



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TRANSPORTE DE CLORUROS Y CORROSIÓN DE ARMADURAS
EN HORMIGONES EXPUESTOS A UNA ATMÓSFERA MARINA
MEDITERRÁNEA. ESTUDIOS DE LABORATORIO E IN SITU

María Pilar López García



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

TRANSPORTE DE CLORUROS Y CORROSIÓN DE ARMADURAS
EN HORMIGONES EXPUESTOS A UNA ATMÓSFERA MARINA
MEDITERRÁNEA. ESTUDIOS DE LABORATORIO E IN SITU.

MARÍA PILAR LÓPEZ GARCÍA

Tesis presentada para aspirar al grado de
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES, ESTRUCTURAS Y
TERRENO: CONSTRUCCIÓN SOSTENIBLE.

Dirigida por:

DR MIGUEL ÁNGEL CLIMENT LLORCA

Profesor Catedrático

DR ISIDRO SÁNCHEZ MARTÍN

Profesor Contratado Doctor

DR. CARLOS ANTÓN GIL

Doctor Consultor

La presente Tesis Doctoral se ha desarrollado en el marco de la ayuda para Formación de Personal Investigador BES-2011-046401 asociada al Proyecto BIA2010-20548 (Ministerio de Economía y Competitividad).



Agradecimientos

La realización de esta tesis doctoral ha sido el resultado de una combinación de esfuerzo, ganas de aprender y capacidad de no rendirse ante las dificultades que se han presentado. No podría haber conseguido mi meta sin ayuda de mucha gente, que aún sin saberlo en ocasiones, me han ayudado durante este tiempo y a quienes quiero agradecerlo. En primer lugar, mis directores de tesis, a ellos quiero agradecerles su esfuerzo y dedicación durante estos años, sus respuestas a mis e-mails los fines de semana, las horas conjuntas en el laboratorio, y su paciencia para conmigo en los momentos más críticos. Por encima de todo esto, gracias por confiar en mí. A Jaime, a él le agradezco el haberme dado la oportunidad de trabajar con él y con su grupo de trabajo. Ha sido un placer.

Mi más sincera gratitud hacia el personal de laboratorio, a mis compañeros de despacho y de despachos más lejanos, a todos aquellos que en algún momento, como he dicho, incluso sin saberlo, estuvieron cerca para darme ánimos en los momentos bajos.

Sin duda alguna, no podría haber concluido este trabajo sin el apoyo de mi familia, y muy en especial, de mi marido y mi hija. A ellos va dedicado todo mi esfuerzo. Gracias Xavi por tu infinita paciencia, por soportar mi mal humor tras días de trabajo interminable, por tu compañía los fines de semana en la biblioteca, y sobre todo, por haber confiado en mí desde el principio y haberme apoyado incondicionalmente. A Martina....a ella se lo debo todo. Gracias por recibirme siempre con un abrazo y una sonrisa después de tardes en casa de los abuelos y fines de semana con papá. Has sido mi mejor remedio en los momentos más duros.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A Xavi y Martina

Resumen

El problema de la corrosión de las armaduras, especialmente en estructuras ubicadas en ambiente marino, viene siendo estudiado desde hace décadas, dadas las implicaciones que comporta. Este trabajo, pretende aportar información a este respecto desde tres puntos de vista. En primer lugar, mediante un estudio del comportamiento frente a la corrosión de un cemento comercial con adiciones. Por otro lado, a partir del estudio de la viabilidad del empleo de una técnica no destructiva, diferente a las tradicionales, para la detección temprana de fisuras originadas por la corrosión de armaduras. Por último, se ha llevado a cabo una campaña de toma de datos de una estructura portuaria que permite realizar un análisis, a 13, 20 y 30 años, de la evolución del hormigón empleado para su construcción. Los datos recopilados de estas tres campañas se han empleado para realizar una estimación de la vida en servicio de dicha estructura a partir de un modelo probabilístico de cálculo de vida útil.

La Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08) pone de manifiesto la necesidad de contribuir a la sostenibilidad. Una manera de hacerlo, desde el punto de vista de la construcción, es mediante el empleo de cementos con adiciones. La producción de una tonelada de cemento genera de entre 600 y 700 kilos de CO₂. Los cementos con adiciones, poseen menos cantidad de clínker, contribuyendo así a reducir las emisiones de dióxido de carbono. En este trabajo, los cementos empleados contienen adición de cenizas volantes, las cuales son un residuo pulverulento de las centrales de combustión de carbón. En este sentido, se ha estudiado la viabilidad del empleo de un cemento con alto porcentaje de sustitución de clínker por ceniza volante en una zona ubicada en ambiente marino. El problema particular de las estructuras de hormigón armado expuestas al ambiente marino es la corrosión de las armaduras producida por la llegada de los cloruros provenientes del agua de mar hasta las barras de acero. Las características que los cementos con cenizas volantes confieren al hormigón ha venido estudiándose durante años, sin embargo, algunos aspectos relacionados con su exposición marina están menos explorados. El parámetro por excelencia, empleado para el estudio del transporte de dichos iones, es el coeficiente de difusión. El uso de este coeficiente al hablar del transporte en ambiente marino implica suponer que la difusión es el mecanismo predominante de entre todos los que se pueden dar. La mayor parte de los trabajos dedicados a la realización de ensayos para la obtención del coeficiente de difusión, parten de un curado mínimo de 28 días para el material estudiado. Sin embargo, es muy común que las estructuras ubicadas en ambiente marino se hormigonan in situ, entrando en contacto con el agente agresivo desde el inicio, sin poder disponer de un curado previo. Además, la mayoría de estudios emplean dicha adición pero sin superar el 30% de sustitución del clínker por ceniza volante. En este estudio, se han empleado dos cementos comerciales con dos grados de sustitución de clínker por cenizas volantes, CEM II (25%) y VEM IV(45%). Se ha estudiado su comportamiento en difusión desde edades tempranas a partir de ensayos de migración forzada, así como los posibles cambios microestructurales que tienen lugar desde el fraguado hasta los 75 días de edad. En vista del buen comportamiento en difusión del cemento tipo IV a partir de los 75 días, y del refinamiento de la microestructura que supone el uso de esta adición, se han complementado estos resultados con un estudio del transporte de cloruros del cemento con mayor contenido en ceniza volante (CEM IV) frente a uno portland ordinario (CEM I) pero tras un curado de 90 días. En este caso, el transporte por difusión se dio en combinación con el transporte por capilaridad. Los resultados muestran que, respetando este tiempo de curado, la difusividad del cemento tipo IV es menor que la del cemento tipo I, sin embargo el avance de cloruros por capilaridad es más rápido en el cemento tipo IV. Por último, se ha realizado un estudio comparativo del comportamiento en corrosión de dos hormigones, uno elaborado con cemento tipo IV y otro con cemento tipo I y poniendo el material en

Resumen

contacto con el agresivo a muy temprana edad (7 días de curado). Se ha observado que el cemento con adiciones presenta valores de intensidad de corrosión iguales o ligeramente menores que el portland ordinario incluso a edades iniciales. En todos los casos, la contaminación por cloruros se hizo sumergiendo las probetas parcialmente en una disolución de NaCl al 3% simulando el contacto con agua de mar. Los resultados revelan la viabilidad del empleo de un cemento con alto contenido de ceniza volantes para estructuras en ambiente marino, desde edades tempranas.

Dada la importancia de la corrosión de las armaduras que presentan las estructuras ubicadas en ambiente marino, se ha planteado la posibilidad del empleo de ultrasonidos como técnica no destructiva capaz de detectar la microfisuración inicial debida a la corrosión de las armaduras. Para poder detectar fisuras de dimensiones tan pequeñas, en lugar de llevar a cabo un análisis de la Velocidad del Pulso Ultrasónico, se ha realizado un estudio de la evolución de los fenómenos de segundo orden frente a la corrosión. La relación entre los subarmónicos parece ser un buen indicativo de la aparición de fisuras por corrosión.

Por último, se ha llevado a cabo una campaña de toma de muestras en el muelle 17 del Puerto de Alicante (año 2014), complementando así las dos campañas previas realizadas en los años 1997 y 2004. Los resultados indican que existe una relación entre la cantidad de cloruros que han penetrado en el hormigón y la orientación de las distintas partes de la estructura. En concreto, existe una relación entre la cantidad de cloruros y los vientos predominantes, así como el oleaje más significativo de la zona. El coeficiente de difusión por el contrario, no parece presentar una relación clara con la orientación. El valor de vida útil estimado a partir del modelo probabilístico empleado en este trabajo está comprendido entre 5 y 13 años.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Abstract

Reinforcement corrosion of marine structures has been studied during decades, due to its consequences. In this study, new data about corrosion reinforcement damage in marine environments is provided. On the one hand, a commercial cement with fly ash addition is employed in order to study its corrosion behaviour when exposed to chlorides. On the other hand, the viability of using a nondestructive ultrasonic technique in order to detect early cracking damage due to corrosion is discussed. Finally, a data collecting campaign has been carried out in a marine structure in order to complement information from two previous campaigns. Thus, it has been possible to analyse the development within time of the concrete used for the marine structure. Besides, data collected have been used to estimate this marine structure service life by using a probabilistic model.

The Spanish concrete standard (EHE-08) states the need to contribute to sustainability. Producing a tonne of cement implies the generation of 600-700 kilos of CO₂. The use of blended cement would contribute to sustainability by reducing CO₂ emissions since they are a mixed of Ordinary Portland Cement (OPC) with mineral additions. Regarding to that, the viability of using a blended cement with high percentage of fly ash addition (coal combustion residuals) in a marine environment structure has been carried out. The main problem of reinforced concrete structures exposed to marine environment is the corrosion phenomena of the reinforcement due to the arrival of chlorides coming from sea water. The properties that fly ash addition confer to concrete have been reported during last decades. However, some issues related to marine exposure are less analysed. The main parameter employed for concrete chloride transport is the diffusion coefficient. Using this coefficient implies to assume that diffusion is the predominant transport mechanism that makes chlorides penetrate into concrete. Most of the previous works aimed to obtain the diffusion coefficient, report a minimum curing time of 28 days. However, it is widely common that marine structures are built in situ and so they are in contact with the aggressive agent from the beginning. Besides, in many cases, fly ash is used with a maximum substitution percentage of 30%. In the present research, two commercial cements are used, each of them with a different percentage of fly ash: CEM II (25%) and CEM IV (45%). The diffusion performance of these two cements has been studied by using forced migration tests. Likely microstructure changes within time have been analysed too. In view of the acceptable behaviour of cement IV, reached an age of 75 days, and considering the pore structure refinement that fly ash addition provides, cement IV was used for the following tests. First of all, a diffusion test was developed between CEM IV and CEM I (Ordinary Portland Cement), after a curing time of 90 days. In this case, results show that capillarity mechanism was developed as diffusion mechanism did. Penetrability of chlorides by diffusion seems lower in CEM IV. However, chlorides transport by capillarity is faster in CEM IV: Finally, a comparison studied was carried out in order to check the corrosion behaviour of concrete made with CEM IV, compared to concrete with no addition, when the material comes into contact with chlorides at an early age (7 days). It was observed that blended cement corrosion rate values were similar, or even slightly lower, than OPC concrete values, even at early ages. In all cases, chloride contamination was performed by partially submerging concrete samples in a 3% NaCl solution. Results verify the viability of using a high volume fly ash concrete for marine structures, even at early ages.

