlación es bastante mala lo que indica que no es posible estimar de una forma fiable la capacidad de absorción de un hormigón a partir de su resistencia a compresión. Aún más, la figura 263 muestra que no existe ninguna relación entre la absorción capilar a las 3 horas y la resistencia a compresión.

Este mismo hecho se repite en la resistencia a la <u>carbonatación natural</u> (figuras 267 y 268), en donde se ha encontrado una relación lineal en cada serie estudiada : Serie I :

$$A_{N} = 7,3182 - 0,1364 R_{18}; COR = 1$$
 [168]

Serie II :

$$A_N = 17,9828 - 0,3205 R_{18}; COR = -0,96$$
 [169]

$$A_N = -17,5196 + 142,113 \frac{1}{R_{18}}; COR = 0,96$$
 [170]

El valor correspondiente al hormigón CS + H se ha omitido ya que presentaba un alejamiento anómalo a esta relación lineal. Este hecho se ha repetido en otras propiedades, como se comentará posteriormente. Estas relaciones son similares а las encontradas en la bibliografía. No obstante, la gran diversidad de ecuaciones resistencia demuestra que la a compresión У а la carbonatación no tienen una conexión única y simple, si no que afectan otra serie de parámetros interrelacionados.

La relación entre la resistencia a compresión y la carbonatación ha sido extensamente estudiada, así como la influencia de factores tales como el tipo de cemento y el curado.

Para minimizar el efecto del curado, en las correlaciones entre resistencias mecánicas y la resistencia a la carbonatación, una posible solución puede ser ensayar la resistencia a compresión al final del curado. (Parrott, 1990).

La carbonatación acelerada ha dado una dispersión generalizada cuando se representan valores de resistencia a compresión a 28 días frente a los coeficientes de carbonatación, A (figura 269). La figura 270 ofrece una dispersión de valores aún mayor. Uniendo con una recta los valores correspondientes a los hormigones sin adicción, M y O , se comprueba que los hormigones con cenizas se encuentran a la izquierda de dicha línea, mientras que los hormigones con humo de sílice se sitúan a la derecha. Esto indica que los datos acelerados de los hormigones con cenizas subestiman la profundidad de carbonatación esperada para una resistencia similar. En cambio, sucede 10 contrario en los hormigones con humo de sílice. Esta conclusión se explicará más ampliamente en los siguientes Esto se debe a que tanto los productos de apartados. carbonatación como las modificaciones microestructurales son diferentes en unos casos y en otros.

Paradójicamente, los hormigones de la serie I, que tienen una porosidad total mayor (figura 259), son menos <u>permeables al aire</u> en hormigones de resistencia similar (figura 271). Esta diferencia en ambas series es atribuible a la distinta calidad de los materiales en ambos casos. De todas formas, se ha obtenido una buena correlación, al igual que otros autores (Torrent, 1991) (Figura 84).

$$\log D = 6,53918 - 0,1225 R_{18}; COR = 0,99$$
 [171]

Los datos calculados mediante la ecuación [154] no se corresponden con los hallados experimentalmente. El error es superior al 100 % en todos los casos. Esto es debido a que el preacondiconado de las probetas empleadas en ambos casos ha sido distinto Y, como ya se mencionó anteriormente, el contenido de humedad de la probeta influye enormemente en la permeabilidad al aire, mientras que en la resistencia a compresión es menos importante.





Figura 271

correlación entre permeabilidad al La aire У resistencia a compresión es única si la estructura porosa es la misma. Por este motivo, la influencia del curado es importante. Asimismo, el preacondicionado muy de las probetas influirá enormemente a la hora de obtener correlaciones comparables, si bien hay que tener en cuenta que, en hormigones densos, se subestima la permeabilidad al aire al ser su velocidad de secado menor.

VII.2.2.1.2. Estudio de la permeabilidad al aire frente a la porosidad y a la carbonatación

Esta propiedad se ha intentado correlacionar con la porosidad total (figura 272). la porosidad efectiva (figura 273), el coeficiente de carbonatación natural (figura 274) y el coeficiente de carbonatación acelerada (figura 275).

Se ha encontrado que en hormigones de relación agua/cemento parecida (Serie II excepto M) existe una relación lineal entre el logaritmo de la permeabilidad al aire y la <u>porosidad total</u> (Figura 272) o la <u>efectiva</u> (Figura 273).

Estos resultados concuerdan con los datos presentados en las figuras 40 y 41 (Nyame e Illston, 1981; Odler y Köster, 1991). Por otro lado, las adiciones no parecen afectar a la relación de estas dos propiedades. La relación agua/cemento es la responsable del % de la porosidad total de poros capilares interconectados, y que directamente influyen en la permeabilidad al aire.

La porosidad efectiva, desde el punto de vista de la absorción capilar, no influye en los resultados de permeabilidad al aire (figura 273). No obstante sí se ha correlacionado el valor de la porosidad total con la permeabilidad al aire (figura 272):

 $\log D = -17,0377 + 0,2789 \varepsilon_T; COR = 0,92; a/b = 0,32$ [172]



En contra de lo hallado por algunos autores que tratan de estimar el tiempo de penetración del CO_2 a partir de una única medida de permeabilidad al aire (Parrott, 1992), no encontramos una relación directa entre la permeabilidad al aire y el coeficiente de carbonatación natural o acelerada de los hormigones estudiados.

Hilsdorf et al (Hilsdorf et al, 1991) obtienen una relación directa entre el cuadrado de la profundidad de carbonatación y el logaritmo de la permeabilidad al aire independientemente del tipo de cemento (Hardt, 1988).

Dhir et al (Dhir et al, 1989b) igualmente obtienen una relación lineal entre la profundidad de carbonatación y el logaritmo de la permeabilidad al aire en los hormigones con y sin cenizas volantes.

En nuestro caso hay que decir que son los hormigones con humo de sílice los que se apartan de estas relaciones, tendiendo a presentar mayores carbonataciones para una misma permeabilidad al aire.

La adición de humo de sílice provoca un desplazamiento hacia valores de mayor coeficiente de carbonatación para la misma permeabilidad (figuras 274 y 275). Esto es debido a que además de la relación que tiene ambas propiedades con la microestructura del hormigón y el contenido de humedad los poros, la primera depende estrechamente de de la alcalinidad de la fase acuosa del hormigón y este tipo de relaciones sólo existiría en hormigones con tipos de cemento y adiciones similares, es decir, hay que tener en cuenta que mientras que la primera depende del tipo de cemento, la segunda no. Además, la influencia del curado en la permeabilidad al aire es mayor en cementos de adición que en los portland (Kasai et al, 1983). Esta diferencia se reduce si se prolonga el curado inicial del hormigón.

La figura 78 (Paulmann y Rostasy, 1990) obtenida en edificios de 10 a 38 años y en la que se representa la carbonatación calculada para una edad de 25 años y el logaritmo del coeficiente de permeabilidad al aire se comprueba que no es posible obtener una relación universal entre la carbonatación y la permeabilidad al aire.
Finalmente, se introducen los valores de permeabilidad al aire teórico, K , y experimental, D, en la figura 83 para estimar el coeficiente de carbonatación. Dicha figura representa los datos experimentales de la permeabilidad al oxígeno a 35 y 56 días en función de la carbonatación natural a 3 años, para distintos hormigones y condiciones de conservación. El valor obtenido, A_d , se ha comparado con el experimetal, $A_{natural}$, y se ha calculado el error que se comete al estimar el coeficiente de difusión del CO_2 a partir del dato de permeabilidad al aire. Se ha comprobado que los errores que se cometen son muy grandes (30%-100%), lo que nos vuelve a indicar que sólo son válidas las correlaciones entre propiedades cuando se han obtenido en hormigones de la misma calidad (dosificación, elaboración y curado).

VII.2.2.1.3. Estudio de la resistencia a la carbonatación frente a la porosidad y la absorción de agua

Ya se ha visto la relación que se encuentra entre la resistencia 28 días (figura 267 а У 268), У la permeabilidad al aire (figura 274) con la carbonatación natural. Igualmente, se ha comprobado que la carbonatación con el 5 % de CO, no conduce a ninguna relación clara con estas dos propiedades (figuras 269, 270 y 275). No se ha obtenido una correlación aceptable entre la porosidad total y la carbonatación con el 0,03 % ó el 5 % de CO₂ (figuras 276-279), ya que la resistencia a la carbonatación depende, además de la microestructura, de la composición química de la fase acuosa, y ésta, a su vez, del tipo de cemento y adiciones.







En las figuras de la 280 a la 283 se representan los distintos coeficientes de absorción de agua a_3 y a_{15} en función del coeficiente de carbonatación, en donde no se ha encontrado ninguna relación entre dichos parámetros. La recta dibujada uniendo los hormigones sin adiciones, M y O, se ha trazado con el fin de visualizar mejor la tendencia del resto de los hormigones, comparando los cuatro gráficos no se extrae ninguna similitud entre ellos.

Por el contrario, se han encontrado unas buenas correlaciones entre los parámetros m y K del segundo método de absorción capilar de agua y los coeficientes de carbonatación natural y acelerado, en todos los casos con la excepción del valor del hormigón M (Figuras 284 y 287) y de CF (Figura 284). Estos datos concuerdan con los encontrados por otros autores (Hilsdorf et al, 1991; Parrott, 1992).

$$A_{N} = 11,4072 - 3,8779 \ 10^{-8} \ m; \ COR = 0,84$$
 [173]

$$A_{N} = -1,3603 + 2161,1785 K; COR = 0,96$$
 [174]

$$A_{\rm A} = 37,242 - 7,6722 \ 10^{-8} \ m; \ COR = -0,82$$
 [175]

$$A_{a} = 16,34 + 2504 K; COR = 0,43$$
 [176]

Considerando los resultados de carbonatación conjuntamente con los de absorción de agua a las 4 horas, y empleando la figura 108 (Parrott, 1992), se estimaron las profundidades de penetración de CO_2 para estos hormigones en carbonatación natural a 6 y 18 meses (Figura 288); también se calculó el coeficiente de carbonatación, A (Tabla LXIV), a partir de estas estimaciones. Se observa que para los hormigones A y B se obtienen valores medios, entre 6 y 18 meses, con muy poca dispersión (A:8,3±0,2 y B:5,7±0,1mm/√año).







Tabla LXIV: Estimación de la profundidad de carbonatación a partir de la absorción de agua a las 4 horas (Figura 108).

	AGUA ABSORBIDA EN EL METODO 1					AGUA ABSORBIDA EN EL METODO 2				
	AGUA ABSORBIDA	x (mm)		A (mm/y ^{0.5})		AGUA ABSORBIDA	x (mm)		A (mm/y ^{0.5})	
	(Kg/m²)		me	ses		(kg/m ²)	meses			
		6	18	6	18		6	18	6	18
<u>M</u>	1,6071	4	7	8	4,7	0,5714	2	3	4	2
0	1,1544	4	5.5	8	3,7	0,4286	_1	2	2	1,3
CF	1,9014	5	8	10	5,3	0,6071	2	3,5	4	2,3
cs	1,2902	4	6	8	4	0,7755	2	4	4	2,7
н	1,0639	3	5	6	3,3	0,4796	1,5	2,5	3	1,7
CS+H	1,2676	4	6	8	4	0,4694	1,5	2,5	3	1,7
A	2,0400	6	10	8,4	8,2	-		-	_	
В	1,5600	4	7	5,6	5,7	-	_	-	_	

Este resultado muestra que el método de carbonatación con el 100% de CO_2 , seguido en la serie primera, aceleraría la carbonatación entorno a 25 veces, unas 26 veces para el hormigón A y 23 para el B, con respecto a la carbonatación natural. Como ya se ha visto, en la realidad este factor es de 40 (unas 43 veces para el hormigón A y 36 para el B).

han encontrado grandes diferencias No se entre hormigones de resistencias a compresión similares (300-350 Kg/cm²), hechos con cenizas volantes y sin adiciones. Meyer (Meyer, 1968) ha encontrado resultados similares en este sentido. Por el contrario, Tsukayama et al (Tsukayama et encontraron una relación 1980) lineal entre el al, parámetro agua/cemento y la profundidad de carbonatación (Figuras 289 y 290). En nuestros experimentos no se mantuvo la relación agua/cemento constante, ya que fue la relación agua/(cemento + adición) la que se conservó invariable en todo momento. Esto quiere decir que, de acuerdo con los hormigones CF y CS deberían estar más Tsukayama, carbonatados.

Ho y Lewis en sus ensayos de carbonatación acelerada (4% CO_2 ; 20°C y 50% de humedad relativa; durante 8 semanas), encontraron que los hormigones con cenizas volantes de la misma resistencia y relación agua/cemento, no siempre se carbonatan a la misma velocidad (Ho y Lewis, 1983b). Además, comprobaron que, en hormigones con cenizas volantes poco curados, la profundidad de carbonatación depende claramente del contenido de cemento (curado húmedo durante 7 días), mientras que los bien curados (90 días) tienen la menor velocidad de carbonatación (Figuras 291 y 292). Estos resultados sí coinciden con los nuestros.

de permeabilidad al aire obtenidos Los datos experimentalmente y los parámetros: relación agua/cemento, tiempo de curado, resistencia a compresión a los 28 días y contenido de cemento, se han introducido en las figuras de 292, respectivamente, obteniéndose la 289 а la los coeficientes de carbonatación calculados que se presentan en la tabla LXV; en donde se comprueba la gran dispersión valores tabulados en función del de los parámetro seleccionado. Este hecho se debe a que individualmente ningún parámetro controla la velocidad de carbonatación, ya que este fenómeno se ve afectado por un conjunto de parámetros interrelacionados.

			CARBONATACION NATURAL			CARBONATACION ACELERADA		
	DATOS REALES		EDIFI- CIOS DE 10-38 AÑOS	DATOS I A	DE 2 Y 10 ÑOS	4%CO2 20°C 50% H.R. 8 SEMANAS		
	0,03% CO ₂	5 % CO ₂	FIG.23 f(PERM. AL AIRE)	FIG.24 f(a/c)	FIG.25 f(CURADO)	FIG. 26 f(R ₂₈)	FIG. 27 f(cto.)	
M	8	46	7,2	<1	4,4-4,9	23	28	
<u> </u>	3	28	6,6	<1	1*	18	17-20	
cs	8	31	_	<1	IF	43	28	
CF	5	25	6,8	<1	11	28	28	
н	5	37	5,8- 6,2	<1	11	-	-	
CS+H	5	22	5,2	<1	11			
A	5		6,6		Ţ	60	42	
В	4	_	5,2		11	37	17-20	

Tabla LXV: Coeficientes de carbonatación, A mm/año $^{0.5}$



Figura 289

Figura 290



Figura 291

Figura 292

Igualmente, se ha comparado el coeficiente de carbonatación natural, AN, con el acelerado, Aa, obtenido hormigones de la serie (Figura con los II 139), encontrándose las dos relaciones lineales entre dichos coeficientes que se muestran en la tabla LXVI; de donde se deduce que el proceso de aceleración ha sido distinto en cada hormigón, lo cual justifica los valores tan dispersos que se obtienen cuando se quiere correlacionar este coeficiente con las propiedades estudiadas.

Tabla	LXVI
-------	------

HORMIGONES	RELACION
О, Н	Aa = 8 x An
CS+H , CF , CS , M	$Aa = 5 \times An$

Puesto que:
$$Aa = (5-8) \times An$$
, se tiene que:

tiempo natural = $(5-8)^2 \times \text{tiempo acelerado}$

Esto quiere decir que carbonatando al 5% de CO_2 se puede acelerar el proceso de carbonatación entre 25 y 40 veces en función del tipo de hormigón. Estos resultados son ligeramente inferiores a los obtenidos por Ho y Lewis, quien obtiene una aceleración de 50 veces empleando un 4% de CO_2 (Ho y Lewis, 1987). VII.2.2.1.4. Estudio de la absorción de agua frente a la porosidad y comparación entre los métodos I y II

Los parámetros de absorción capilar están estrechamente relacionados con la porosidad capilar del material y ésta, a su vez, constituye una variable con el tiempo (Figura 33) (Uchikawa, 1988b).

Esta propiedad se correlaciona bien, de forma lineal, con la porosidad total en el caso del coeficiente K (figura 293). En cambio, esto no sucede así con el coeficiente m (Figura 294), incluso omitiendo los valores de M y O (COR = 0,33). Las ecuaciones que se obtienen son :

$$K = -0,0018 + 5,935 10^{-4} \varepsilon_{\tau}; COR = 0,82$$
 [177]

$$m = 58844505 + 12948406 \epsilon_r; COR = 0,33$$
 [178]

En cambio, se ha observado un alejamiento del comportamiento lineal de las cenizas volantes CS y CF, que tienen la mayor porosidad (superior al 8%), cuando se utiliza el método II (Figuras 295 y 296).

Esta propiedad también ha sido relacionada con las comentadas en los apartados anteriores. En la absorción capilar intervienen factores muy complejos que originan que, a veces, impidan obtener relaciones claras con otras propiedades.

Comparando los parámetros a_3 (figura 297) y a_{15} (figura 298) obtenidos con el método I (suizo) y el método II (sueco) se encuentran valores lógicamente superiores en el método I debido a la existencia de un flujo continuo de agua a través del hormigón, forzado por la evaporación producida en la superficie de la probeta. Aún así, se comprueba que la relación entre los coeficientes de ambas métodos es lineal.

$$a_3(I) = -6, 1113 + 4, 1454 a_3(II); COR = 0, 90$$
 [179]

$$a_{15}$$
 (I) = 0,1131 + 1,9968 a_{15} (II) ; COR = 0,94 [180]

En el método suizo se combinan dos fenómenos: absorción y evaporación, que pueden producir resultados anómalos, como lo es el caso del hormigón CS, que siendo el que más agua absorbe en inmersión no es el que presenta el mayor coeficiente a₃ en el método I, en cambio, sí sucede en el método II. Este hecho se debe a que, aunque es el hormigón que más agua absorbe, también es el que más evapora.





VII.2.2.1.5. Absorción de disoluciones con iones cloro (I)

En la absorción capilar de disoluciones de NaCl la tensión superficial y el ángulo de mojado aumentan con la concentración, así como la viscosidad y la densidad de la disolución. De este modo, una disolución con un 5% de NaCl aumentaría un 20% su viscosidad con respecto a la del agua (Garrecht et al, 1987). Teóricamente, este hecho provocaría una reducción en la velocidad de absorción de disoluciones Sin experimentalmente sucede salinas. embarqo, 10 contrario, debido al efecto higroscópico de las sales, las cuales han actuado reduciendo la evaporación de agua en el método I. Este efecto permite que el contenido de humedad no se sitúe por debajo del límite de la difusión iónica (60%-80% de humedad relativa).

Este proceso difusivo acoplado a la absorción debe ser estudiado más detalladamente teniendo en cuenta el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión, según la ley de Arrhenius.

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{B}{RT}}$$
 [181]

en donde:

Do, R, B = constantes T = Temperatura absoluta (Kelvin) D(T) = Coeficiente de difusión a la temperatura T.

Hilsdorf et al (Hilsdorf et al, 1991) estudiaron la absorción de disoluciones conteniendo iones cloruro y su relación con el coeficiente de permeabilidad al aire, obteniendo que el aumento de una implica el aumento de la otra, pero sin encontrar una relación simple.

Johanson et al (Johanson et al, 1989) compararon la penetración de iones cloruro con la absorción de agua encontrando que la composición del hormigón es fundamental ya que los hormigones con cenizas volantes y con humo de sílice se alejaban de la relación lineal encontrada en los hormigones sin adición. VII.2.3. Preacondicionado de las probetas de hormigón

En la actualidad el preacondicionado de las probetas para ser ensayadas sigue siendo un punto no resuelto. Ya se ha comentado anteriormente que la penetración de agentes agresivos externos depende en gran medida de la cantidad de líquido que contengan los poros. En consecuencia, las condiciones de conservación y tratamiento de las probetas hormigón antes de ser ensayadas influirán de en su contenido de humedad y, por lo tanto, en los resultados del ensayo. Este hecho provoca que sólo sean comparables los resultados obtenidos en hormigones fabricados con el mismo tipo de componentes y sometidos al mismo preacondicionado, ya que como se ha comentado, en el caso de emplear adiciones de cenizas volantes o escorias, además de afectar a su microestructura la velocidad de secado es mayor que la de los hormigones fabricados con cementos portland sin adición.

Por este motivo, a igualdad de tiempo de secado los hormigones con adiciones presentarán un contenido de humedad mayor que los portland, y por lo tanto serán más vulnerables frente a la carbonatación y a la absorción capilar de agua.

Como consecuencia de lo comentado hay que decir que es difícil la comparación entre resultados obtenidos por diferentes autores así como la estimación de unas propiedades a partir de otras, ya que las relaciones entre éstas son particulares para cada preacondicionado seguido.

VIII. CONCLUSIÓN

Con los resultados experimentales recogidos en la presente Memoria se deducen las siguientes conclusiones:

- La propuesta de dos métodos para el cálculo del período de iniciación de la corrosión de la armadura embebida en el hormigón, que han dado resultados satisfactorios.
 - 1.1. Cuando el ataque es debido al CO₂ el método propuesto, en el que se relaciona la profundidad de carbonatación con la raíz cuadrada del tiempo mediante un coeficiente que depende de la calidad del hormigón y de la humedad en los poros, ha proporcionado resultados coincidentes con los obtenidos sobre hormigones mantenidos como testigos de experimentación como ya que, aportación original, se ha calculado dicho coeficiente teniendo en cuenta la variación de las condiciones ambientales.
 - 1.2. Con respecto a la resistencia al ataque por iones cloruro se cree que el mejor método hasta el momento es la aplicación de la segunda ley de Fick con un coeficiente de difusión efectivo, que ha sido tabulado en la presente Memoria, y considerar la profundidad de penetración debida a la absorción capilar siempre que exista.
- 2. No es posible extrapolar parámetros de permeabilidad de un tipo de ensayo a otro, ya que la dependencia de los factores ambientales y microestructurales del material sobre la velocidad de penetración del agente agresivo incide con distinta intensidad y de forma variable. En consecuencia, se hace necesaria la selección de ensayos específicos para estudiar la resistencia del hormigón a cada tipo de ataque agresivo.

- 3. En cuanto a la posibilidad de aceleración del ataque se ha comprobado:
 - a) que la carbonatación se modifica a concentraciones elevadas de CO₂ y, en especial, en los hormigones fabricados con humo de sílice o elevado contenido de cemento, por lo que resulta más adecuado la carbonatación natural, o acelerada empleando hasta el 3% de CO₂;
 - b) que en el caso de la penetración de los iones cloruro, sólo la exposición natural puede dar valores del coeficiente de difusión efectivo válidos para el diseño, ya que los métodos acelerados que se conocen en la actualidad modifican el propio mecanismo de penetración de los iones cloruro.

IX. BIBLIOGRAFÍA

ACI Committee 201. **Durability of Concrete in Service.** ACI Manual of Concrete Practice, Part I, American Concrete Institute, Detroit, Michigan, U.S.A. (1973).

ACI Committee 211. Recommended Practice for Selecting Proportions for Normal Weight Concrete. (ACI 211. 1-70), American Concrete Institute, Detroit, U.S.A. (1970). 16 pp.

ACI Committee 201. Proposed revision of guide to durable concrete. ACI Materials Journal, Vol. 88, Nº 5. (1991). pp. 544-582.

Alonso, M. C. Estudio de la corrosión de armaduras en hormigón carbonatado. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. (1986).

Alonso, M. C.; Andrade, C.; Moragues, A. y Goñi, S. Influence of the use of blended cements on the corrosion behaviour of reinforcements. Materials Engineering, Vol. 1, Nº 3. (1990). pp. 837-844.

Andrade, C. Nueva técnica electroquímica de medida de la velocidad de corrosión de armaduras en hormigones armados y pretensados. Empleo de aditivos inhibidores como método de protección. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. (Junio, 1973).

Andrade, C.; Jáuregui, G. y González, J. A. Influence of mortar mix proportions on corrosion of bare and galvanized reinforcements caused by penetration of chlorides. Proc. 8th Int. Cong. on Met. Corro., Mainz, Alemania, 6-11. (Septiembre, 1981). pp. 1372.

Andrade, C. y Page, C. L. Pore solution chemistry and corrosion in hydrated cement systems containing chloride salts: a study of cation specific effects. Br. Corros. J., Vol. 21, Nº 1. (1986). pp. 49-53. Andrade, C.; Alonso, C. y González, J. A. An initial effort to use the corrosion rate measurements for estimating rebar durability. A.S.T.M. Symposium on Corrosion Rates of Steel in Concrete, Baltimore, U.S.A. (Junio, 1988).