Given the importance of reinforcement corrosion of marine structures, the possibility of using ultrasounds as a non-destructive technique capable of detecting initial micro-cracking of concrete due to steel corrosion. In order to detect micro cracks, Ultrasound Pulse Velocity (UPV) cannot be used. In this case, a research based on the development of second order parameters has been carried out. The relation between subharmonics seems to be an adequate indicator of concrete microcracks due to steel corrosion damage.

Resumen

Finally, a data collecting campaign was developed in dock 17 of Alicante port (year 2014). This campaign complemented the information from two previous studies carried out in 1997 and 2004. Results indicate that there is a relation between the amount of chlorides that have entered into the concrete samples within time, and the structure parts orientation. In concrete, there is a relation between amount of chlorides and prevailing winds and between amount of chlorides and prevailing swell. Those relations were not found for the diffusion coefficient. The estimated service life value ranges from 5 to 13 years



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: LA UTILIZACIÓN DE CENIZAS VOLANTES Y SU INFLUENCIA EN EL TRANSPORTE DE CLORUROS Y LA CORROSIÓN DE ARMADURAS.....PÁGINA 1

CAPÍTULO 2: EL EMPLEO DE ULTRASONIDOS COMO POSIBLE MÉTODO DE DETECCIÓN DEL INICIO DE LA CORROSIÓN....PÁGINA 103

CAPÍTULO 3: SEGUIMIENTO DEL INGRESO DE CLORUROS EN UNA ESTRUCTURA PORTUARIA DEL MEDITERRÁNEO ESPAÑOLPÁGINA 137

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES GENERALES.....PÁGINA 207



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 1

**LA UTILIZACIÓN DE CENIZAS VOLANTES Y SU INFLUENCIA EN EL
TRANSPORTE DE CLORUROS Y LA CORROSIÓN DE ARMADURAS**

ÍNDICE CAPÍTULO 1

1.	Introducción.....	5
1.1.	Las cenizas volantes como adición. Generalidades.....	6
1.2.	Propiedades de morteros y hormigones con cenizas volantes.....	10
1.3.	Microestructura de morteros y hormigones con cenizas volantes.....	15
1.4.	Durabilidad en ambiente marino de morteros y hormigones con cenizas volantes..	19
2.	Objetivos	25
3.	Metodología	29
3.1.	Preparación de probetas.....	29
3.2.	Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM).....	36
3.3.	Espectroscopía de Impedancia (EI).....	38
3.4.	Resistencia a la penetración de cloruros	50
3.4.1.	Ensayos de migración forzada de cloruros por campo eléctrico según UNE 83987:2009	51
3.4.2.	Ensayos de Espectroscopía de Impedancia durante la migración.....	53
3.5.	Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión del acero embebido en hormigón.....	55
3.5.1.	Método de Resistencia de Polarización Lineal (RPL).....	55
3.5.2.	Método de Extrapolación (ME).....	60
3.5.3.	Voltametría Cíclica (VC).....	62
4.	Resultados y Discusión.....	65
4.1.	Microestructura en morteros con cenizas volantes.....	65
4.1.1.	Evolución de la microestructura con el tiempo	65
4.1.1.1.	Estudio por PIM.....	65
4.1.1.2.	Estudio por EI.....	69
4.1.2.	Diferencias en la microestructura según la proporción de ceniza volante.....	72
4.2.	Resistencia a la penetración de cloruros mediante la obtención del Dns.	74
4.2.1.	Estudio del coeficiente de difusión.	74
4.2.1.1.	Método multirrégimen	74
4.2.1.2.	Uso de EI.....	76
4.3.	Avance del frente de penetración de cloruros en probetas de mortero. Monitorización en continuo del potencial.....	79

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

4.4. Corrosión de armaduras en hormigones que contienen cenizas volantes.	89
4.3.1. Evolución de los parámetros de corrosión en hormigón armado con ceniza volante.	89
4.3.1.1. Evaluación de la intensidad de corrosión por el Método de Resistencia de Polarización Lineal	89
4.3.1.2. Evaluación de la intensidad de corrosión por el Método de Extrapolación.	90
5. Conclusiones Capítulo 1.....	93
6. Bibliografía Capítulo 1.....	95



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

1. Introducción

Las cenizas volantes son un residuo pulverulento de las centrales de combustión de carbón. En las últimas décadas se han empleado en la industria de la construcción, bien como adición en el momento de la dosificación del hormigón, bien como componente de cementos comerciales. El objetivo de su empleo en esta industria es doble. Por un lado, con ello se pretende dar salida a un deshecho industrial. Por otro, el uso de cierto porcentaje de cenizas volantes pretende disminuir la cantidad de clínker necesario para la elaboración del hormigón. Con ello, se reducirían las emisiones de dióxido de carbono generadas en la elaboración del cemento. Ahora bien, como todo componente del hormigón, las cenizas volantes deben cumplir una serie de requisitos que garanticen la calidad del producto final. En este sentido se han llevado a cabo en los últimos años diversos estudios dedicados al empleo de cenizas volantes como adición al hormigón con el objetivo de conocer las posibles modificaciones que éstas pueden generar en el comportamiento del hormigón, mortero o pasta de cemento. Este capítulo aborda el estudio de los cambios en la microestructura de morteros de cemento que generan las cenizas volantes, así como el comportamiento frente a la corrosión de armaduras embebidas en hormigón con ceniza volante.

1. 1. Las cenizas volantes como adición. Generalidades

Para poder entender el empleo de las cenizas volantes como adición al cemento o al hormigón, cabe tener presentes una serie de datos significativos. El primero de ellos, es la cantidad de cemento producido tanto en España como a nivel mundial. En el primer caso (Figura 1. 1), se superaron los 50 millones de toneladas en el año 2006. El consumo disminuyó drásticamente en los años posteriores debido a la crisis económica sufrida en España.

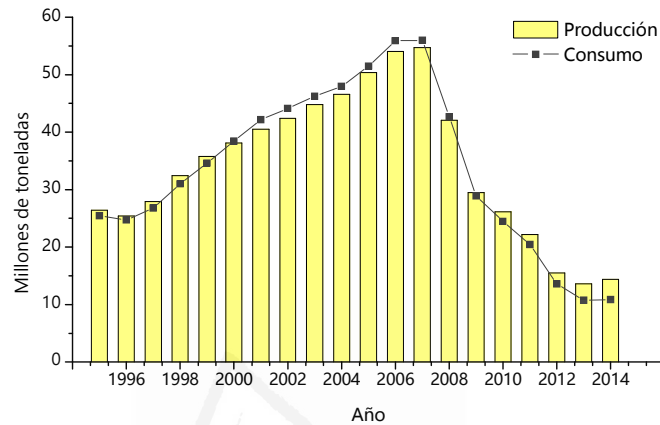


Figura 1. 1: Producción y consumo de cemento en España. Fuente: Instituto Nacional de Estadística

En el segundo caso (Figura 1. 2), Europa y América han sido las zonas donde más se ha dejado notar la crisis económica en la producción de cemento. En el resto del mundo, el crecimiento de la producción de cemento desde el año 2000 ha sido notable, llegándose a alcanzar los 4300 millones de toneladas ($4.3 \cdot 10^9$ T) en el año 2014 según The European Cement Association (CEMBUREAU) (The European Cement Association 2014).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

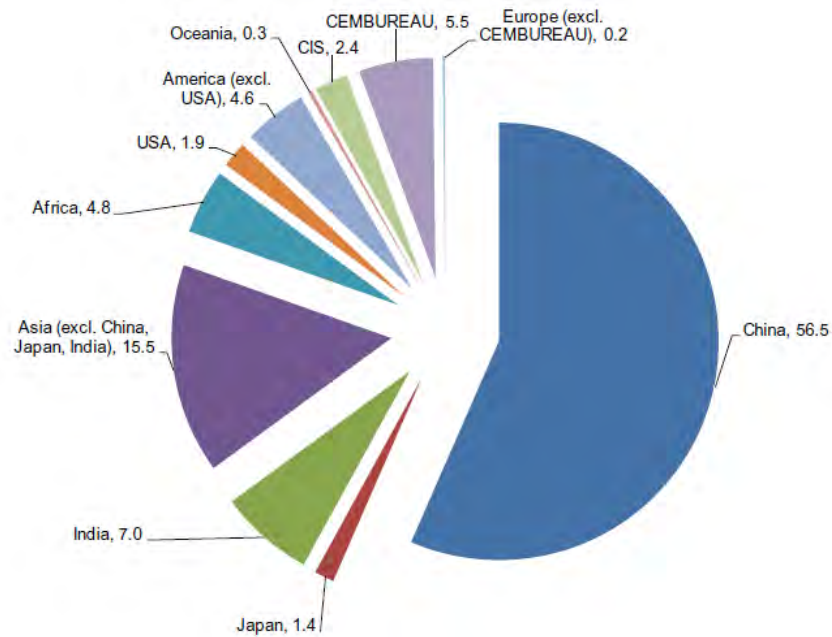


Figura 1. 2: Distribución de la producción de cemento mundial en 2014 según región y principales países (The European Cement Association 2014).