Andrade, C. La corrosión de las armaduras en el hormigón. En "Retrospectiva de los estudios de corrosión en España en el período 1960-1990". U.E.I. de Corrosión y Protección del CENIM, (CSIC). (1990).

Andrade, C. y González, J. A. Corrosión en la industria de la construcción. En "Corrosión y protección metálicas: Vol. 1." C.S.I.C. (1991). pp. 195-216.

Andrade, C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. ICCET-CSIC (1992), será publicado en 1993. 20 pp.

Archie, G. E. AIME Trans., 146. (1942). p. 54.

Aschan, N. Investigación del fenómeno de la carbonatación en el hormigón (en finlandés). Nordisk Betong, № 3. (1963). pp. 275-280.

Atkinson, A. y Nickerson, A. K. The diffusion of ions through water-saturated cement. Journal of Materials Science, Vol. 19. (1984). pp. 3068-3078.

Baker, A. F. Testing concrete quality. Concrete, Vol. 19, № 2. (Diciembre, 1985). pp. 19-20.

Bakker, R. F. M. On the cause in increased resistence of concrete made from blastfurnace cement to the alkali-silica reaction and to sulfate corrosion. Thesis, RWTH Aachen, Alemania. (1980).

Bakker, R. F. M. Permeability of blended cement concretes. En "Proceedings of the Canmet/ACI First International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete". ACI publication SP-79. (1983). pp. 589-605.

Bakker, R. F. M. Initiation Period. En "Corrosion of steel in concrete". Coordinado por P. Schiessl. RILEM. Chapman & Hall. (1988). pp. 22-54. Ballim, Y. y Alexander, M. G. Carbonic acid water attack of portland cement based matrices. Proc. Conf. Protection of Concrete, University of Dundee. (Septiembre, 1990). pp. 93-104.

Bamforth, P. B.; Pocock, D. C. y Robery, P. C. **The sorptivity** of concrete. En "Our world in concrete and structures". Singapore. (27-28 de agosto de 1985).

Bamforth, P. B. The relationship between permeability coefficients for concrete obtained using liquid and gas. Magazine of Concrete Research, Vol. 39, Nº 138. (1987). pp. 3-11.

Banthia, N. y Mindess, S. Water permeability of cement paste. Cem. Concr. Res., 19. (1989). pp. 727-736.

Bard, A. J. y Faulkner, L. R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons Ed., (1980).

Barnes, B. D.; Diamond, S. y Dolch, W. L. The contact zone between portland cement paste and glass "Aggregate" surfaces. Cem. Concr. Res., 8. (1978). pp. 233-243.

Barnes, P. Structure and performance of cements. Applied Science Publishers, LTD. Essex, Gran Bretaña. (1983). p. 303.

Barneyback, R. S. y Diamond, S. Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. Cem. Concr. Res., 11. (1981). pp. 279-285.

Barry, R. G. y Chorley R. J. Atmosphere, weather and climate. Methuen and Co. Ltd. Londres. (1982).

Baumel, A. y Engell, H. J. Arch. Für Eisenhutenwessen, 30. (1959). pp. 417.

Bazant, Z. P. y Najjar, N. J. Non-linear water diffusion in non-saturated concrete. Mat. & Constr., Vol. 5, Nº 25. (1972). pp. 3-20.

Beaudoin, J. J.; Ramachandran, V. S. y Feldman, R. F. Interaction of Chloride and C-S-H. Cem. & Concr. Res., 20. (1990). pp. 875-883. Berissi, R.; Bonnet, G. y Grimaldi, G. Mesure de la porosité ouverte des bétons hydrauliques. Bull. Liaison Labor. Ponts et Ch., Nº 142. (Marzo-Abril, 1986). pp. 59-67.

Betontechnische Berichte. Karbonatisierung des betons: einflüsse und auswirkungen auf den korrosionsschutz der bewehrung. (1972). 128 pp.

Bier, Th. A. Karbonatisierung und realkalisierung von zementstein und beton. Dissertation, Universität Karlsruhe. (1988).

Bird, R. B.; Stewart, W. E. y Lightfoot, E. N. **Transport Phenomena: Cap. 16.** J. Wiley. Nueva York. (1960).

Blunk, G.; Gunkel, P. y Smolczyk, H. G. On the distribution of chloride between the hardening cement paste and its pore solution. 8th Intl. Congr. Chem. Cem., Vol. 5. Brasil. (1986). pp. 85-89.

Bob, C. Some aspects concerning corrosion of reinforcement. En "Protection of Concrete". Recopilado por R. K. Dhir y J. W. Green, University of Dundee. (1990). pp. 53-61.

Bockris, J. O'M. y Reddy, A. K. N. Electroquímica Moderna: Vol. 1. Ed. Reverté. Barcelona. (1979). 659 pp.

Bray, W. H. y Sellevold, E. J. Water sorption properties of hardened cement paste cured or stored at elevated temperatures. Cem. & Concr. Res., Vol. 3. (1973). pp. 723-728.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. BS 8110 Structural use of concrete. Part 1: Code of practice for design and construction. (1985). pp. 124.

Browne, R. D. Performance of Concrete in Marine Environment. ACI SP-65, (1980), pp. 169-204.

Browne, R. D. Design prediction of life for reinforced concrete in marine and other chloride environments. Durability of Building Materials, 1. (1982). pp. 113-125.

Buenfeld, N. R. y Newman, J. B. Magazine of Concrete Res., 36. (1984), pp. 67-80.

Buenfeld, N. R. y Newman, J. B. Permeability of marine concrete. En "Marine concrete'86". The Concrete Society. Londres. (1986). pp. 165-176.

Buenfeld, N. R. y Newman, J. B. Examination of three methods for studying ion diffusion in cement pastes, mortars and concrete. Materials and Structures, 20. (1987). pp. 3-10.

Burriel, F. et al. **Química analítica cualitativa.** Ed. Paraninfo. (1983). 1050 pp.

Buttler, F. G. et al **Studies on the desiccation and** carbonation of systems containing portland cement and fly ash. Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-Products in Concrete. ACI Publ., SP-79, Vol. 1. Montebello, Canada. (31 de Julio a 5 de Agosto de 1983). pp. 367-381.

Byfors, K. Influence of silica fume and fly-ash on chloride diffusion and pH value in cement paste. Cement and Concrete Research, 17. (1987). pp. 115-130.

Byfors, K. Chloride initiated reinforcement corrosion. CBI Report 1/90, (1990), 121 pp.

Cabrera, J. G.; Cusens, A. R. y Lynsdale, C. J. **Porosity and permeability as indicators of concrete performance.** Congreso del IABSE. Lisboa. (Septiembre, 1989).

Cabrera, J. G. y Claisse, P. A. Cement and Concrete Composites, 12. (1990), pp. 157-161.

Canham, I.; Page, C. L. y Nixon, P. J. Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali-silica reaction. Cement and Concrete Research, 17. (1987). pp. 839-844.

Carman, P. C. Trans. Inst. Chem. Engrs., 15. (1937). pp. 150-166.

Carman, P. C. J. Soc. Chem. Ind., 58. (1939). p. 1.

Cather, R.; Figg, J. W.; Marsden, A. F. y O'Brien, T. P. Improvements to the Figg method for determining the air permeability of concrete. Magazine of Concrete Research, Vol. 36, Nº 129. (1984). CEB - 162. Assessment of concrete structures and design procedures for upgrading. (Agosto, 1983).

CEB-RILEM. Durability of concrete structures. Edited by S. Rostam. Workshop Report. Copenague. (18-20 de mayo de 1983). p. 432.

CEB - 166, Task Group 20. Durability and Service Life of Concrete Structures. CEB-guide to Durable Concrete Structures. Lausanne, Suiza. (1985).

CEB - 182. Durable concrete structures: CEB design guide. Second Edition. (1989). 268 pp.

Cochet, G. y Jesus, B. Diffusion of chloride ions in portland cement-filler mortars. En "Blended cements in construction." Recopilado por R. N. Swamy, Elsevier Applied Science. (1991). pp. 365-376.

Collepardi et al. Penetration of chloride ions into cements pastes and concretes. Journal of American Ceramic Society, Vol. 55. (1972). pp. 534-535.

Collepardi, M.; Marcialis, A. y Turriziani, R. Il Cemento, 67, (1979), pp. 157-164.

Collins, L. y Fox, R. A. (eds). Aggregates: sand, gravel & crushed rock. Aggregates for construction purposes. Report of a Working Party of the Engineering Group of the Geological Society of London. The Geological Society, Londres, (1985).

Collins, R. Porous aggregates in concrete: Jurassic limestones. BRE Report IP 2/86. Watford. (1986).

Comité Europeo de Normalización, CEN. ENV 206: Concrete Performance, Production, Placing and Compliance Criteria. (Marzo, 1990).

Comité Europeo de Normalización (CEN). Prenorma europea (ENV-1992/1) Proyecto de estructuras de hormigón. Eurocódigo 2 Parte 1: Reglas generales y Reglas para edificación. 1ª Versión en castellano del Subcomité 2 del CTN-140 (AENOR). CEDEX-MOPU. (Febrero, 1992).

Concrete manual. 8th edition, U. S. Bureau of Reclamation. (1975). 37 pp.

Costa, E.; Calleja, G.; Ovejero, G.; De Lucas, A.; Aguado, J. y Uguina, M. A. Ingeniería Química: 2. Fenómenos de transporte. 1ª Edición, Alhambra Universidad. Madrid. (1984). 580 pp.

Crank, J. The mathematics of diffusion. Oxford University Press. Oxford. (1975).

Currell, B. R.; Midgley, H. G.; Montecinos, M. y Parsonage, J. R. Cem. Concr. Res., 15. (1985). pp. 889.

Currie, R. J. Carbonation depths in structural-quality concrete. BRE. (1986). 19 pp.

Chatterji, S. A discussion of the paper...Permeability, diffusivity and microstructural parameters: A critical review. (Garboczi, 1990). Cem. and Concr. Res., 21. (1991). pp. 394-395.

Chou Chen, L. y Katz, D. L. Diffusion of methane through concrete. ACI-Journal, Vol. 75, № 12. (1978). pp. 673-679.

D'Arcy, H. P. G. Les fontaines publiques de la ville de Dijon. V. Dalmont. Paris. (1856). pp. 674.

Daimon, M.; Akiba, T. y Kondo, R. Through pore size distribution and kinetics of carbonation reaction of OPC mortars. J. Amer. Ceramic Soc., Vol. 54, Nº 9. (1971). pp. 423-428.

Day, R. Reaction between methanol and portland cement paste. Cem. Concr. Res., 11, 3. (1981). pp. 341.

Day, R.; Joshi, R.; Langan, B. y Ward, M. Measurement of the permeability of concretes containing fly ash. 7th International Ash Utilization Conference, Vol. 2. Orlando. (1985). pp. 811-821.

De Groot, S. R. Thermodynamics of irreversible processes. North-Holland Publishing Co. Amsterdam. (1951).

Detwiler, R. J.; Kjellsen, K. O. y Gjorv, O. E. ACI Materials Journal, 88. (Enero-Febrero, 1991), pp. 19-24. Dhir, R. K.; Hewlett, P. C. y Chan, Y. N. Near-surface characteristics of concrete: assessment and development of in situ test methods. Magazine of Concrete Research, Vol. 39, Nº 141. (1987). pp. 183-195.

Dhir, R. K.; Hewlett, P. C. y Chan, Y. N. Near-surface characteristics of concrete: intrinsic permeability. Magazine of Concrete Research, Vol. 41, Nº 147. (Junio, 1989a). pp. 87-97.

Dhir, R. K.; Hewlett, P. C. y Chan, Y. N. Near-surface characteristics of concrete: prediction of carbonatation resistance. Magazine of Concrete Research, Vol. 41, Nº 148. (Septiembre, 1989b).

Dhir,R. K.; Jones, M. R.; Green, J. W. Protection of structural concrete. Protection of Concrete. (1990a). pp. 331-346.

Dhir, R.K.; Jones, M. R.; Ahmed, H. E. H. y Seneviratne, A. M. G. Rapid estimation of chloride diffusion coefficient in concrete. Mag. of Concr. Res., Vol. 42, Nº 152. (1990b). pp. 177-185.

Dhir, R. K.; Jones, M. R. y Seneviratne, A. M. Diffusion of chlorides into concrete. Influence of PFA quality. Cem. & Concr. Res., 21. (1991a). pp. 1092-1102.

Dhir, R. K., Jones, M. R. y Ahmed, H. E. H. Concrete durability: estimation of chloride concentration during design life. Mag. of Concrete Res., Vol. 43, Nº 154. (1991b). pp. 37-44.

Diamond, S. A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation poro-size distributions of portland cement pastes. Cement and Concrete Research, Vol. 1. (1971). pp. 531-546.

Diamond, S. Effects of two danish fly ashes on alkali contents of pore solution of cement-fly ash pastes. Cem. Concr. Res., Vol. 11, Nº 3. (1981). 383 pp.

Diamond, S. Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures. Cem. Concr. Res., Vol. 8, Nº 2. (1986). pp. 97-102. Dilks, A. y Graham, S. C. Quantitative mens: ralogicax characterization of sandstones by backscattered electron image analysis. J. Sed. Petro., Vol. 55, Nº 3. (Mayo, 1985). p. 347.

DIN 1.048. Prüfverfahren für beton, frischbeton, festbeton gesondert hergestellter probekörper. (1978).

DIN 52.615. Permeabilidad al vapor de agua.

Ding, D. et al. Observations on reinforced concrete structures under longterm service and relevant experiments. RILEM Int. Symp., Vol. 1. Budapest. (1984). pp. 49-57,

Drawer, O. Apparatus to determine the penetration depth of organic compounds. Darmstadt Concrete, 6. (1991). pp. 87-93.

Dros, R. y Brivot, F. Le gonflement ettringitique. Bull. Liason Lab. P. et Ch. Ref. 3400. (Mayo-Junio, 1989). p. 161.

Dullien, F. A. L. Porous media: fluid transport and pore structure. Academic Press. New York. (1989).

EH-91 Instrucción para el proyecto y la ejecución de obras de hormigón en masa o armado. MOPU. 1991.

Fagerlund, G. The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete. Mat. et Constr., Vol. 10, N $^{\circ}$ 58. (1977).

Fagerlund, G. On the capillarity of concrete. Nordic concrete research, Nº 1. Oslo. (Diciembre, 1982).

Fattuhi, N. Carbonation of concrete as affected by mix constituents & initial curing period. Mater. and Struct., Vol. 19, Nº 110. (1986). pp. 131-136.

Feldman, R. F. y Sereda, P. J. A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption length changes and mechanical properties. Mater. Struct., Vol. 1, Nº 6. (1968). pp. 509-520.

Feldman, R. F. y Sereda, P. J. A new model for hydrated portland cement and its practical implications. Enging. J., Vol. 53, N^o 8/9. (1970). pp. 53-59.

Feldman, R. F. Density and porosity studies of hydrated portland cement. Cement Technol., Vol. 3, № 1. (1972). pp. 5-14.

Feldman, R. F. Significance of porosity measurements on **blended cement performance.** Publ. SP Am. Concrete Institute, Vol. 1, Nº 79. (1983). pp. 415.

Feldman, R. F. Pore structure damage in blended cements caused by mercury intrusion. J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 67, Nº 1. (1984). p. 30.

Feldman, R. F. Pore structure, permeability and diffusivity as related to densability. Proc. 3th Int. Cong. Chem. Cem., Rio de Janeiro, I. (1986). p. 336.

Feliú, S. y Andrade, C. Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras. C.S.I.C. (1989). 122 pp.

Figg, J. W. Methods of measuring the air and water permeability of concrete. Magazine of Concrete Research, Vol. 25, Nº 85. (1973). pp. 213-214.

Font Tullot, I. Climatología de España y Portugal. Servicio Meteorológico Nacional. (1982).

François, R. y Maso, J.C. Effect of damage in reinforced concrete on carbonation or chloride penetration. Cement and Concrete Research, Vol. 18. (1988). pp. 961-970.

Funahashi, M. Predicting corrosion-free service life of a concrete structure in a chloride environment. ACI Materials Journal, Vol. 87, Nº 6. (1990). pp. 581-587.

Gaber, K. Influence of mix proportions and components on the diffusion coefficient and the permeability of concrete. Darmstadt Concrete, Vol. 3. (1988). pp. 39-48.

Garboczi, E. J. **Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: A critical review.** Cem. Concr. Res., Vol. 20, Nº 4. (1990). pp. 591-601.

Garboczi, E. J. A reply to ... A discussion of the paper... Permeability, Diffusivity and microstructural parameters: A critical review. (Chatterji, 1991). Cem. and Concr. Res., 21. (1991). p. 396.

García, M. Influencia de la oferta de oxígeno en la velocidad de corrosión de armaduras embebidas en hormigón. Tesina de Licenciatura. Universidad Complutense de Madrid. (1988). 83 pp.

Garrecht, H.; Kropp, J. y Hilsdorf, H. K. Erhöhte mauerwerksfeuchte als folge bauschädlicher salze erhalten historisch bedeutsamer bauwerke. Verlag Ernst & Sohn, SFB 315, Berlin. (Enero, 1987).

Gaspar-Tebar, D. y Muñoz-Plaza, M. Acción del CO₂ sobre un cemento portland. pp. 611-691.

Gaztañaga, M. T. Influencia de la Carbonatación en la Microestructura de Diferentes Pastas de Cemento Hidratado. Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid. (será presentada en 1993).

Geiker, M.; Thaulow, N. y Andersen, J. Assessment of rapid chloride permeability test of concrete with and without mineral admixtures. 5th International Conference on Durability of building Materials and Components, Brighton, Gran Bretaña. (Noviembre, 1990). pp. 493-502.

Gjörv, O. E. y Kashino, N. Durability of a 60-year-old reinforced concrete pier in Oslo Harbor. Materials Performance NACE. (Febrero, 1986). pp. 18-26.

Gjörv, O. E. et al. Diffusion of dissolved oxygen through concrete. Mater. Perform., 25. (1986). pp. 39-44.

Gjörv, O.E y Vennesland, Ö. **Diffusion of chloride ions from seawater into concrete.** Cement and Concr., Res., 9. (1979). p. 229.

González, J. A. y Andrade, C. **Relaciones cuantitativas entre** la carbonatación del hormigón y la corrosión de las armaduras. Rev. Iberoamericana Corr. y Prot., Vol. 11, Nº 1. (1980). p. 15.

González, J. A.; Algaba, S. y Andrade, C. Corrosion of reinforcing bars in carbonated concrete. Br. Corros. J., Vol. 15, Nº 3. (1980), pp. 136.

González, J. A. y Andrade, C. Effect of carbonation, chlorides and relative ambient humdity on the corrosion of galvanized rebars embedded in concrete. Br. Corros. J., Vol. 17, Nº 1. (1982). p. 21.

González, J. A.; Andrade, C. y Escudero, M. L. Corrosión de las armaduras por carbonatación del hormigón. Rev. Iberoamericana Corros. y Prot. XV: 4, 11. (1984). p. 11.

González, J. A. Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas. CENIM - CSIC. Madrid. (1989). 524 pp.

Goñi, S.; Moragues, A. y Andrade, C. **Chemical Characterization of Synthetic Concrete Pore Solutions.** Proc. Conference on Advances in Cementitious Materials. Gaithersburg, Maryland, U.S.A. (Julio, 1990).

Goñi, S. y Andrade, C. Synthetic Pore Concrete Solution Chemistry and Rebar Corrosion rate in the presence of Chloride. Cement and Concrete Research, Vol. 20, Nº 14. (Julio, 1990).

Gordon, A. R. The diaphragm cell method of measuring diffusion. Ann. N. Y. Acad. Sci., 46. (1945). pp. 285.

Goto, S. y Roy, D. M. Diffusion of ions through hardened cement pastes. Cement and Concrete Research, 11, (1981), pp. 751-757.

Gouda, V. K. British Corrosion J., Vol. 1. (1966). pp. 138-142.

Gouda, V. K. y Halaka, W. Y. British Corrosion J., Vol. 5. (1970). pp. 204.

Gräf, H. y Grube, H. Oxygen permeability of concrete. Proc. of the RILEM Seminar on the durability of concrete structures under normal outdoor exposure. Hannover. (Marzo, 1984). pp. 80-89.

Gräf, H. y Grube, H. Einfluß der zusammensetzung und der nachbehandlung des betons auf seine gasdurchlässigkeit. Beton, Vol. 36, Nº 11. pp. 426-429. Beton, Vol. 36, Nº 12. pp. 473-476. (1986). Gräf, H. y Bonzel, J. Über den einfluß der porosität des erhärteten betons auf seine gebrauchseigenschaften. Beton Heft., 7. (1990).

Grube, H. Influence of concrete materials, mix & construction techniques on permeability. Concrete Soc. Conf. Proc. (1985). pp. 77-88.

Grudemo, Å. Cem. Concr. Res., 14. (1984). p. 123.

Gudmundsson, H.; Chatterji, S.; Jensen, A. D.; Thaulow, N. y Christensen, P. The measurement of paste coirent in hardened concrete using automatic image analysing technique. Cem. Concr. Res., 9. (1979). p. 5.

Gummerson, R. J.; Hall, C. et al. Unsaturated water flow within porous materials observed by NMR imaging. Nature, Vol. 281. (6 de Septiembre de 1979). pp. 56-57.

Gummerson, R. J.; Hall, C. y Hoff, W. D. Capillary water transport in masonry structures: building construction applications of D'Arcy's law. Construction Papers, Vol. 1, Nº 1. (1980a). pp. 117-125.

Gummerson, R. J.; Hall, C. y Hoff, W. D. Water movement in porous building materials: II. Hydraulic suction and sorptivity of brick and other masonry materials. Building and Environment, Vol. 15. (1980b). pp. 101-108.

Hall, C. Water movement in porous building materials: I. Unsaturated flow theory and its application. Building and Environment, Vol. 12. (1977). pp. 117-125.

Hall, C. Water movement in porous building materials: IV. Building and Environment, Vol. 16. Nº 3. (1981). pp. 201-207.

Hall, C.; Hoff, W. D. y Skeldon, M. The sorptivity of brick: dependence on the initial water content. Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 16. (1983a). pp. 1875-1880.

Hall, C. et al. The sorptivity of brick: dependence on initial water content. J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 16. (1983b). pp. 1875-1880. Hall, C. y Kam Min Tse, T. Water movement in porous building materials, VII: the sorptivity of mortars. Building and Environment, Vol. 21. (1986). pp. 113-118.

Hall, C. y Yau, M. H. R. Water movement in porous building materials, IX: the water absorption and sorptivity of concretes. Building and Environment, Vol. 22. (1987). pp. 77-82.

Hall, C. Water sorptivity of mortars and concretes: a review. Magazine of Concrete Research, Vol. 41, № 147. (1989). pp. 51-61.

Hamada, M. Neutralization of concrete and corrosion of reinforcing steel. 5th Int. Symp. on Chem. of Cement. Tokyo. (1968). pp. 343-368.

Hannain. ENPC. Ver cita Raharinaivo, 1988.

Hansen, W. C. 4th Inter. Symp. On the Chem. of Cem. Washington. (1960). pp. 386.

Hansen, A. J.; Ottosen, N. S. y Petersen, C. G. Gaspermeability of concrete in situ: theory and practice. ACI SP-82. (1984). pp. 543-556.

Hansen, T. C.; Jensen, H. y Johansson, T. Chloride diffusion and corrosion initiation of steel reinforcement in fly-ash concretes. Cem. Concr. Res., Vol. 16, Nº 5. (1986). pp. 782-784.

Hansson, C. M.; Frölund, Th. y Markussen, J. B. The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts. Cement and Concrete Research, Vol. 15, Nº 1. (1985a). pp. 65-73.

Hansson, C. M.; Strunge, H.; Markussen, J. B. y Frölund, Th. **The effect of cement type on the diffusion of chloride.** Nordic Concrete Research, Publication Nº 4. (1985b). pp. 70-80.

Hansson, C. M. y Berke, N. S. Chloride in concrete proc. pore structure and permeability of cementitious materials. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 137. Boston. (1988). Hansson, C. M. y Sorensen, B. Corrosion Rates of Steel in Concrete. ASTM STP/1065, N.S. Berke, V. Chaker, D. Whiting Ed. (1990). pp. 3-16.

Hardt, R. Einfluß einer karbonatisierung auf die permeabilität von beton. Diplomarbeit am Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Universität Karlruhe. (1988).

Hausmann, D. A. Mater. Prot. Vol. 6, № 19. (1967).

Haynes, H. Permeability of concrete in sea water. ACI SP-62-2, Detroit. (1980).

Hearn, N. y Mills, R. H. A Simple permeater for water or Gas Flow. Cem. Concr. Res., Vol. 21, Nº 2. (1991). pp. 257-261.