Tras el proceso de elaboración del cemento, éste queda constituido principalmente por los siguientes compuestos químicos (Taylor 1997):

Silicato Tricálcico o Alita : $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) 50%-70%

Silicato Bicálcico o Belita : $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) 15%-30%

Aluminato Tricálcico o Celita: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) 5%-10%

Ferrito Aluminato Tetracálcico o Ferrita: $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) 5%-15%

Cada uno de estos compuestos confiere a la mezcla una serie de propiedades relacionadas con la velocidad y calor de hidratación, resistencia mecánica a corto y largo plazo, estabilidad química y retracción entre otras. Tras la hidratación del cemento se obtienen:

- CSH: Silicatos cálcicos hidratados, casi siempre de carácter coloidal (microcristalino). Comúnmente conocidos como gel CSH.
- CAH: Aluminatos cálcicos hidratados.
- CFH: Ferritos cálcicos hidratados.
- CH: Hidróxido cálcico cristalino o Portlandita.
- Sal de Candlot en caso de presencia de yeso como retardante del fraguado.

Según datos de CEMBUREAU, la producción de una tonelada de cemento genera de entre 600 y 700 kilos de CO_2 . Además, la producción global de cemento supone alrededor de un 5% de las emisiones de dióxido de carbono generadas por el hombre. A la vista de estos datos, no es de extrañar el interés existente en la actualidad en la reducción de las emisiones de dióxido de carbono por parte de este sector. The European Cement Association plasmó en un informe (The role of Cement in the 2050 Low Carbon Economy) su visión acerca de cómo avanzar en este intento de disminuir las emisiones de CO_2 por parte de la industria del cemento. En él se presentaron cinco caminos paralelos (Figura 1. 3) mediante los cuales

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

contribuir a la reducción de emisiones de gas efecto invernadero. Entre ellos se encuentra la sustitución de clínker por otros materiales. En este punto es en el que las adiciones juegan un papel importante ya que su empleo contribuye en la disminución de las emisiones de dióxido de carbono que se persigue a nivel mundial.

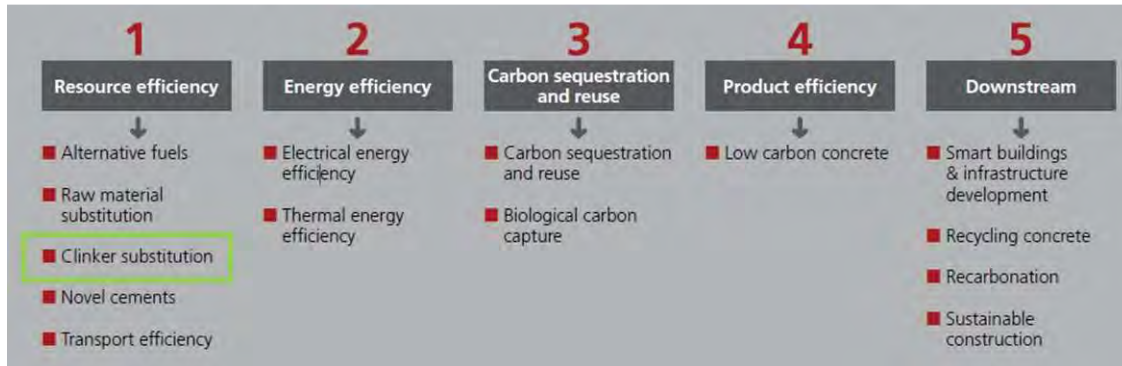


Figura 1. 3: Rutas para la reducción de las emisiones de CO₂ en relación a la producción de cemento y hormigón. Fuente: (The European Cement Association 2013).

La Instrucción de Hormigón Estructural (Ministerio de Fomento de España 2010) define a las adiciones como «aquellos materiales inorgánicos, puzolánicos o con hidraulicidad latente que, finamente divididos, pueden ser añadidos al hormigón con el fin de mejorar alguna de sus propiedades o conferirle características especiales». Según la Instrucción para la recepción de cementos (Ministerio 2008) las cenizas volantes se clasifican dentro de las llamadas adiciones activas. Éstas, a su vez, se pueden dividir en dos grandes grupos según su fraguado sea hidráulico o puzolánico.

Las primeras se caracterizan por desarrollar una reacción de hidratación según la cual los silicatos, aluminatos y ferritoaluminatos de calcio que pueden contener reaccionan con el agua de amasado para formar gel C-S-H. Las adiciones activas de fraguado puzolánico se caracterizan por contener SiO₂ (sílice) amorfo o vítreo y Al₂O₃. Estos dos compuestos son capaces de reaccionar con la portlandita, Ca(OH)₂, formada en la hidratación del clínker dando lugar a silicatos y aluminatos cálcicos hidratados. Las adiciones activas permitidas según la Instrucción para la recepción de cementos (Ministerio 2008) se muestran en la Tabla 1. 1.

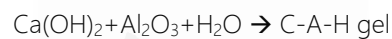
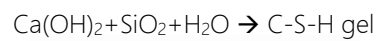
Tabla 1. 1: Clasificación de las adiciones activas según el tipo de fraguado.

FRAGUADO HIDRAÚLICO	FRAGUADO PUZOLÁNICO
Escorias de alto horno	Puzolanas naturales
Cenizas volantes calcáreas	Puzolanas calcinadas
Esquistos calcinados	Cenizas volantes calcáreas
	Cenizas volantes síliceas
	Humo de sílice

Se consideran cenizas volantes aptas para el empleo en cementos según norma europea (Comité Europeo de Normalización 2000) a los residuos sólidos que se recogen por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseosos de hornos alimentados con carbón pulverizado. Pueden ser síliceas (V) o calcáreas (W). Las primeras sólo tienen propiedades puzolánicas, y deben cumplir con los siguientes requisitos (Ministerio 2008): contenido en CaO reactivo menor del 10.0% en masa y contenido en CaO libre no superior al del 1.0% en masa. Su contenido en SiO₂ reactivo ha de ser al menos del 25% en masa. Las cenizas volantes calcáreas tienen actividad puzolánica,

pero también hidráulica. En función de su contenido en CaO reactivo se fijará el contenido mínimo de sílice, o su resistencia a compresión a 28 días. Según establece la Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08 (Ministerio de Fomento de España 2010), se podrán utilizar cenizas volantes como adición del hormigón en el momento de su fabricación, únicamente cuando se utilice cemento tipo CEM I. La cantidad máxima de cenizas adicionadas no exederá el 35%. Los cementos comunes (CEM) comercializados en España con adición de cenizas volantes pueden presentar contenidos máximos de sustitución de clínker por ceniza volante hasta el 55%. En este caso hablaríamos de una adición al cemento, no al hormigón. Cuando se desee fabricar un hormigón a partir de un cemento comercial que sí puede contener mayor proporción de ceniza volante, la EHE-08 recoge la relación entre el tipo de hormigón que se quiere elaborar (en masa, armado o pretensado) y el cemento comercial tipo CEM permitido para ello.

Las cenizas volantes, debido a su composición, son capaces de combinarse con la cal proveniente de la hidratación de los componentes activos del cemento Portland. Esta combinación genera silicatos hidratados parecidos a los procedentes de la hidratación del cemento tal y como se muestra a continuación:



Si se compara una pasta de cemento Portland ordinario con una elaborada con cenizas volantes, se observa una menor cantidad en el contenido de portlandita en las pastas con cenizas volantes, ya a los 7 días de curado. A los 28 y 90 días, este descenso en el contenido de portlandita es incluso mayor (Temiz & Karakeçi 2002). A continuación se muestra el resultado de un estudio llevado a cabo por Qiang Wang, y colaboradores (Wang et al. 2012) en el que se comparan los picos de difracción de rayos X de una pasta de cemento portland ordinario (sample C) y otra con un 50% de cenizas volantes (sample F) a los 4 años de edad (Figura 1. 4).

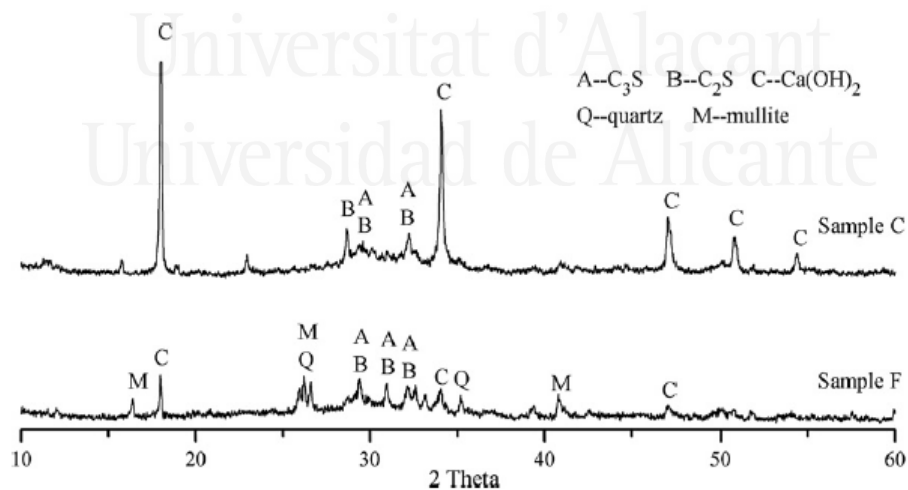


Figura 1. 4: Espectro de Difracción de Rayos X para las pastas C y F a los 4 años de edad (Wang et al. 2012).

Se observa como el Ca(OH)_2 es el producto de hidratación principal del cemento y la intensidad de sus picos de difracción en la muestra tipo C es muy fuerte. Sin embargo, la intensidad de los picos de difracción del Ca(OH)_2 disminuye drásticamente en la pasta de cemento tipo F, con alto contenido en cenizas volantes.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

La reacción de las cenizas con la cal, además de contribuir a la resistencia mecánica del cemento, fijan este elemento, de manera que se atenúan los fenómenos de lixiviación por aguas puras, y de ataque por aguas ácidas, que puedan quedar en contacto con el hormigón. Todo ello contribuye a mejorar la durabilidad.

Además, el empleo de cenizas volantes pretende abaratar la producción de cemento al disminuir las cantidades de clínker necesarias en su fabricación.

1. 2. Propiedades de morteros y hormigones con cenizas volantes

El empleo de adiciones minerales en la elaboración de materiales de base cemento conlleva una serie de efectos sobre el material resultante. En el caso de las cenizas volantes, estos efectos están resumidos en la Tabla 1. 2.

Tabla 1. 2: Efectos de la adición de cenizas volantes en materiales de base cemento.

EFFECTOS DE LAS ADICIONES MINERALES EN MATERIALES DE BASE CEMENTO	
Efecto dilución: cambio en la relación agua/cemento	
Efecto físico	Efecto filler o de empaquetamiento Nucleación heterogénea
Efecto de retardo/aceleración de la reacción de hidratación del cemento	
Efecto químico: reacción puzolánica	

Existe cierta controversia en la bibliografía respecto a la interpretación del efecto de dilución ya que en ocasiones éste se engloba dentro de los efectos físicos (Zeng & Li 2015) y otras veces se considera un efecto aparte (Cyr et al. 2006). Es muy común encontrarlo directamente asociado al cambio en la relación agua cemento (Zeng et al. 2012; Zeng & Li 2015; Cyr et al. 2005; Lawrence et al. 2003) que implica el uso de adiciones. Basándonos en las investigaciones de Martin Cyr (Cyr et al. 2006; Lawrence et al. 2003), entenderemos **efecto de dilución** como la consecuencia de la sustitución parcial del cemento por una adición. Esta sustitución genera un aumento en la relación agua/cemento lo que a su vez hace pensar en la formación de un material más poroso. Asumiendo esta definición, este efecto en sí supone una disminución en la cantidad de productos de hidratación del cemento sin modificar significativamente el grado de hidratación del mismo (Lawrence, Cyr y Ringot 2003).

La utilización de adiciones minerales favorece el crecimiento de gel C-S-H durante la hidratación debido que dichas adiciones aportan superficies soporte (núcleos) para el crecimiento de dicho gel. Esto es lo que se conoce como **efecto de nucleación heterogénea**.

Respecto a las posibles modificaciones de las cenizas volantes en lo referido a la reacción de hidratación del cemento, hay que distinguir dos aspectos. El primero de ellos es que la inclusión de esta adición genera una aceleración de la reacción de hidratación del cemento como consecuencia de la nucleación heterogénea ya que esta favorece el crecimiento del gel C-S-H. Para que se formen los cristales de gel es necesario vencer la energía interfacial entre el cristal y la disolución iónica de los poros. En presencia de núcleos sólidos apropiados, la energía interfacial necesaria entre el gel y las partículas de ceniza que actúan como núcleos es menor. De esta manera la reacción de hidratación del cemento se desarrolla para concentraciones de iones más bajas (Lawrence et al. 2003), es decir, comienza antes de lo que lo haría si no hubiese cenizas. Ese efecto es observable también en adiciones que producen

nucleación pero que no son activas, es decir, que no reaccionan con los productos de hidratación del cemento. El segundo aspecto a tener en cuenta es el fenómeno de retardo en el inicio de la hidratación que generan las cenizas volantes. Se ha comprobado (Rong et al. 2014; Dittrich et al. 2014) que el empleo de dicha adición genera un retardo en el inicio de la hidratación de la mezcla de cemento más ceniza. En concreto, se produce una prolongación del llamado «induction period» aunque no existe una explicación clara de por qué. Este retardo aparece en las primeras 24 horas desde la composición de la mezcla y puede suponer aproximadamente un desfase de entre 1 y 4 horas respecto a un cemento portland ordinario. Aunque pueda parecer que estos dos fenómenos se contradicen, en realidad se contrarrestan entre sí y el resultado final pone de manifiesto el predominio de uno u otro.

A estos dos fenómenos, ha de sumársele el efecto de la reacción puzolánica que conlleva el uso de esta adición. Según Narmluk (Narmluk & Nawa 2011), la adición de cenizas volantes prolonga en unas horas el «induction period» tal y como ya se ha mencionado. Ahora bien, una vez que las reacciones de hidratación comienzan (cenizas y cemento), las mezclas con adición presentan mayores velocidades de hidratación y mayor grado total de hidratación (para temperaturas de curado de 20-35 °C). Los autores cuantificaron el grado de hidratación de la ceniza en las muestras y vieron que su contribución significativa comenzaba a las 72h-340h para las temperaturas de curado de 20°C y 35°C grados respectivamente. Este comportamiento era similar para valores de adición ceniza/cemento de 25/75 y 50/50 en volumen (20% y 43% en masa aproximadamente). La diferencia en la cantidad de adición no tenía tanta influencia sobre el momento de inicio de la hidratación sino sobre la cantidad de producto hidratado, mayor para los porcentajes de sustitución mayores. Además, también pudieron comprobar que a mayor temperatura de curado mayor aceleración de la reacción de hidratación.

Puede decirse por tanto que las cenizas implican un retardo en la hidratación de la mezcla (mayor «induction period») pero una aceleración en la velocidad de hidratación una vez que empieza a formarse el gel CSH (mayor pendiente de la curva en el «Rapid Reaction Period»)

EL **efecto filler** o de empaquetamiento («packing effect») es el efecto por el cual los diminutos granos de ceniza volante ocupan los huecos entre partículas de cemento. Este efecto supone una variación en la porosidad inicial del material y este hecho puede relacionarse con cambios en la densidad y contenido de aire de las mezclas es estado fresco (Lawrence et al. 2005).

Los cuatro efectos comentados hasta el momento pueden estar presentes en adiciones químicamente inertes como es el caso del cuarzo (Lawrence et al. 2003). No es el caso del **efecto químico de la reacción puzolánica**. Tal y como se ha comentado en el apartado 1.1., la sílice y alúmina vítreas que forman parte de las cenizas volantes reaccionan con el hidróxido cálcico proveniente de la hidratación del clínker formando silicatos cálcicos hidratados. Esto es lo que se conoce como reacción puzolánica.

Todos estos fenómenos condicionan las propiedades del hormigón fresco y endurecido elaborado con cenizas volantes.

Resistencia a compresión

Tal y como se ha enunciado unas líneas más arriba, el efecto dilución que se genera por la sustitución de cemento por ceniza volante hace pensar en una merma en la resistencia a compresión tal y como explican Cyr et al. en uno de sus trabajos (Cyr et al. 2006). Los autores explican como la resistencia a compresión en presencia de cenizas volantes es la suma de los tres efectos enunciados en la Tabla 1. 2 de manera que finalmente la disminución en la cantidad de cemento queda compensada por los efectos de tipo físico y químico que aportan las cenizas volantes. La Figura 1. 5 está extraída del mencionado trabajo de Martin Cyr y sus colaboradores. En ella se representa la resistencia a compresión de morteros con distinto porcentaje de sustitución de cemento por adición de ceniza volante (FAC) y se compara con la resistencia a compresión de morteros elaborados con un material de referencia inerte y que además no produce efecto físico dado el tamaño de sus partículas (Q_{ref}). Los morteros con adición puzolánica presentan mayores valores de resistencia a compresión a los 28 días de edad.

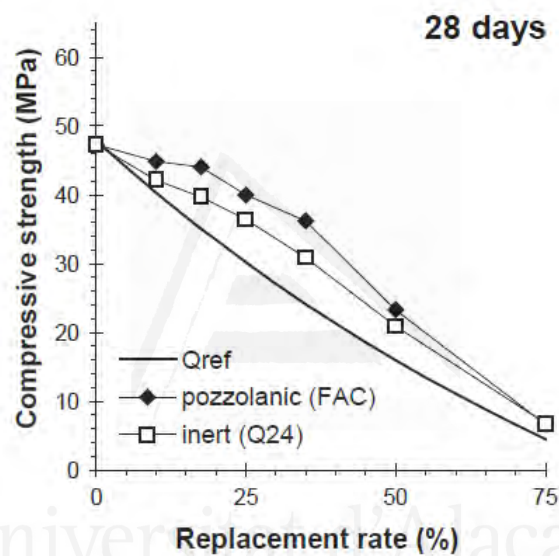


Figura 1. 5: Relación entre la resistencia a compresión y el porcentaje de sustitución de cemento por adición para dos edades diferentes. FAC: mortero con cenizas volantes. Qref: mortero con adición inerte y no generador de efecto físico. Q24: mortero con adición inerte pero generador de efecto físico (Cyr et al. 2006).

Cuando se habla de la influencia de las cenizas volantes en la resistencia a compresión de pastas, morteros y hormigones, es necesario tener en cuenta el factor tiempo. Hay autores que en sus trabajos afirman no haber encontrado diferencias significativas en los valores de resistencia a compresión a edades tempranas (McCarthy & Dhir 2005) o que incluso han obtenido valores ligeramente mayores para cementos con alto contenido en cenizas volantes (45%) en situaciones de curado aéreo. Sin embargo, lo más extendido es la afirmación de que existe una disminución de la resistencia a compresión a edades tempranas, mayor cuanto mayor es el porcentaje de sustitución de clínker por ceniza (Uysal et al. 2012; Şahmaran et al. 2009; Poon et al. 2000).

A edades más tardías (6 meses – 1 año, no antes de tres meses, según Papadakis 1999), los valores de resistencia a compresión son mayores en cementos con cenizas volantes (Li & Wu 2005; Poon et al. 2000; Papadakis 1999) para porcentajes de sustitución no superiores al 35% aproximadamente (Lawrence et al. 2005).

La resistencia a compresión en materiales de base cemento, con adición de ceniza volante, depende de los efectos físicos y químico que esta adición introduce.

- a) Efecto dilución: el simple hecho de eliminar parte del cemento y sustituirlo por otro material hace que la cantidad potencial de productos de hidratación a formarse sea menor lo que lleva a menor resistencia a compresión.
- b) Efecto filler o de empaquetamiento: Tangpagasit et al. (2005) estudiaron la contribución a la resistencia a compresión que tenía este efecto. Para ello trabajaron con morteros elaborados con cemento portland más cenizas volantes y con cemento portland más un material inerte no reactivo con la portlandita y con tamaño de partícula tal que la nucleación no cabía. Observaron que la contribución a la resistencia a compresión por parte del efecto físico no aumentaba con los días de curado sino que se mantenía prácticamente constante. Dicha contribución era mayor cuanto menor era el tamaño de la partícula adicionada.
- c) Efecto de nucleación heterogénea: Cyr et al. (2006) cuantificaron este efecto poniendo de manifiesto que éste aumentaba con el tiempo aunque no de manera muy considerable. Además, según esta cuantificación de la contribución de la nucleación a la resistencia a compresión, el valor óptimo de sustitución de cemento por ceniza se sitúa en 25%-35%. De entre los efectos físicos, parece que el mayor responsable del aumento de resistencia a edades tardía (tras 28 días de curado) es el efecto de homogeneización heterogénea (Lawrence, Cyr y Ringot 2005), mayor cuanto mayor es la finura del material (Lawrence, Cyr y Ringot 2003).
- d) Reacción puzolánica: Tanto Tangpagasit como Cyr calcularon en sus respectivos trabajos la contribución de la reacción puzolánica a la resistencia a compresión del material de base cemento separando este efecto del resto. Ambos trabajos destacan la importancia en el tamaño de las partículas de ceniza para el desarrollo de la reacción puzolánica. Según aumenta la finura de la ceniza mayor es la contribución de la reacción puzolánica a la resistencia a compresión. Además, este efecto químico contribuye a la resistencia a compresión de manera progresiva con el tiempo. En concreto, Cyr afirma que dicho efecto empieza a ser significativo a partir de los 7-28 días según el tipo de ceniza. Según el autor, los valores de sustitución entre el 35% y el 40% son los que llevan a la contribución máxima.