Hilsdorf, H. K.; Schölin, K. y Burieke, F. Dauerhaftigkeit von betonen. Institut für Massivbau und Bastofftechnologie, Universität Karlsruhe. (1991).

Hilsdorf, H. K. y Kropp, J. Permeability of Concrete as a criterion of its durability. Report of RILEM Technical Committee TC 116, (1992).

Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F. y Bird, R. B. Molecular theory of gases and liquids. J. Wiley. Nueva York. (1954).

Ho, D. W. S. y Lewis, R. K. Water penetration into concrete: a measure of quality as affected by material composition and environment. Symposium on concrete, Perth, Australia. (20-21 de octubre de 1983a).

Ho, D. W. S. y Lewis, R. K. Carbonation of concrete incorporating fly ash or a chemical admixture. En "Proceedings of the Canmet/ACI First International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete". ACI publication SP-79. (1983b). p. 333.

Ho, D. W. S.; Beresford, F. D. y Lewis, R. K. Proc.
Durability of building materials and components. Espoo, Vol.
3. (Agosto, 1984). pp. 163-175.

Ho, D. W. S. y Lewis, R. K. Concrete quality as measured by water sorptivity. Civ. Engng. Trans., Inst. Engs. Aust., CE26. (1984). pp. 306-313.

Ho, D. W. S. y Lewis, R. K. The water sorptivity of concretes: the influence of constituents under continuous curing. Durability of Building Materials, Vol. 4. (1987a). pp. 241-252.

Ho, D. W. S. y Lewis, R. K. Concrete quality after one year of outdoor exposure. Durability of Building Materials, Vol. 5. (1987b). pp. 1-11.

Hoar, T. P. Report of the committee on corrosion and protection. (Presidido por T. P. Hoar). Dept. of Trade and Industry. HMSO. Londres. (1991).

Hong, C. Z. y Parrott, L. J. Air permeability of cover concrete and the effect of curing. British Cement Assoc., Report. (Octubre, 1989). p. 25.

Hooton, R. D. **Properties of a high-alkali lignite fly ash in concrete.** ACI SP-91, Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Vol. 1. (1986). pp. 333-345.

Hooton, D. y Wakeley, L. D. Influence of test conditions on water permeability of concrete in a triaxial cell. Recopilado por L. R. Roberts y J. P. Skalny. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 137. (1988). pp. 157-164.

Hosmatka, S.H. In defensa of the water-cement ratio. Concrete Internacional. (Septiembre, 1991). pp. 65-69.

Houst, Y. y Wittmann, F. H. **The diffusion of carbon dioxide** and oxygen in aireated concrete. Int. Coll. on Materials Science and Restoration. Technicke Akademie, Esslingen. (1986).

Hudd, R. Effect of moisture content on in situ permeability readings. Workshop on in situ permeability, Loughborough. (Diciembre, 1989). p. 6.

Hurling, H. **Oxygen permeability of concrete.** RILEM-Seminar on the durability of concrete structures under normal outdoor exposure. CPC 14, Hannover. (1984). I.C.O.N.A. (Ministerio de Agricultura). Precipitaciones máximas en España. Madrid. (1979).

I.N.M. Guía resumida del clima de España. Madrid. (1982a).

I.N.M. Atlas climático de España. Madrid. (1982b).

Iler, R. K. Chemistry of Silica. Wiley & Sons Publication, New York. (1979).

ISO/DIS 7031. Concrete hardened: Determination of the depth of penetration of water under pressure. Draft International Standard. (1983).

ISO/DIS 7032. Concrete hardened: Determination of permeability. Draft International Standard. (1983).

Jackson, P. C. y Brookbanks, P. Chloride diffusion in concretes having different degrees of curing and made using portland cements and blended cements containing portland cement, pulverized-fuel ash and ground granulated blastfurnace slag. 3rd Int. Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-114, Trondheim. Edited by V. M. Malhotra, Supplementary Papers. (1989). pp. 641-655.

Jaegermann, C. Effect of Water-Cement ratio and Curing on Chloride Penetration into Concrete Exposed to Mediterranean Sea. ACI Materials Journal, Vol. 87, Nº 4. (1990). pp. 333-339.

Janssen, D. J. Laboratory Permeability Measurement. Editors: D. Whiting y A. Wallitt. ACI Special Publication, 108-8. (1988). pp. 145-158.

Javels, R.; Maso, J. C. y Ollivier, J. P. Realisation de lames ultra-mince de mortier pour observation directe au microscope electronique par transmission. Cem. Concr. Res., 4. (1974). pp. 167-176.

Javels, R.; Maso, J. C.; Olliver, J. P. y Thenoz, B. Observation directe au microscope electronique par transmission de la liason pâte de ciment-granulat dans les mortiers de calcite et de quartz. Cem. Concr. Res., 5. (1975). pp. 285-294. Jawed, I.; Skalny, J. y Young, J. F. Hydration of portland cement. En "Structure and performance of cements". Recopilado por P. Barnes, Applied Science Publishers. pp. 237-314.

Jeffery, J. W. y Chatterji, S. Further evidence relating to the new hypothesis of sulphate expansion. Mag. Concr. Res., Vol. 19, Nº 60. (1967). pp. 185-189.

Johansen, V. Cement production and cement quality. En "Materials Science of Concrete: I". Recopilado por J. Skalny. Amer. Ceramic. Soc., Inc. Westerville, Ohio, U.S.A. (1989). pp. 27-72.

Johansson, L.; Sundbom, S. y Woltze, K. **Permeabilitet**, prouning och inverkan på betongs beständighet. CEB-Report, Nº S-100 44, Cement och Betoninstituttet, Estocolmo. (1989).

Joint Committee on the Statistical Control of Concrete Quality. Recommended principles for the control of quality and the judgement of acceptability of concrete. Mater. Struct., Vol. 8, Nº 47. (1975). pp. 387-403.

Jonis, J. y Molin, C. Measuring of air permeability of concrete. Swesdish National Testing Institute Report, Nº 4. (1988).

Kaesche, H. Zement-Kalk. Gips, № 7. (1959). pp. 286-305.

Kari, B.; Perrin, B. y Foures, J. C. Perméabilité à la vapeur d'eau de matériaux de construction: calcul numérique. Mat. et Construc., 24. (1991). pp. 227-233.

Kasai, Y.; Matsui, I. y Kamohara, H. Method of rapid test for air permeability of structural concrete. Transactions of the Japan Concrete Institute, Vol. 5. (1983a).

Kasai, Y.; Matsui, I. et al. Air permeability and carbonation of blended cement mortars. ACI SP-79-23. (1983b), pp. 435-451.

Kasai, Y.; Matsui, I. y Nagano, M. On site rapid air permeability test for concrete. ACI SP-82. (1984). pp. 501-524.
Kasai, Y; Matsui, I. y Aoki, T. Long term changes of air permeability by rapid test. Trans. Jap. Concr. Inst., Vol. 8. (1986). pp. 145-152.

Kasami, H. e Izumi, I. et al. **Carbonation of concrete &** corrosion of reinforcement in reinforced concrete. Durability of RC Japan, Tukuba. (Septiembre-Octubre, 1986). 12 pp.

Kawamura, M.; Kayyali, A. D. y Hague, M. N. Effects of a fly ash on pore solution composition. En "Calcium and sodium chloride-bearing mortars". Cem. Concr. Res., 18. (1988). pp. 763-773.

Kayyali, O. A. y Hague, M. N. Effect of carbonation on the chloride concentration in pore solution of mortars with and without flyash Cem. & Concr. Res., Vol. 18. (1988). pp. 636-648.

Kelham, S. A water absorption test for concrete. Magazine of Concrete Research, Vol. 40, Nº 143. (1988). pp. 106-110.

Kerton,C.P. y Murray, R.J. Portland cement production. Cap. 5, Ref. Barnes. (1983). pp. 205-236.

Kikuchi, M. y Mukai, T. Carbonation of concrete containing fly ash coarse aggregate. CAJ Review. (1988).

Kilareski, W. P. Corrosion induced deterioration of reinforced concrete. An overview. Mat. Perf., Vol. 27, Nº 3. (1980). p. 48.

Klemm, W.A. Cementitious materials: historical notes. En "Materials Science of Concrete: I." Ed. J. Skalny. Amer. Ceramic. Soc., Inc. Westerville, Ohio, U.S.A. (1989). pp. 1-26.

Kobayashi, K. y Shuttch, K. **Oxygen diffusivity of various** cementitious materials. Cem. and Concr. Res., 21. (1991). pp. 273-284.

Kokubu, M. y Nagataki, S. Carbonation and corrosion of reinforcements in fly ash concrete. RILEM Symp. on Concrete Durability. (1969). pp. 71-79.

Kollek, J. J. Measure de la perméabilité du béton à l'oxygène par la mêthode CEMBUREAU. Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, № 778-3. (1989b). pp. 169-173.

Kollek, J. J. The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method - a recommendation. Materials and Structures, Nº 22. (1989a). pp. 225-230.

Kozeny, J. Sitzber. Akad. Wiss. Wien-Math-naturw, klasse 136 (Abt. II a).(1927). pp. 271-306.

Kreijger, P. C. Scheurvorming van jong beton. (Fisuración en hormigones jóvenes). CUR Rapport 88, Betonvereniging. Zoetermeer. (1977). p. 48.

Kreijger, P. C. The "Skin" of concrete: composition and properties. Mater. Construct., Vol. 17, Nº 100. (1984). pp. 275-283.

Kreijger, P. C. The "Skin" of concrete research needs. Mag. Concr. Res., Vol. 39, Nº 140. (1987). pp. 122-123.

Kreijger, P. C. Inhomogeneity in concrete and its effect on degradation: a review of technology. Proc. Conf. Protection of Concrete, University of Dundee. (Septiembre, 1990). pp. 32-52.

Kresse, P. Calculating the capillary radius and surface roughness of concrete by means of the Hagen-Poisseuille law. Betonwerk + Fertigteil + Technik, Nº 2. (1990). pp. 72-78.

Krinsley, D. H.; Pye, K. y Kearsley, A. T. **Application of backscatterd electron microscopy in shale petrology.** Geol. Mag., Vol. 120, Nº 2. (Marzo, 1983). p. 109.

Kroone, B. et al. Reaction between carbon dioxide gas and mortar. J. Amer. Concr. Inst. (Diciembre, 1959). pp. 497-510.

Kropp, J. y Hilsdorf, H. K. Influence of carbonation on the structure of hardened cement paste and water transport. International Colloquium, Esslingen. (1983). pp. 153-157.

Kurz, M. The influence of extremely short-term curing on carbonation in concrete. RILEM Seminar, Hannover. (1984). pp. 250-257.

L'Hermite, R. **Au pied du mur**. Ed. Société de la difussion des Techniques du Bâtiment et des Travaux Publics. Paris. (1969).

Lachowski, E. E.; Mohan, K.; Taylor, H. F. W.; Lawrence, C. D. y Moore, A. E. Journal Am. Ceram. Soc., Vol. 64. (1981). p. 319.

Langton, C. A. y Roy, D. M. Morphology and microstructure of cement paste-rock interfacial regimes. Proc. 7th Int. Congress of the Chem. of Cement, Vol. 3, Nº 7. (1980). pp. 127-132.

Lautensach, H. Geografía de España y Portugal. Editorial Vicens-Vives, Barcelona. (1967).

Lawrence, C. D. Changes in the composition of the aqueous phase during hydration of cement pastes and suspensions. Proc. Symp. Structure Portland Cement Paste Concr. Rep. 90. (1965). pp. 387-391.

Lawrence, C. D.; Gimblett, F. G. R. y Sing, K. S. W. Sorption of N_2 and $n-C_4H_{10}$ on hidrated cements. Proc. 7th Int. Cong. Chem. Cem., Paris, III, VI. (1980). pp. 141.

Lawrence, C. D. Transport of oxygen through concrete. En "The chemistry and chemically related properties of cement." Brit. Ceram. Soc. Proc., 35. (1984). pp. 277-293.

Lawrence, C. D. Water permeability of concrete. Concrete Society Materials Research Seminar. Serviceability of concrete. Slough. (Julio, 1985).

Lawrence, C. D. Measurement of permeability. 8th Intl. Congr. Chem. Cem., Brasil, Vol. I. (1986). pp. 29-34.

Le Doussal, P. Phys. Rev. B 39. (1989). pp. 4816.