La resistencia a compresión depende no sólo de la composición del hormigón y del porcentaje de sustitución sino también de las condiciones de curado. Es esperable que el curado bajo agua proporcione mejores valores de resistencia a compresión que un curado al aire (McCarthy & Dhir 2005).

Trabajabilidad

La trabajabilidad disminuye, en general, según aumenta la resistencia de diseño exigida para el hormigón que se está estudiando (McCarthy & Dhir 2005). Son varios los trabajos que aseguran que el empleo de cenizas volantes mejora la trabajabilidad de hormigones y morteros (Brennan 2012; Uysal et al. 2012). Una posible explicación de este hecho viene dada por la forma de las partículas que componen la adición. Las cenizas volantes tienen forma esférica y esto hace que rueden unas sobre otras reduciendo la fricción entre ellas y mejorando así la trabajabilidad.

Segregación

Según McCarthy et al. (McCarthy & Dhir 2005) la segregación parece depender de la Resistencia de diseño del hormigón estudiado con independencia de la utilización de cenizas volantes. Esta característica disminuye cuanto mayor es la resistencia de diseño. Para resistencias características en torno a los 25 MPa, existe mayor segregación en cementos sin adición de cenizas pero esta particularidad únicamente se aprecia en los primeros minutos tras el curado. Para resistencias características mayores, la segregación es menor en cementos con adición de cenizas volantes. Esto hace pensar a los autores que las características de retención de agua de estas adiciones tienen influencia en la segregación del hormigón.

Retracción

La retracción es un fenómeno que tiene lugar en el hormigón que supone una deformación del mismo. La retracción por secado supone una deformación volumétrica debida a la pérdida de humedad que se produce como consecuencia del gradiente entre el hormigón y el ambiente. La retracción autógena es la debida al proceso de hidratación del clínker. Existe también la llamada retracción plástica que es aquella que se produce cuando el hormigón aún se encuentra en estado fresco. Finalmente la retracción por carbonatación es la que tiene lugar como consecuencia de los cambios microestructurales que aparecen durante este proceso.

Según McCarty et al. (McCarthy & Dhir 2005), la retracción por secado depende de la Resistencia característica del hormigón, siendo mayor cuanto mayor es la resistencia de diseño. Diversos trabajos han demostrado que la adición de cenizas volantes disminuye ligeramente la retracción por secado (Şahmaran et al. 2009; McCarthy & Dhir 2005) aunque los valores no son significativos.

Fluencia

La fluencia es el proceso de deformación diferida del hormigón cuando este está sometido a un estado de compresión constante. Esta propiedad parece disminuir notablemente con la adición de cenizas volantes (McCarthy & Dhir 2005). Según comentan estos autores, la fluencia depende de las fugas de agua hacia los poros capilares. En su ensayo las probetas se sellaron con parafina por lo que la pérdida de humedad estaba limitada, lo que favoreció la actividad puzolánica de las cenizas y en consecuencia el desarrollo microestructural. Esto a su vez limita los movimientos de agua y por tanto disminuye la fluencia.

Calor de hidratación

El calor liberado en la hidratación del cemento es función de diversos factores. Según un trabajo del American Concrete Institute (ACI) (Schindler & Folliard 2005), a mayor finura, mayor es la velocidad de hidratación del cemento causando mayor resistencia inicial y mayor generación rápida de calor. Ahora bien, el calor total liberado durante la hidratación no queda afectado por la finura del cemento. Dicho

trabajo concluye que el calor de hidratación está influido por la composición química del cemento, el uso de materiales cementicios suplementarios (Supplementary Cementitious Materials-SCMs) así como por las proporciones de la mezcla. En concreto, según los autores, el uso de cenizas volantes reduce el calor total de hidratación (en las 100 horas de ensayo realizadas) pero esta reducción depende del tipo de ceniza. Las de tipo F (ASTM C618-15) manifiestan una reducción considerablemente mayor que las de tipo C.

De forma general puede decirse que el empleo de cenizas volantes disminuye el calor de hidratación del cemento (Poon et al. 2000; Sánchez de Rojas & Frías 1996; Atiş 2002).

1. 3. Microestructura de morteros y hormigones con cenizas volantes

Tal y como se ha comentado anteriormente, cuando se incluyen cenizas volantes en el cemento u hormigón, éstas reaccionan con la portlandita, una vez que el clínker comienza a hidratarse, para formar silicatos hidratados. Este hecho, inevitablemente genera diferencias microestructurales que a la vez tienen influencia en las propiedades físico-químicas del material. De ahí el interés en el estudio de las propiedades microestructurales que dicha adición confiere al hormigón.

Son varios los trabajos que han demostrado que existen diferencias microestructurales cuando se emplean cenizas volantes. En 2002, H. Temiz (2002) utilizó la técnica de Difracción de Rayos X y de Microscopía Electrónica de barrido para estudiar el desarrollo microestructural de pastas con y sin adición de cenizas volantes. Observó como a los 7 días de edad ya se veía la existencia de cristales de portlandita en las muestras sin adiciones. Para las muestras con cenizas volantes la cantidad de cristales a esta edad era inferior. A los 28 y 90 días la cantidad de portlandita era aún menor que a los 7 días para las muestras con adiciones. En 2007 Prinya Chindaprasirt et al. presentaron un trabajo (Chindaprasirt et al. 2007) en el que analizaban la evolución estructural de pastas de cemento portland sin y con sustitución hasta un 40% de cenizas volantes tipo F (ASTM C618-15). Para ello, se valieron de tres técnicas, Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Los resultados de la DRX revelaron como a los 28 días (Figura 1. 6), tanto pastas con, como sin adición, presentaban picos de portlandita de intensidad similar, lo que indicaba que las reacciones puzolánicas consumidoras de este compuesto no se habían desarrollado prácticamente. A los 90 días de edad (Figura 1. 7), la intensidad de los picos disminuyó notablemente para las pastas con cenizas volantes, especialmente para las de tamaño de partícula menor (40CFA).

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

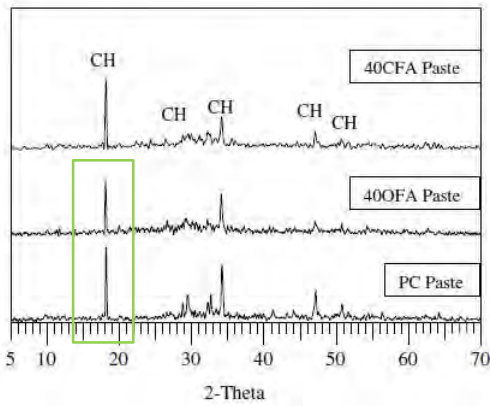


Figura 1. 6: Patrones de DRX a los 28 días de edad de pastas de Cemento Portland (CP), y de cemento Portland con sustitución del 40% del clínker por ceniza volante tipo F de grano fino (40CAF) y grano más grueso (40OAF) (Chindaprasirt et al. 2007).

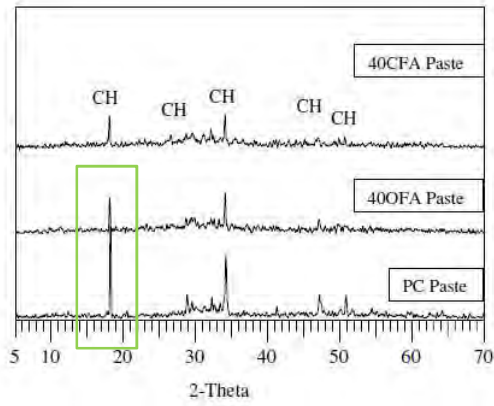


Figura 1. 7: Patrones de DRX a los 90 días de edad de pastas de Cemento Portland (CP), y de cemento Portland con sustitución del 40% del clínker por ceniza volante tipo F de grano fino (40CAF) y grano más grueso (40OAF) (Chindaprasirt et al. 2007).

Qiang Wang estudió en 2012 (Wang et al. 2012) la microestructura de pastas de cemento portland con adición de cenizas volantes a la edad de 4 años. Se empleó un porcentaje de sustitución del 50% y los resultados se compararon con pastas de cemento portland sin adición. Corroborando el trabajo de Chindaprasirt, observó cómo transcurridos estos 4 años el contenido de portlandita en la muestra con cenizas (Figura 1. 8 Sample F) era muchísimo menor que para la muestra de cemento portland (Figura 1. 8 Sample C).

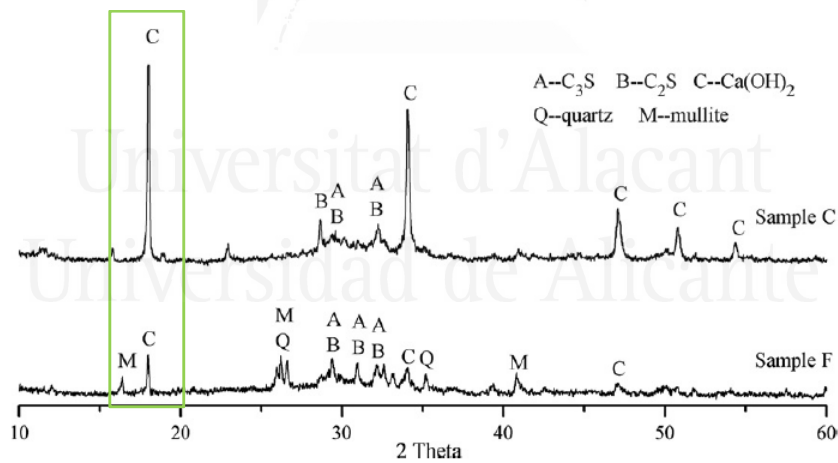


Figura 1. 8: Patrones de DRX de dos muestras de pastas de cemento portland, una con adición de cenizas volantes (Sample F) y otra sin adición (Sample C) a los 4 años de edad (Wang et al. 2012).

La Tabla 1. 3 muestra el resultado de comparar las intensidades relativas de los picos de C (portlandita) entre las muestras con y sin cenizas de los dos trabajos mencionados anteriormente. Aunque hay que tener presente que las cenizas son de distinta naturaleza y que el porcentaje de sustitución también es diferente, sí puede apreciarse que el la cantidad de portlandita disminuye con el tiempo. Dicha disminución no es lineal, es más rápida a edades tempranas y después se ralentiza.

Tabla 1. 3: Ratio de intensidad de picos de portlandita. Fuente: elaboración propia.

Trabajo	Características de las muestras	Ratio de Intensidad de los picos de C del SEM
(Chindaprasirt et al. 2007)	40% sustitución 28 días de edad	8/10=0.80
(Chindaprasirt et al. 2007)	40% sustitución 90 días de edad	5/12=0.42
(Wang et al. 2012)	50% sustitución 4 años de edad	5/24=0.21

Es sabido que las cenizas volantes son más reactivas ante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuanto más cantidad de fase amorfa contengan en su composición. En el trabajo de Chindaprasirt se estudiaron no sólo dos porcentajes de sustitución de clínker por cenizas (20% y 40%) sino también dos tipos de cenizas con similar composición química pero diferente tamaño de partícula. Esto permitió comprobar como para una cantidad de fase amorfa dada, el consumo de portlandita aumentaba no sólo cuanto mayor era el porcentaje de sustitución sino también cuanto mayor fuera la finura del grano.

Es un hecho documentado que el empleo de cenizas volantes produce un refinamiento de la microestructura (Wang et al. 2012) como resultado de los diferentes mecanismos mencionados en la Tabla 1. 2 (Chindaprasirt et al. 2007).

Según Saraswathy (Saraswathy & Song 2007) los productos de la reacción puzolánica rellenan los poros capilares. Este cambio en la estructura de los poros es lo que se denomina refinamiento de los poros.

Para Quian Zeng et al. (Zeng & Li 2015), el mecanismo de refinamiento es algo más complejo. Según estos autores, el gel CSH que comienza a precipitar como consecuencia de la hidratación del cemento cubre la superficie de las partículas de cemento. A continuación los iones hidroxilo y el calcio libres difunden a través de los poros del gel CSH y activan y reaccionan con la sílice y la alúmina (reacción puzolánica) generando más gel C-S-H. De esta manera el gel va entrelazando las partículas de cemento con las de ceniza (Figura 1. 19).

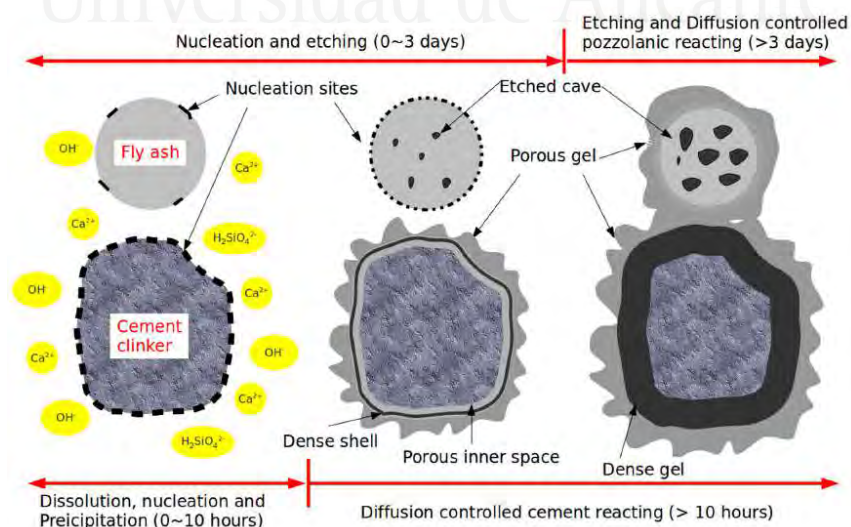


Figura 1. 9: Esquema de los procesos de reacción y evolución microestructural de los compuestos del sistema cemento-ceniza volante (Zeng & Li 2015).

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

La reacción de hidratación del cemento comienza de forma prácticamente automática cuando éste entra en contacto con el agua. Lo mismo ocurre con la reacción puzolánica cuando la ceniza volante es activada con una disolución alcalina. Sin embargo, cuando la ceniza volante forma parte de un cemento con adiciones, la reacción puzolánica se desarrolla con cierto retardo respecto a los casos anteriores mencionados (Papadakis 1999). La Figura 1. 10 muestra uno de los resultados de un trabajo de V.G. Papadakis en el cual se representa el calor liberado durante el tiempo de maduración de morteros: uno de cemento portland (control) y otro también de cemento portland pero al que se le ha sustituido un 20% del árido por ceniza volante (20%FL). Se observa como hasta las 10 horas no se aprecia diferencia entre las dos muestras. A partir de este momento parece que las reacciones puzolánicas empiezan a darse y ello conlleva un aumento del calor liberado en la muestra con adición. Sin embargo las diferencias realmente significativas se aprecian a partir de las 150-200 horas, lo que equivale a una semana aproximadamente. El momento en el que la actividad puzolánica comienza a observarse oscila ampliamente dependiendo de la naturaleza de la ceniza (Sakai et al. 2005), del porcentaje de sustitución de la misma (Narmluk & Nawa 2011) y de la relación agua/material cementante (Lam et al. 2000). Éste momento puede encontrarse dentro de un rango comprendido entre unas cuantas horas hasta varias semanas (10 horas - 8 semanas) (Lam et al. 2000; Narmluk & Nawa 2011; Polder & Peelen 2002). Tal y como se ha comentado en el apartado 1.2, el empleo de cenizas volantes introduce un cierto retardo en la hidratación de la mezcla en las primeras horas desde fraguado (mayor «induction period»). Una vez la hidratación comienza, el empleo de dicha adición confiere una aceleración en la velocidad de hidratación principalmente debido al fenómeno de nucleación heterogénea consiguiéndose mayores grados de hidratación para las mezclas con adición. Este hecho puede observarse en la Figura 1. 11 extraída del trabajo de Narmluk.

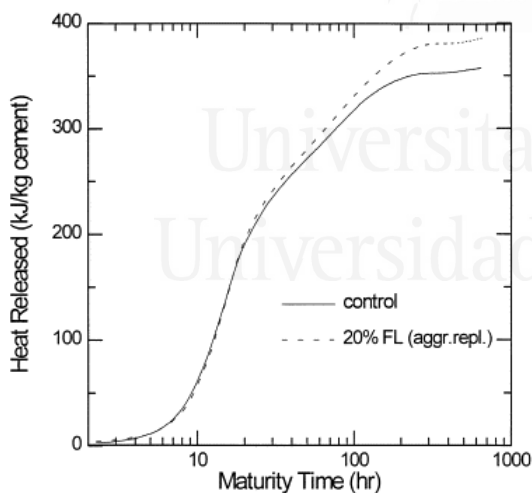


Figura 1. 10: Calor liberado frente a tiempo de maduración de un mortero de cemento portland («control») y de un mortero con 20% de sustitución de árido por ceniza volante (20%FL) (Papadakis 1999).

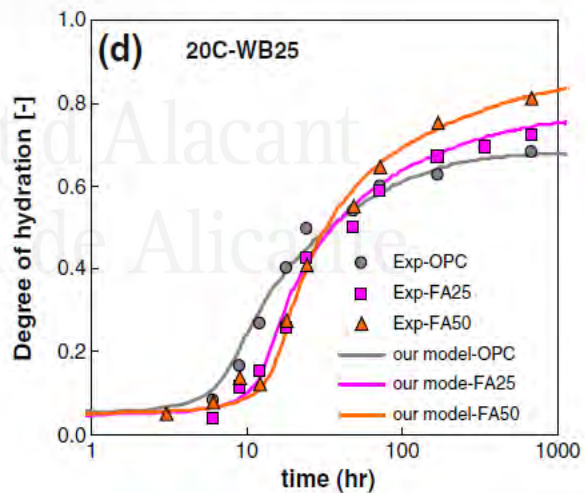


Figura 1. 11: Calor liberado frente a tiempo de maduración de una pasta de cemento portland («Exp-OPC») y de dos de cemento portland con ceniza volante en menor (Exp-FA25) y mayor (Exp-FA50) porcentaje de sustitución (Narmluk & Nawa 2011).

Se ha visto que los efectos que confieren las cenizas (dilución, nucleación, efecto filler y puzolánico) a los materiales de base cemento derivan en cambios microestructurales sobre los mismos. Aún hoy en día se siguen estudiando los mecanismos de dichos efectos puesto que tienen influencia directa sobre las propiedades del material resultante como ocurre por ejemplo con la resistencia

compresión. Respecto al papel relativo de cada uno de estos efectos, Qiang Wang concluyó en 2012 (Wang et al. 2012) que durante el proceso de endurecimiento de la pasta el efecto físico de la ceniza es el que aporta diferencias significativas puesto que en las pastas que él estudió el porcentaje de ceniza que quedaba sin reaccionar a los 4 años de edad era aún del 72.7%.

Todos estos fenómenos derivan en un refinamiento de la estructura de poros en presencia de cenizas volantes, como ya se ha mencionado anteriormente. Z.D. Rong et al. en uno de sus trabajos (Rong et al. 2014) aplicaron la técnica de Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM) para analizar la microestructura de pastas con adiciones en función del tiempo. Observaron como la aceleración de la hidratación del cemento por parte de la adición se reflejaba en la microestructura de probetas de pasta. En concreto vieron como en las muestras de cemento portland ordinario la distribución de tamaños de poros disminuía paulatinamente con la edad de curado. Sin embargo, para las pastas con cenizas volantes en los primeros días este cambio era más brusco.

Uno de los problemas que pueden atribuirse al uso de esta adición es el hecho de que a edades tempranas los cementos que contienen cenizas volantes presentan mayores valores de porosidad total, así como mayores tamaños de poro (Yu & Ye 2013).

1. 4. Durabilidad en ambiente marino de morteros y hormigones con cenizas volantes

Tal y como ya se ha mencionado, la presencia de cenizas volantes introduce modificaciones microestructurales que se reflejan en cambios en las propiedades del material cementante del que forman parte. De entre todas las propiedades que pueden verse afectadas, algunas lo harán de forma positiva y otras de forma negativa, unas influidas por el factor tiempo y otras no. En definitiva, unas se verán afectadas de forma más marcada que otras. Por ejemplo, Aponte et al. (Aponte et al. 2012) demostraron que la presencia de esta adición tiene mayor influencia en la durabilidad que en la resistencia a compresión. Dada la importancia que tiene la durabilidad de los materiales cementantes elaborados con fines constructivos, es posible encontrar en la bibliografía trabajos en los que se refleja la influencia de las cenizas volantes en los diferentes mecanismos asociados a la durabilidad tal y como se enuncia a continuación.