Le Sage de Fontenay, C. Effect of concrete admixtures, composition & Exposure on carbonation in Bahrain. En "Deterioration & Repair." Bahrain. (1985). pp. 467-483.

Lea, F. M. The Chemistry of Portland Cement and Concrete. 2ª Ed. Edward Arnold, Londres. (1970). pp. 260-263. 727 pp.

366

Levitt, M. The ISAT - A non-destructive test for the durability of concrete. British Journal of N.D.T. (Julio, 1971). pp. 106-112.

Lewis, R. y Ho, D. Carbonation of concrete incorporating pfa or chemical Admixtures. ACI SP 79-17. (1983). pp. 333-346.

Li, S. y Roy, D. M. Investigation of relations between porosity, pore structure and Cl diffusion of fly ash and blended cement pastes. Cement and Concrete Res., Vol. 16. (1986). pp. 749-759.

Lin, X. X. y Fu, Y. Influence of microstructure on carbonation of concrete containing fly ash. Fourth International Conference on Durability of Building Materials & Components, Singapore. (1987). pp. 686-693.

Lin, S.H. Chloride Diffusion in a porous concrete slab. Corrosion Science. NACE, Vol. 46, Nº 12. (1990). pp. 964-967.

Locher, C. y Ludwig, U. Measuring oxygen diffusion to evaluate the open porosity of mortar and concrete. Betonwerk + Fertigteil + Technik, Vol. 3. (1987). pp. 177-182.

Longuet, P.; Burglen, L. y Zelwer, A. La phase liquide du ciment hydraté. Rev. Mater. Constr., Nº 676. (1973). pp. 35-42.

Lorente, J. M. ¿Ha terminado un período de grandes oscilaciones pluviométricas? Calendario meteoro-fenológico. Servicio Meteorológico Nacional. (1955).

Lorenzo, M. P. Modificaciones de la Microestructura de la Pasta de Cemento Hidratada por la Adición de Cenizas Volantes. Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid. (será presentada en 1993).

Lowell, S. Introduction to power surface area. Wiley & Sons Publication, New York. (1979).

Ludirdja, D.; Berger, R. L. y Young, F. J. Simple Method for Measuring Water Permeability of Concrete. ACI Mat. Jour., Vol. 86, Nº 5. (1989). pp. 433-439. Luping, T. y Nilsson, L-O. Chloride binding capacity, penetration and pore structures of blended cement pastes with slag and fly ash. En "Blended cements in contruction." Recopilado por R. N. Swamy. Elsevier Applied Science. (1991). pp. 377-388.

Luping, T. y Nilsson, L-O. **Rapid determination of chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field.** ACI Materials Journal, Vol. 89, Nº 1. (Enero - Febrero, 1992). pp. 49-53.

Macinnes, C. y Nathawad, Y. R. The effects of a deicing agent on the absorption and permeability of various concretes. Recopilado por P.J. Sereda y G. G. Litvan. Durability of building materials and components. Special technical publication 691. A.S.T.M. Filadelfia. (1980). pp. 485-496.

Mangat, P.S. y Molloy, B.T. Factors influencing chlorideinduced corrosion of reinforcement in concrete. Materials and Structures, 25. (1992). pp. 404-411.

Manmohan, D. y Mehta, P. K. Influence of pozzolana, slag, and chemical admixtures on pore size distribution and permeability of hardened cement pastes. Cem. Congr. Res., Vol. 3. (1981). pp. 63-67.

Marsh, B. K. y Day, R. L. Some studies in the assessment of pore-structure of high performance blended cement pastes. Very High Strength Cement Based Materials, Mater. Res. Soc., Symp. Proc., 42. (1985). p. 113.

Maso, J.C. La liaison entre les granulats et la pâte de ciment hydraté. VII Congreso Internacional de Química del Cemento. Lectura principal, Tomo 1, París. (1980).

Massat, M. Caractérisation de la microfissuration, de la perméabilité et de la diffusion d'un béton: aplication au conteneurage des déchets radioactifs. Tesis doctoral (INSA), Toulouse. (1991).

Matthews, J. D. carbonation of ten-year-old concretes with and with out added pulverised-fuel ash. Proceedings of 2nd International Conference on Ash Technology and Marketing, Barbican Centre, Londres. (1984). Abstract Paper 398a. Masuda, Y. Penetration mechanism of chloride ion into concrete. First Joint Workshop on Durability of Reinforced Concrete. Australia-Japan Science and Technology Agreement. Tsukuba, Japón. (1986).

Mc Cabe, W. L. y Smith, J. C. **Operaciones básicas en Ingeniería Química.** Ed. Reverté. Barcelona. (1981).

Mc Millan, F. R. y Lyse, I. **Some permeability studies of concrete.** Journal of the ACI Proceedings, Vol. 26, Nº 2. (Diciembre, 1929). pp. 101-142.

Mehta, P.K. Concrete: structure, properties and materials. W.J. Prentice-Hall. New Jersey, U.S.A. (1986).

Meyer, A. Investigations on the carbonation of concrete. 5th Int. Conf. on Chem. of Cements, Vol. 3, Tokyo. (1968). pp. 394-401.

Midgley, M. G. y Illston, M. Penetration of chlorides into hadened cement pastes. Cement and Concrete Research, Vol. 14, Nº 4. (Julio, 1984). pp. 546-558.

Millard, S. G. Effects of temperature and moisture upon concrete permeability and resistivity measurements. Workshop on In situ measurement of concrete permeability, Loughborough University. (Diciembre, 1989). p. 9.

Mills, R. H. Mass transfer of water vapour through concrete. Cem. Concr. Res., 15. (1985). pp. 74-82.

Mills, R. H. Gas and water permeability of concrete for reactor buildings. Reports INFO 0188 and INFO 0188-2 for the Atomic Energy Control Board, Ottawa. (1987).

MOPU. Relación entre la profundidad de carbonatación y distintas características fisicomecánicas del hormigón. MOPU, COAAT, Murcia. (1985). 8 pp.

Monteiro, P. J. M. y Mehta, P. K. Interaction Between Carbonate Rock and Cement Paste. Cem. Concr. Res., Vol. 16. (1986). pp. 127-134. Moragues, A.; Macías, A. y Andrade, C. Equilibrium of the Chemical Composition of the Concrete Pore Solution. Part I: Comparative Study of Synthetic and Extracted Solutions. Cem. Concr. Res., Vol. 17. (1987). pp. 173-182.

Moragues, A.; Macías, A.; Andrade, C. y Losada, J. Equilibria of the Chemical Composition of the Pore Concrete. Part II: Calculation of the Equilibria Constants of the Synthetic Solutions. Cem. Concr. Res., Vol. 18. (1988). pp. 342-350.

Moragues, A.; Goñi, S. y Andrade, C. **Chemical Characterization of synthetic concrete pore solutions.** Ceramic Transactions, 16. (1991). pp. 57-65.

Muan, A. y Osborn, E. F. **Phase equilibria among oxides in steelmaking.** Addison-Wesley, Reading, MA, U.S.A. (1965). 236 pp.

Muñoz-Martialay, R. **Permeabilidad al aire del hormigón.** Monografía nº 332, Instituto E. Torroja, Madrid. (Diciembre, 1975).

Muñoz-Martialay, R. Concrete Air Permeability Age effects on Concrete. Editor: J. M. Scanlon. ACI SP 100-21: Concrete Durability. (1987). pp. 335-350.

Nagano, H. y Naito, T. **Diagnosing method for chloride** contaminated concrete structures. Int. Conf. on Concrete in the Marine Environment, The Concrete Society, Londres. (1986). pp. 211-222.

Nagataki, S.; Ohga, H. y Kim, E. Effect of curing conditions on carbonation and corrosion in fly ash concrete. Proc. ACI SP-91, Vol. 1, Madrid. (1986a). pp. 521-540.

Nagataki, S.; Ujike, I. y Konishi, N. Influence of moisture content on air permeability of concrete. Review of 40 Meeting of Cement Association of Japan, Tokio. (1986b). pp. 158-161.

Neville, A. M. Properties of concrete. Pitman Publishing. (1977).

Nilsson, L-O. Hygroscopic moisture in concrete-drying, measurements & related material properties. Report TVBM -1003, Lund, Suecia. (1980). 162 pp. Nischer, P. Effect of environment and concrete quality on carbonation. Betonwerk + Fertigteil + Tech., Nº 11. (1984). pp. 752-757.

Nischer, P. The quality of the concrete texture. Betonwerk + Fertigteil + tech., Nº 6. (1986), pp. 363-368.

Nixon, P.J.; Page, C. L.; Canham, I. y Bollinghaus, R. The effect of a Pfa, with a high total allkali content on pore solution and alkali-silica reaction. Mag. of Concr. Res., Vol. 38, Nº 134. (1986). pp. 30-35.

Nixon, P. J.; Page, C. L.; Canham, I. y Bollinghaus, R. Influence of sodium chloride on alkali-silica reaction. Advances in cement Research, Vol. 1, Nº 2. (Abril, 1988).

Nyame, B. K. Permeability and pore structure of hardened cement paste and mortar. Tesis Doctoral. Universidad de Londres. (Septiembre, 1979). 207 pp.

Nyame, B. K. Permeability of normal and lightweight mortars. Mag. Concr. Res. Vol. 37, Nº 130. (1985). pp 44-48.

Nyame, B.K. y Illston, E. Relationships between permeability and pore structure of hardened cement paste. Mag. Concr. Res., Vol. 33, Nº 116. (Septiembre, 1981). pp. 139-146.

Odler, I. y Köster, H. Investigation on the structure of fully hydrated portland cement and tricalcium silicate pastes. III. Specific surface area and permeability. Cement and Concrete Research, Vol. 21. (1991). pp. 975-982.

Ohama, Y.; Demura, K.; Satoh, K. y Ichikawa, M. Detection of chloride ions in hardened mortars by ultraviolet radiation. The 34th Japan Congress on Materials Research. (1991). pp. 189-192.

Ollivier, J. P. y Massat, M. Permeability and microstructure of concrete: a review of modelling. Cem. Concr. Res., Vol. 22. (1992). pp. 503-514.

Ost, B. y Monfore, G. E. Penetration of chloride into concrete. Materials Perfomance, Vol. 13, Nº 5. (Junio, 1974). pp. 21-24.

Page, C. L.; Short, N. R. y Tarras, A. El. **Diffusion of** chloride ions in hardened cement pastes. Cem. Concr. Res., Vol. 11, Nº 3. (1981). pp. 395-406.

Page, C. L. y Vennesland, O. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes. Materials and Structures, Vol. 16, Nº 91. (1983). pp. 19-25.

Page, C. D.; Short, W. R. y Holden, W. R. The influence of different cements on chloride-induced corrosion of reinforcing steel. Cem. Concr. Res., Vol. 16, Nº 1. (1986). pp. 79-86.

Page, C. L. y Lambert, P. Kinetics of oxygen diffusion in hardened cement pastes. J. Mater. Sci., 22. (1987). pp. 942-946.

Page, C. L.; Lambert, P. y Vassie, P. R. W. Investigations of reinforcement corrosion, 1: The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete. Materials & Structures, 24. (1991a). pp. 243-252.

Page, C. L.; Lambert, P. y Vassie, P. R. W. Investigations of reinforcement corrosion, 2: Electrochemical monitoring of steel in chloride-contaminated concrete. Materials & Structures, 24. (1991b). pp. 351-358.

Paillère, A.M.; Ben Bassat, M.; Akman, S. Guide for use of admixtures in Concrete. Mat. & Struct., 25. (1992). pp. 49-56.

Papadakis, V. G.; Vayenas, C. G. y Fardis, M. N. A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. AIChE Journal, Vol. 35, Nº 10. (1989). pp. 1639-1648.

Papadakis, V. G.; Vayenas, C. G. y Fardis, M. N. Fundamental concrete carbonation model and application to durability of reinforced concrete. En "Durability on building materials." Brighton. (1990). pp. 27-38.

Parrott, L. J.; Hansen, W. y Berger, R. L. Effect first drying upon the pore structure of hidrated alite pastes. Cem. Concr. Res., Vol. 10. (1980). p. 647. Parrott, L. J. Effects of drying history upon the exchange of pore water with methanol exchange and upon subsecuent methanol sorption behaviour in hidrated alite paste. Cem. Concr. Res., 11, G 51. (1981).

Parrott, L. J. Thermogravimetric and sorption studies of methanol exchange in an alite paste. Cem. Concr. Res., 13. (1983a). p. 18.

Parrott, L. J. Novel methods of processing cement gel to examine and control microstructure and properties. Phil. Trans. R. Soc. Londres, A 310. (1983b). p. 155.

Parrott, L. J. An examination of two methods for studying diffusion Kinetics in hidrated cement. Materials and Structures, 17. (1984a). pp. 98-131.

Parrott, L. J.; Patel, R. G.; Killoh, D. C. y Jennings, H. M. **Effects of age upon diffusion in hydrated alite cement.** J. Amer. Chem. Soc., G 7, 4. (1984b). p. 233.

Parrott, L. J. y Killoh, D. C. Prediction of cement hydration. En "Chemistry and chemically related properties of cement."Recopilado por F. P. Glasser. Proc. Brit. Ceram. Soc., 35. (Septiembre, 1985). p. 41.

Parrott, L. J. Measurement and modelling of porosity in drying cement paste. Materials Research Society Symposium Proc., Vol. 85. (1987). pp. 91-104.

Parrott, L. J. Moisture profiles in drying concrete. Advances in Cement Research, Vol. 1, Nº 3. (1988). pp. 164-170.

Parrott, L. J. Discussion to... Near Surface Characteristics of concrete: Intrinsic permeability, (Dhir et al, 1989). Mag. of Concr. Res., Vol. 42, Nº 152. (1990a). pp. 187-188.

Parrott, L. J. Unpublished data on relationships between air permeability and relative humidity in cover concrete. (Enero, 1990b).

Parrott, L. J. Factors influencing relative humidity in concrete. Magazine of Concrete Research, Vol. 43, № 154. (1991a). pp. 45-52.

Parrott, L. J. CEN TC 104/WG1/TG1/ Panel 1. Paper N^o 20. (1991b).

Parrott, L. J. Influence of environmental parameters upon permeability. En "Permeability of concrete as a criterion of its permeability: (4.2)." RILEM TC 116. (1992).

Patel, R. G.; Parrott, L. J.; Martin, J. A. y Killoh, D. C. Gradients of microstructure and diffusion properties in cement paste caused by drying. Cem. Concr. Res., Vol. 15. (1985). p. 343.

Paulmann, K. y Rostasy, F. S. **Praxisnahes verfahren zur** beurteilung der dichtigkeit oberflächennaher betonschichten im hinblick auf die dauerhaftigkeit. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, TU Braunschweig. (Octubre, 1990).

Pearson, J. C. y Smith, G. A. Tests of concrete tanks for oil storage. Proceedings, ACI, Vol. 15. (1919). pp. 186-211.

Pearson, D.; Allen, A.; Windsor, C. G.; Alford, N. Mc N. y Double, D. D. An investigation on the nature of the porosity in hardened cement pastes using small angle neutron scattering. J. Mat. Sci., 18. (1983). p. 430.

Pearson, D. y Allew, A. I. A study of ultrafine porosity in hidrated cements using small angle neutron scattering. J. Mater. Sci., Vol. 20, N^o 1. (1985). p. 303.

Pereira, C. J. y Hegedus, L. L. **Diffusion and reaction of chloride ions in porous concrete.** Proc. Int. Symp. on Chem. Reaction Eng. Edimburgo. (1984).

Pettersson, K. Corrosion threshold value and corrosion rate in reinforced concrete. CBI report 2:92, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Estocolmo. (1992).

Philip, J. R. The theory of infiltration: 4, Sorptivity and algebraic infiltration equations. Soil Science, Nº 84. (1957). pp. 257-264.

Pihlajavaara, S. E. On the main features and methods of investigation of drying and related phenomena in concrete. (State Inst. for Techn. research), Ph. D. Thesis, Publ., Nº 100. Helsinki. (1965). Pourbaix, M. Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions. Pergamon Press Ltd, Londres. (1976).

Powers, T.C. A Discussion of Cement Hydration in Relation to Curing of Concrete. Proc. Highw. Res. Bd., 27. (1947). pp. 178-188.

Powers, T. C. The physical structure and engineering properties of concrete. Portland Cement Ass. Res. Dept. Bull., Nº 90, Chicago, U.S.A. (1958a).

Powers, T. C. Structures and physical properties of hardened portland cement pastes. J. Am. Cer. Soc., Vol. 41, Nº 1. (1958b). pp. 1-6.

Powers, T. C. Physical properties of cement paste. Proc. Symp. Chem. Cement, 2, Washington, U.S.A. (1960). pp. 577-613.

Powers, T. C. y Brownyard, T. L. Studies of the Physical Properties of Hardened Porland Cement Paste. Porland Cement Ass. Res. Dept. Bull., Nº 22, Chicago, U.S.A. (1948).

Powers, T. C.; Copeland, L. E.; Hayes, J. C. y Mann, H. M. Permeability of portland cement paste. ACI Journal, Proceedings, Vol. 51, Nº 3. (Noviembre, 1954). pp. 285-298.

Powers, T. C.; Copeland, L. E. y Mann H. M. **Capillary** continuity or discontinuity in cement pastes . P.C.A Res. Dev. Lab. Bulletin, Nº 110. (1959). pp. 1-2.

Preece, C. M.; Arup, H. y Frölund, T. Electrochemical behaviour of steel in dense silica-cement mortar. ACI publication, II, Nº 79. (1983). pp. 785-796.

Raharinaivo, P.; Brevet, G.; Grimaldi, G.; Pannier, G. Relationships between concrete deterioration and reinforcedsteel corrosion. Durability of Building Materials, 4. (1986). pp. 97-112.

Raharinaivo, A. y Genin, J. M. Bulletin de Liaison des L.C.P.C, № 144. (1986). pp. 59-64.

Rahman, A. A. Characterisation of the porosity of hydrated cement pastes. En "Chemistry and chemically related properties of cement." Recopilado por F. P. Glasser, Proc. Brit. Ceram. Soc., Vol. 35. (Septiembre, 1985). p. 249.

Rechberger, P. Electrochemical determination of chloride diffusion coefficients. Zement-Kalk-Gips, Vol. 11, Nº 38. (1985). pp. 679-684.

Rechenberg, W. y Sprung, S. Composition of the Solution in the Hydration of Cement. Cem. Concr. Res., Vol. 13. (1983). pp. 119-126.

Regourd, M. Physico-chemical studies of cement pastes, mortars and concretes exposed to sea water. Performance of concrete in marine environment, ACI SP-65, Detroit. (1980).

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M. y Sherwood, T. K. **The Properties of Gases and Liquids.** 3^a ed. McGraw-Hill, Nueva York. (1977).

Reinhardt, H. W. y Mijnsbergen, J. P. G. In-situ measurement of permeability of concrete cover by overpresure. En "The Life of Structures. Physical Testing." Butterworths, Londres (1989). pp. 243-254.

Rijnen, C. **Carbonatatie en vocht.** Afstudeeronderwerp, TH Eindhoven. (1985).

RILEM Technical Committee 14-CPC. Recommendation Nº 11.2. "Absorption of water by Capillarity". Materials and Structures, Vol. 7, Nº 40. (1974). pp. 295-297.

RILEM 12-CRC Committee. Corrosion of reinforcement and prestressing tendons. A state of the art report. Mat. and Constr., Vol. 9, N $^{\circ}$ 51. (1976). p. 187.

RILEM Tentative Recommendations. Concrete test methods: CPC-13.2 Test for permeability of porous concrete. (1979).

RILEM. Admixtures for Concrete: Improvement of properties. Ed. E. Vázquez. Chapman and Hall, Londres. (1990).

Roberts, M. Carbonation of concrete made with dense natural aggregates. BRE Report IP 6/81, Watford. (1981).

Robson, R. A. Mobility of water in porous media of high surface area. En "Transfer of water in porous media". RILEM Symposium, Paris. (1964).

Rootare, H. M. A review of mercury porosimetry. Advance Experimental Techniques in Powder metallurgy, 225, Plenum Press (1970).

Rostasy, F. S. y Bunte, D. Assessment of durability of concrete surfaces exposed to weather - measurement techniques and criteria. Proc. Durability of non-metallic inorganic building materials, Karlsruhe. (Octubre, 1988). pp. 101-114.

Rostasy, F. S. y Bunte, D. Evaluation of on-site conditions and durability of concrete panels exposed to weather. Proc. IABSE Symposium on Durability of Structures, Lisboa. (Septiembre, 1989). pp. 145-149.

Roy, D. M. Mechanisms of cement paste degradation due to chemical and physical factors. Proc. 8th Int. Congress on the Chemistry of Cements, Rio de Janeiro. (1986).

Roy, D. M. Relationships Between Permeability, Porosity, Diffusion and Microstructure of Cement Pastes, Mortar and Concrete at Different Temperatures. Recopilado por L. R. Roberts y J. P. Skalny. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 137. (1988). pp. 179-190.

Roy, D. M.; Kumar, A. y Rhodes, J. P. Diffusion of Chloride and Cesium ions in portland cement pastes and mortars containing blast furnace slag and fly ash. 2nd Intl. Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-91, Madrid. (1986). pp. 1423-1444.

Roy, D. M. y Gouda, G. R. Porosity-Strength Relation in Cementitious Materials with Very High Strength. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 56, Nº 10. (1973). pp. 549-550.

Sadegzadeh, M. y Kettle, R. Indirect and non-destructive methods for assessing abrasion resistance of concrete. Magazine of Concrete Research, Vol. 38, Nº 137. (1986). pp. 183-190. Sáinz de Cueto, F. J. **Calidad del acero. Reglamentación y** homologación. En el "Curso sobre aceros para la obra pública y la construcción." Gabinete de Formación y Documentación. CEDEX-MOPU, Madrid. (1988).

Sakata, K. A study on moisture diffusion in drying and drying shrinkage of concrete. Cem. & Concr. Res., Vol. 13. (1983). pp. 216-224.

Samarin, A.; Mann, R. L. y Ashby, J. B. The use of fly ash in concrete - Australian experience. ACI-79, Fly ash, Silica Fume and Other Mineral By-products in Concrete, Vol. 1, Detroit. (1983).

Scrivener, K. L.; Baldie, K. D.; Halse, Y. y Pratt, P. L. Characterization of microstructure as a systematic approach to high strength cements. Very High Strength Cement Based Materials, Mater. Res. Soc., Symp. Proc., 42. (1985). p. 31.

Scrivener, K. L. y Pratt, P. L. A preliminary Study of the Microstructure of the Cements/Sand Bond in Mortars. En el VIII Int. Congr. de Química del Cemento, Vol. III, Finep, Río de Janeiro, Brasil. (1986). pp. 466-471.

Scrivener, K. L. y Pratt, P. L. The Characterization and Quantification of Cement and Concrete Microstructures en "Pore structure and materials properties, Vol. I." Chapman & Hall, Londres. (1987). pp. 61-68.

Scrivener, K. L. y Bentur, A. Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes. Adv. Cem. Res., Vol. 1, Nº 4. (1988). pp. 230-237.

Scrivener, K. L. y Gartner, E. M. Microstructural gradients in cement paste around aggregate in particles. En "Bonding in cementitious composites." Recopilado por S. Mindess y S. P. Shah. Materials Research Society, Pittsburgh, U.S.A. (1988). pp. 77-86.

Scrivener, K. L. The microstructure of concrete. En "Materials science of concrete: I." Recopilado por J. Skalny, The American Ceramic Society. (1989). pp. 127-162.

Scheidegger, A. E. The physics of flow through porous media. 3ªed. University of Toronto Press. (1974). 138 pp. Schiessl, P.; Rauen, R. y Martin, H. Betonwerk Fertigteil, Vol. 2. (1975). pp. 588-590.

Schiessl, P. Zur frage der zulässigen rißbreite und der erforderlichen betondeckung im stahlbetonbau unter besonderer berücksichtigung der karbonatisierung des betons. DAfStb Nº 225. (1976). pp. 39-49.

Schiessl, P. Diffusionsmodell zur rechnerischen Erfassung der Chloridionendiffusion in Beton. IBS Munich, Bolletin Nº 238. (1983). 30 pp.

Schiessl, P. Corrosion of steel in concrete. RILEM. Chapman & Hall. (1988). 102 pp.

Scholz, E. y Wierig, H. Carbonation of fly ash concrete. Proc. RILEM Seminar, Hannover. (1984). pp. 258-265.

Schönlin, K. y Hilsdorf, H. K. **Evaluation of the** effectiveness of curing of concrete structures. ACI SP-100, Vol. 1. (1987). pp. 207-226.

Schölin, K. y Hilsdorf, H.K. **Permeability as a measure of potential durability of concrete.** ACI SP-108-6. (1988). pp. 99-115.