Resistencia a los sulfatos

El uso de cenizas volantes mejora la resistencia a los sulfatos del hormigón (Zuquan et al. 2007; Ghafoori et al. 2015) por dos motivos (Torii et al. 1995). El primero de ellos se debe a que la adición de cenizas disminuye el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el hormigón, lo que se reduce su basicidad. En un medio menos básico, la reacción entre el C_3A y los iones sulfato forma preferentemente monosulfoaluminato cálcico en lugar de trisulfoaluminato (Etringita o sal de Candlot) con lo que los efectos expansivos son menores. Sin embargo, esta menor basicidad debe estar controlada puesto que es necesaria para asegurar la pasivación de las armaduras de acero en el hormigón armado. A este respecto, en la Tesis Doctoral de J.M. Ortega (Ortega Álvarez 2011) se observó que no había cambios importantes en el pH durante el primer año de edad de las probetas con ceniza volante estudiadas, de manera que el nivel de pasividad no se veía perjudicado.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

El segundo motivo por el que las cenizas volantes mejoran la resistencia a los sulfatos es debido a la mejora de la porosidad del material que la adición genera. Estructuras de poros más pequeños dificultan el paso del ion sulfato.

Carbonatación

Tal y como se ha comentado, el empleo de cenizas volantes disminuye la alcalinidad del material y esto podría hacerlo perjudicial frente al proceso de carbonatación. Ahora bien, según se va desarrollando la microestructura del material, la baja porosidad de los morteros hormigones con cenizas volantes actúa contrarrestando el efecto anterior. De esta manera las diferencias entre los valores del frente de carbonatación para un mortero y hormigón con cemento portland ordinario y otro con cenizas volantes se van haciendo menos marcadas según aumenta la edad a la cual el material es expuesto al CO₂. Hay autores que mantienen que estableciendo condiciones de curado adecuadas, el empleo de cenizas volantes no tiene una influencia negativa respecto a la carbonatación (Atiş 2003). El estudio de Khunthongkeaw (Khunthongkeaw et al. 2006) concluye que para porcentajes bajos de sustitución (hasta 30%) no existe diferencia apreciable entre los frentes de carbonatación de muestras con ceniza volante y sin ella.

Montemor (Montemor et al. 2002) explica que cuando la carbonatación va acompañada de la contaminación por cloruros, existe una competición entre el efecto de la carbonatación, el desarrollo de las reacciones puzolánicas y la difusión de los cloruros.

Propiedades de Transporte: Coeficientes de difusión y Capilaridad

La llegada del ion cloruro a las barras de acero a través del hormigón puede tener lugar por diferentes mecanismos:

- Difusión: diferencia de concentraciones del mencionado ion entre la cara del hormigón expuesta al ion y el interior del mismo.
- Absorción capilar: por diferencia entre la cohesión entre las moléculas del líquido (agua de mar) y la adhesión de éste al capilar (paredes de los poros del hormigón)
- Permeación: por gradiente de presiones entre dos caras de una estructura de hormigón (por ejemplo una presa)
- Convección: por gradiente de temperaturas entre la cara expuesta del hormigón y el interior.
- Migración: por gradiente de potenciales entre la cara expuesta del hormigón y la barra de acero embebida en la estructura. Normalmente este mecanismo suele emplearse de manera forzada para la realización de ensayos.

Lo habitual es que en ambiente real se dé la combinación de varios mecanismos actuando simultáneamente. Para simplificar las investigaciones y facilitar en procesado y análisis de los resultados, es muy común establecer uno de ellos como mecanismo predominante y basar el transporte del ion cloruro a través del hormigón atendiendo a dicho mecanismo predominante. Es habitual que en el caso de estructuras en ambiente marino se tome la difusión como mecanismo predominante en el transporte de iones a través del hormigón (Thomas & Bamforth 1999) (Costa & Appleton 1999a; Costa & Appleton 1999b)(Chalee et al. 2009). En este caso, el Coeficiente de Difusión es un parámetro de referencia para caracterizar la resistencia de diferentes hormigones, morteros o pastas, al paso del ion cloruro. Su valor depende de la microestructura del material así como de su capacidad para ligar cloruros («binding»). Es posible encontrar trabajos (Cheewaket et al. 2010; Kayyali & Qasrawi 1992) en los que sus autores

concluyen que el uso de ceniza volantes aumenta la capacidad de ligar cloruros. Sin embargo, Al-Saadoun et al., en su estudio en 1993 (Al-Saadoun et al. 1993) afirmaron que la clara relación beneficiosa entre el la cantidad de C₃A y la capacidad de ligar cloruros que existía en los cementos portland ordinarios, no era tan evidente cuando se incluían cenizas volantes. Hassan Zibara, en su tesis doctoral en 2001 (Zibara 2001), puso de manifiesto la necesidad de estudiar más en profundidad este fenómeno cuando se incluyen cenizas volantes puesto que en ese caso otros parámetros como la relación agua/material cementante, el porcentaje de sustitución o la concentración exterior de cloruros influyen en la capacidad de ligar cloruros. Dado que la capacidad de ligar cloruros no es el objetivo de este trabajo, no estaremos más en profundidad en este tema.

Respecto al coeficiente de difusión, de forma general podría decirse que éstos son menores para hormigones con cenizas volantes que para un hormigón convencional, al menos para grados de sustitución de clínker por cenizas inferiores al 50%. El grado de beneficio de la adición sobre el coeficiente de difusión depende del porcentaje de sustitución, de la relación agua/material cementante (Ampadu et al. 1999) y de la edad del material (Polder & Peelen 2002). Aunque parece que a largo plazo esta mejora es evidente, varias investigaciones han revelado que a edades tempranas y para ciertos porcentajes de sustitución, los cementos con adiciones presentan mayores coeficientes de difusión (Ampadu et al. 1999) que los portland ordinarios.

Atendiendo a la bibliografía, y de manera resumida, puede decirse que:

- 1) El coeficiente de difusión aumenta según aumenta la relación agua/material cementante (a/mc) (Ampadu et al. 1999; Leng et al. 2000).

- 2) A largo plazo (a partir del año):

Los coeficientes de difusión son menores en presencia de cenizas volantes (Ampadu et al. 1999), además estas diferencias pueden llegar a ser muy notables (Chalee & Jaturapitakkul 2009)(Thomas & Bamforth 1999).

Hay quien incluso afirma que el aumento de la relación a/mc (por encima de 0.45) parece afectar más al cemento portland ordinario que al cemento con adiciones, derivando en mayores valores de coeficiente de difusión (Ampadu & Torii 2001) aunque los ensayos a tan largo plazo son menos numerosos.

- 3) Es sabido que el coeficiente de difusión disminuye con el paso del tiempo, al principio de forma más acusada para posteriormente hacerlo de manera más suave de forma que finalmente se puede considerar prácticamente estable. En el caso de las cenizas volantes, esta estabilidad se alcanza antes. Chalee et al. (Chalee & Jaturapitakkul 2009) demostraron que en el periodo de 2-5 años se observaba disminución del coeficiente de difusión para probetas de hormigón con cemento tipo I. Sin embargo, dicho parámetro permanecía prácticamente invariable para las probetas con adición.

- 4) Lo que sucede a edades tempranas, hasta los 100 primeros días está más discutido.

Muchos de los estudios otorgan a las probetas un cierto tiempo de curado, mínimo de 28 días (Thomas & Bamforth 1999; Leng et al. 2000; Polder & Peelen 2002; Chalee et al. 2007; Chalee et al. 2009; Chung et al. 2010). Son menos los estudios con datos de coeficientes de difusión a edades muy tempranas. El trabajo de Ampadu (Ampadu et al. 1999) por ejemplo, demuestra que el uso de cenizas volantes implica mayores coeficientes de difusión en los

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

primeros días. Además, los coeficientes son mayores cuanto mayor es el porcentaje de sustitución.

Parece estar comprobado que llega un momento en el cual la tendencia se invierte y los cementos con cenizas volantes devuelven valores de coeficientes de difusión inferiores que los OPC. No sólo eso, sino que además dicho coeficiente disminuye según aumenta el porcentaje de ceniza volante. Para Leng (Leng et al. 2000) este fenómeno ya es observable a los 28 días. Sin embargo Ampadu (Ampadu et al. 1999), hasta pasados los 90 días no observa este comportamiento.

Ciertos autores han afirmado que para relaciones a/mc bajas (<0.35) y porcentajes de sustitución no superiores al 40% de cemento por ceniza los coeficientes de difusión para cementos con y sin adición son prácticamente iguales (Leng et al. 2000; Polder & Peelen 2002; Ampadu et al. 1999).

Parece pues que la mayor incertidumbre podría encontrarse a edades tempranas. Este hecho recibe especial importancia en zonas portuarias en las que el hormigonado se realiza en contacto directo con el agua de mar y por tanto el mecanismo de difusión de cloruros está presente desde el comienzo. Asimismo, cabe destacar la influencia del ambiente de exposición en propiedades relacionadas con la durabilidad del hormigón que ya ha sido enunciada (J. M. Ortega et al. 2012). Este hecho pone de manifiesto la importancia de los ensayos in situ en los casos en los que los estudios en laboratorio no representan las condiciones reales.

Respecto a la capilaridad, los trabajos de Ortega y colaboradores (J. M. Ortega et al. 2012) (Ortega Álvarez 2011) demuestran que el coeficiente de absorción capilar es mayor para los cementos con adición de cenizas volantes que para el cemento portland ordinario.

Corrosión de Armaduras

La influencia de la adición de cenizas volantes en la resistencia a la corrosión depende de diversos factores como son:

- 1) El tipo de ceniza volante añadida.
- 2) El porcentaje de sustitución
- 3) La agresividad del ambiente

La despasivación del acero depende de las concentraciones relativas de cloruros e iones hidróxido (Cl^-/OH^-) en las disoluciones de los poros del hormigón (Rasheeduzzafar et al. 1991). En este sentido, los hormigones que contienen cenizas volantes poseen menor cantidad de iones hidroxilo debido a su participación en las reacciones puzolánicas. Esta menor concentración de OH^- podría hacer disminuir mucho la relación antes citada, con lo que el riesgo frente a la corrosión en estos hormigones con cenizas volantes se vería aumentado. Sin embargo, algunos trabajos (Ortega Álvarez 2011) han demostrado que las diferencias en el pH entre cementos con cenizas volantes y el portland ordinario, no son significativas.