Schubert, P. y Berg, W. Coal fly-ash to DIN. Betonwerk + Fertigteil + Tec. (1979). pp. 692-696.

Schiewite, H. E. y Ludwig, U. Über die Bestimmung der offenen Porosität im Zementstein. Tonind. Zeitung, 90. (1966). p. 562.

Sellevold, E. I. y Bager, D. H. Low temperature calorimetry as a pore structure probe. Proc. 7th Int. Cong. Chem. Cem., Paris, IV, VI. (1980). p. 394.

Senbetta, E. Development of a laboratory technique to quantify curing quality. Purdue University Report, Project C-36-65G. (Agosto, 1981). p. 166.

Senbetta, E. y Scholer, C. F. A new approach for testing concrete curing efficiency. ACI Journal. (Enero-Febrero, 1984). pp. 82-86.

Sereda, G. Carbonation of hydrated portland cement. A.S.T.M. Special Public. Nº 205. (1958). pp. 17-36.

Sereda, P. I.; Feldman, R. F. y Ramachandran, V. S. **Structure** formation and development in hardened cement pastes. Proc. 7th Int. Cong. Chem. Cem., Paris, I, VI. (1980). pp. 1-3.

Shebl, F.A.; Helmy, F.M. y Ludwig, U. Cem. Concr. Res., Vol. 15. (1985). p. 747.

Sheppard, L.M. Cement Renovations Improve Concrete Durability. Ceramic Bulletin, Vol. 70, Nº 3. (1991). pp. 370-393.

Shi, D. y Winslow, D. N. Contact angle and damage during mercury intrusion into cement paste. Cem. Concr. Res., Vol. 15. (1985). p. 645.

Shigeru, N.; Takagi, T.; Goto, S. y Daimon, M. Diffusion of ions through hardened paste of various cements. 37th General Meetting of Cement Association of Japon, Tokio. (Mayo, 1983).

Shilstone, J.M. The Water-Cement Ratio-Which one and where Do we Go? Concrete International. (Septiembre, 1991). p. 64.

Sholz, E. y Wiering H. Carbonation of fly ash concrete. RILEM Seminar, Hannover (1984). pp. 258-265.

Skalny, J. P. y Mindess, S. Physico-chemical phenomenon at the Paste-aggregate interface. En "Reactivity of Solids." Recopilado por P. Barret y L. C. Dufour, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. (1985).

Skjolsvold, O. Carbonation depths of concrete with and without condensed silica fume. ACI SP-91, Madrid. (1986). pp. 1031-1048.

Slater, J.E. Corrosion of metals in association with concrete. ASTM-STP 818, Philadelphia, U.S.A. (1983). p. 8.

Smith, A. Tightness tester aids quality control investigations. Concr. Constr., Vol. 35, Nº 9. (1990). pp. 794-796.

Smolczyk, H. Discussion of principal paper on carbonation of concrete by Hamada. 5th Int. Conf. on Chem. of Cement, Vol. 3, Tokyo. (1968). pp. 369-384.

Smolczyk, H. Physical an chemical phenomena of carbonation. RILEM Symp. on Carbonation of Concrete. (1976). p. 10.

Smolczyk, H. G. State of knowledge on chloride diffusion in concrete. Betonwerk + Fertigteil + Technik, HEFT 12. (1984). pp. 837-843.

Soroka, I. Portland cement paste and concrete. The Macmillan Press, Londres. (1975). 338 pp.

Soroka, I; Jaegermann, C.H. y Bentur, A. Short-Term Steam-Curing and Concrete Later-Age Strength. Mater. Struct., Vol. 11, Nº 62. (1978). pp. 93-96.

Southampton Electrochemistry Group. Instrumental Methods in Electrochemistry. Ellis Horwood Series in Physical Chemistry Ed. (1990).

Stanley, C. C. Highlights in the history of Concrete. Cement and Concrete Association. (1979). p. 44.

Stern, M. y Geary, A. L. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. Journal of Electrochemical Society, Vol. 104, Nº 1. (1957). pp. 56-63.

Tang, L. y Nilsson, L-O. Chloridebinding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. Presentado a Cement and Concrete Research para su publicación. (1991).

Tang, L. y Nilsson, L-O. Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electric field. Presentado en la ACI Convention, Boston, (Marzo, 1991) y publicado en ACI Materials J., (Enero - Febrero, 1992).

Taylor, H.F.W. Cement Chemistry. Academic Press, San Diego, U.S.A. (1990).

Taylor, H.F.W. Proposed Structure for C-S-H gel. J. Am. Ceramic. Soc., Vol. 69, Nº 6. (1986). pp. 464-467. Taylor, H. W. Bound Water in Cement Pastes and its significance for Pore Solution Compositions. Microstructural Development During Hydratation of Cement. Ed. J. L. Smuble and P. W. Brown, Vol. 85. (1987). pp. 47-54.

Theophilus, J.P. The significance of carbonation tests and chloride level determination in assessing the durability of reinforced concrete. 3ª Int. Conf. on the Durability of Building Mat. and Components, Vol. 3, Espoo, Finlandia. (Agosto, 1984). pp. 209-238.

Thomas, M. D. A.; Matthews, J. D. y Haynes, C. A. Chloride Diffusion and reinforcement corrosion in marine exposed concretes containing pulverized-fuel ash. En "Corrosion of reinforcement in concrete." SCI. (1990).

Thomas, M. D. A. Marine Performance of PFA concrete. Magazine of Concrete Research, Vol. 43, N^o 156. (1991). pp. 171-185.

Thomas, M. D. A. y Matthews, J. D. The permeability of fly ash concrete. Materials and Structures, 25. (1992). pp. 388-396.

Thompson, A. H.; Hatz, A. J. y Krohn, C. E. The microgeometry and transport properties of sedimentary rock. Advances in Physics, Vol. 36, N^Q 5. (1987). pp. 625-694.

Torrent, R. J. y Jornet, A. The quality of covercrete of lowmedium- and high-strength concretes. CANMET/ACI Conf. Durability of Concrete, Montreal. (Agosto, 1991). pp. 4-9.

Traetteberg, A. Frost action in mortar of blended cement with silica dust. ASTM STP 691, American Society for Testing and Materials. (1980). pp. 536-548.

Tritthart, J. Chlorideinduzierte Betonstahlkorrosion. Bundesministerium für Wirtschaftliche Angelegenheiten Strassenforschung, Heft 346, Viena. (1988).

Tritthart, J. VTI rapport 352A. (1990). pp. 131-141.

Tsukayama, R. et al. Longterm neutralization of concrete with fly ash & Corrosion of reinforcement. 7th. Int. Congr. on Chem. of Cement, Vol. 3. (1980). pp. 30-35. Tuutti, K. Corrosion of steel in concrete. Tesis Doctoral, Swedish Cement and Concrete Research Institute (CBI), Nº 4.82, Estocolmo. (1982). pp. 263-278. 469 pp.

Tuutti, K. Analysis of pore solution squeezed out of cement paste and mortar. Internationales Kolloquim "Chlorid Korrosion", Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut des Vereins der Österreichischen Zementfabrikanten, Heft 36, Viena. (1983).

Uchikawa, H. Effect of blending components on hydration and structure formation. 8th International Congress on the Chemistry of Cements, Vol. 1, Rio de Janeiro. (Septiembre, 1986). pp. 250-282.

Uchikawa, H. Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoints of composition and structure. En "Advances in cement manufacture and use." Recopilado por Gartner. (1988). pp. 270-294.

Uchikawa, H.; Uchida, S. y Hanehara, S. Determination of total pore size distribution in concrete by means of X-ray CT scanner, optical microscopy, mercury intrusion porosimetry and nitrogen gas adsorption-desorption method. CAJ Review, Nº 48. (1988). pp. 166-169.

Uji, K.; Matsuoka, Y. y Maruya, T. Formulation of an equation for surface chloride content of concrete due to permeation of chloride. 3rd Int. Symp. on Corrosion of Reinforcement in concrete, Recopilado por C. L. Page, SCI & Elsevier Applied Sci., Londres. (1990).

Ujike, I. y Nagataki, S. A study on the quantitative evaluation of air permeability of concrete. Proc. Japanese Society Civil Engineers, Vol. 9, Nº 396. (1988). pp. 79-87.

UNESCO. Carte de la répartition mondiale des régions arides. Not. tech., MAB 7, Paris. (1979).

UNI 7928: Determinazione della permeabilità dello ione cloruro. (1988).

Uría, Ll. **El gobierno no piensa ampliar las ayudas especiales para las viviendas con aluminosis.** Periódico: EL País, martes, 13 de agosto de 1991. Ushiyama, H. y Goto, S. **Diffusion of various ions in hardened portland cement paste.** 6th Intl. Congr. Chem., Moscu, Vol. II-1. (1974). pp. 331-337.

Valenta, O. International Symposium on the Durability of Concrete. Preliminary report, RILEM, Praga. (1961). pp. 53-87.

Valenta, O. Durability of concrete. En "2º RILEM Symposium." Materials and Structures, Vol. 3, Nº 17, Praga. (1970). pp. 333-345.

Venuat, M. y Alexandre, J. Publicación del C.E.R.I.L.H., № 195. (1969). 30 pp.

Verbeck, G. Carbonation of hydrated portland cement. A.S.T.M. Special Public., Nº 205. (1958). pp. 17-36.

Verbeck, G. **Pore Structure. En "ASTM STP 169B."** American Society for Testing and Materials, Filadelfia. (1978).

Verbeck, G. J. y Helmuth, R. H. Structure and physical properties of cement paste. Proc. of the V Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Session III-1, Tokyo. (1968). pp. 1-37.

Vesikari, E. Prediction of service life of concrete structures and reinforcement corrosion. Tech. Res. Centre Finland Prelim Report. (1985). 25 pp.

Vicat, L. J. A practical and scientific treatise on calcareous mortars and cements, artificial and natural. Traducido por J. J. Smith, American Concrete Institute SP-52. (1976). pp. 334.

Vuorinen, J. Applications of diffusion theory to permeability tests on concrete, part I: depth of water penetration into concrete and coefficient of permeability. Magazine of concrete research, Vol. 37, Nº 132. (Septiembre, 1985).

Wakeley, L. O. y Roy, D. M. A Method for Testing the Permeability between Grout and Rock. Cement and Concrete Research, Vol. 12. (1982). pp. 533-534.

Walsh, P. Fly ash & Durability in the Australian Concrete Code. ACI SP-91, Madrid. (1986). pp. 681-692. Watson, A. J. Oil Permeability of Hardened Cement Pastes and Concrete. Magazine of Concrete Research, Vol. 33, № 115. (Junio, 1985). pp. 85-95.

Weber, H. Calculating progress of carbonation and life expectancy of RC Components. Betonwerk + Ferting + Technik, Vol. 8. (1983). pp. 508-514.

Weigler, H. Curing of concrete: importance and requirements. Betonwerk + Fertigteil + Technick, Vol. 11. (1983). pp. 679-684.

Whiting, D. Rapid Determination of the Chloride Permeability of Concrete. Report Nº FHWA/RD-81/119, NTIS DB, Nº 82140724. (Agosto, 1981a).

Whiting, D. American Concrete Institute SP-82-25. (1981b), pp. 501-524.

Whiting, D. Public Roads, Vol. 45. (1981c). pp. 101-112.

Wierig, H. Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure. RILEM Seminar, Hannover. (1984). pp. 239-249.

Wilke, C. R. y Chang, P. AIChE. J., 1. (1955). pp. 264.

Winslow, D. y Liu, D. The pore structure of paste in concrete. Cement and Concrete Research, Vol. 20. (1990). pp. 227-235.

Wong Po-zen; Koplik, J. y Tomanic, J. P. Phys. Rev., Bolletin Nº 30. (1984). p. 6606.

Wranglen, G. An introduction to corrosion and protection of metals. Chapman and Hall, Londres-Nueva York. (1985). p. 1.

Yoda, A. Neutralization of PBFS Cement concrete exposed to 20 years and effect of finish. Cem. Assoc. Japan Review. (1982). pp. 122-124.

Yonezuwa, T.; Ashworth, V. y Procter, R. P. M. Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete. Corrosion Enginnering, Vol. 44, Nº 7. (Julio, 1988). Yu, S. W. y Page, C. L. Diffusion in Cementitious materials, 1: Comparative study of Chloride and Oxygen diffusion in hydrated Cement Pastes. Cem. Concr. Res., Vol. 21. (1991). pp. 581-588.