Son varios los autores que afirman que el uso de cenizas volantes mejora el comportamiento frente a la corrosión del hormigón (Choi et al. 2006)(Ha et al. 2007)(Dhir & Jones 1999)(Saraswathy & Song 2007) debido principalmente a las siguientes causas (Xu 2012):

- El refinamiento de la microestructura que genera la adición
- Mejora de la interfaz acero-hormigón

Ahora bien, es importante destacar que la mayoría de los trabajos encontrados que estudian la corrosión de armaduras en presencia de cenizas volantes, parten de un curado mínimo del material de 28 días (Al-Saadoun et al. 1993)(Ha et al. 2007)(Saraswathy & Song 2007)(Zornoza et al. 2008), previo al inicio de la contaminación por cloruros. En el caso concreto de las estructuras portuarias, el hormigonado tiene lugar directamente en contacto con agua de mar por lo que este curado inicial en condiciones «idóneas» no es siempre viable. Además, lo habitual es emplear porcentajes de adición no superiores al 30%. Hay autores (Ha et al. 2007) que han observado que porcentajes superiores al 30% implican un empeoramiento de la resistencia a la corrosión.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

2. Objetivos

Dado el interés de explorar la viabilidad de emplear con garantías cementos con alto contenido en cenizas volantes, y tras el estudio del arte realizado, se plantean algunas inquietudes a resolver respecto al uso de este tipo de cementos en ambiente marino.

En primer lugar, se ha visto que la mayoría de trabajos previos sobre corrosión de armaduras en presencia de cenizas volantes comienzan la contaminación de las probetas tras un mínimo de 28 días de curado. Sin embargo, en el caso real de las estructuras portuarias hormigonadas in situ en contacto con agua de mar, estas condiciones de curado inicial en ausencia del contaminante no es posible. Son menos los que han estudiado qué es lo que sucede a edades tempranas (Pastor et al. 2016). La publicación en 2012 de Ortega et al. (J. M. Ortega et al. 2012) pone de manifiesto la importancia de las condiciones de curado en el empleo de cementos con adiciones, entendiéndose el curado desde el primer día de elaboración del material.

Es común atribuir la corrosión de armaduras en ambiente marino a la llegada de los cloruros presentes en el agua de mar por un mecanismo predominantemente de difusión. El valor de los coeficientes de difusión depende de multitud de factores como el tipo de ceniza volante empleada, la

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

edad del material, las condiciones de curado, el porcentaje de sustitución del cemento por la adición o la relación agua:cemento. Por tanto es difícil encontrar conclusiones generales sobre los valores del coeficiente de difusión en presencia de cenizas volantes a excepción de que a largo plazo (años) el uso de cenizas volantes supone menores valores de coeficientes de difusión. Esta dificultad a la hora de encontrar conclusiones comunes se hace especialmente notable en el caso del comportamiento en difusión a edades tempranas. En este caso, parece que el uso de cenizas volantes es perjudicial a edades tempranas aunque existen poco trabajos a este respecto. Además, la mayoría de autores estudian la difusión en presencia de cenizas volantes transcurrido un tiempo mínimo de curado.

Por otro lado, aceptado el beneficio a largo plazo de las cenizas volantes, se ha observado que no existe una fecha exacta en la que los autores se pongan de acuerdo sobre cuándo empiezan a atener relevancia las reacciones puzolánicas, probablemente porque este hecho dependa de múltiples factores. En ese sentido, sería interesante estudiar en cada caso las particularidades de la ceniza empleada.

Estas incertidumbres nos llevan al planteamiento de los siguientes objetivos:

- 1) Estudiar la difusión de dos cementos comerciales españoles con diferente sustitución de cemento por ceniza volante de manera que se conozcan estas propiedades en dos cementos ampliamente empleados en el mediterráneo español.

Se examinarán las propiedades de transporte desde edades tempranas y a edades avanzadas, y no solo a los 28 días, con objeto de reflejar de manera más real la situación de las estructuras portuarias de hormigón armado.

Para poder dar soporte a los resultados obtenidos, se llevará a cabo un análisis de las propiedades microestructurales de estos cementos a diferentes edades.

- 2) Realizar un estudio de corrosión de armaduras en presencia de cenizas volantes mediante la elaboración de probetas de hormigón armado parcialmente sumergidas en una disolución de agua con NaCl que simule la concentración de agua de mar y comparar los resultados con un cemento sin adición. De esta manera se pretende simular una situación lo más parecida posible a la de una estructura de hormigón armado en una zona portuaria. En este caso, la contaminación de nuevo se realiza a edades tempranas sin establecer un tiempo de curado de 28 días. Además, se empleará un cemento con alto contenido de adición de ceniza volante (45%).

Estos dos objetivos principales se desglosan estratégicamente en otros secundarios organizados en tres bloques de trabajo tal y como se indica a continuación:

BLOQUE A

- Estudiar las diferencias microestructurales generadas en probetas de mortero por el uso de diferente cantidad de adición de ceniza volante y su evolución en el tiempo empleando una técnica experimental tradicional, la Porosimetría de Intrusión de Mercurio.
- Utilización de la técnica de Espectroscopía de Impedancia, no destructiva, para el estudio de la microestructura de morteros con adición de cenizas volantes.
- Analizar la posible influencia de dichas variaciones microestructurales en la resistencia al paso de iones cloruro a partir de ensayos de migración de cloruros forzada por campo eléctrico.

- Empleo de la técnica de Espectroscopía de Impedancia como posible técnica de evaluación del coeficiente de difusión en los ensayos de migración forzada de cloruros.

BLOQUE B

- Análisis de la difusividad del ion cloruro en probetas armadas de mortero con y sin adición de cenizas volantes a partir de dos técnicas:
 - Medida del frente de avance de los cloruros con el tiempo
 - Monitorización en continuo del potencial de corrosión del acero embebido

BLOQUE C

- Comparar el diferente comportamiento frente a la corrosión de armaduras de probetas de mortero y hormigón con cenizas volantes respecto a probetas patrón (sin adiciones) a partir de la técnica de Resistencia de Polarización Lineal y de Intersección de las Pendientes de Tafel.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. Metodología

3. 1. Preparación de probetas

Este apartado se divide en tres bloques experimentales coincidiendo con los tres bloques expresados en el apartado de objetivos. En el primero de estos bloques se estudian las características microestructurales en probetas de mortero de cemento con diferente proporción de cenizas volantes. En el segundo se analiza la difusión de cloruros en probetas de mortero armadas elaboradas con y sin adición de ceniza volante. Finalmente, el tercer bloque está dedicado al estudio del comportamiento frente a la corrosión de aceros embebidos en probetas de hormigón armado con y sin adición de cenizas volantes.

*Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión***BLOQUE A**

Para el estudio microestructural se elaboraron probetas de mortero con dos tipos de cemento con adiciones comerciales:

- EN 197-1 CEM II/B-V 32.5 R
- EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N

Según los datos del fabricante, el primero se trata de un cemento Portland con un 25% en masa de sustitución de clínker por ceniza volante sílicea (V). El segundo se trata de un cemento puzolánico con adición exclusiva de ceniza volante en un 45% en masa.

Se elaboraron 12 probetas de mortero cilíndricas de 10 cm de diámetro y 10 cm de alto (Figura 1.12). Para el amasado se siguió la norma UNE-EN 196-1:2005 empleando arena normalizada y siguiendo la dosificación que se muestra en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4: Dosificación de los morteros

Material	Masa (g)
Cemento	450
Arena	1350
Agua	180
Plastificante (policarboxilato)	4.5

Esta dosificación supone una relación agua/cemento de 0.4 y una relación árido/cemento de 1:3. Se añadió un 1% de plastificante Sika VISCOCRETE 5-700 respecto a la masa del cemento para lograr mejor trabajabilidad del material.

Los ensayos llevados a cabo en las probetas confeccionadas están resumidos en la Tabla 1.5. Los ensayos de Porosimetría de Intrusión de Mercurio se llevaron a cabo en el grupo ENCOMAT de la Universidad de Vigo.

Tabla 1.5: Designación de las probetas de mortero elaboradas según el ensayo al que van destinadas

Designación Ensayo	Abreviatura	Tipo de cemento empleado
Porosimetría de Intrusión de Mercurio	PIM	CEM II/B y CEM IV/B (V)
Espectroscopía de Impedancia	EI	CEM II/B y CEM IV/B (V)
Migración Forzada de Cloruros por campo eléctrico	MFC	CEM II/B y CEM IV/B (V)
Espectroscopía de Impedancia durante el ensayo de Migración	EIM	CEM II/B y CEM IV/B (V)

Una vez desmoldadas las probetas, éstas fueron cortadas en discos de diferente espesor según el ensayo al que fueran destinadas, o bien rotas en pequeños pedazos en el caso de las muestras para Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM). Hasta el momento de ser ensayadas, las probetas permanecieron en cámara de humedad (95% HR, 20°C).



Figura 1. 12: Probetas de mortero una vez desmoldadas.

BLOQUE B

Para el segundo bloque experimental se elaboraron probetas de mortero con y sin adición de cenizas volantes a las que se les embebió una barra de acero. Los cementos comerciales empleados fueron los siguientes:

- EN 197-1 CEM I 42.5 R
- EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N

La elección del tipo de cemento se basa en los resultados obtenidos en el BLOQUE A tal y como se comprobará más adelante. Se confeccionaron probetas de 5 cm y 10 cm de diámetro con una altura aproximada de 10 cm. En el momento del amasado, a dichas probetas se les colocó en su interior una barra de acero corrugada de 12 cm de longitud cortada a partir de una Barra-8 x 6000 - B-500 SD UNE 36065:2011 – UNE-EN 10080:2006 de diámetro 8 mm.

Previo al amasado se decidió llevar a cabo la limpieza del acero (Figura 1. 13 izquierda). Para ello, se siguió el siguiente procedimiento:

Se introducen los aceros en el baño de ultrasonidos sumergidos en disolución de hexametiltetramina en HCl 1 M durante 1 minuto.

Lavado de los aceros con agua

Inmersión de los aceros en acetona para acelerar el secado

- 1) Secado con aire caliente
- 2) Registro de la masa previendo un posible cálculo posterior de pérdida de masas.

Una vez limpios los aceros, éstos se encintaron y numeraron (Figura 1. 13 derecha). El objetivo del encintado es controlar la superficie lateral expuesta a la corrosión de forma que pueda calcularse la densidad de intensidad de corrosión por superficie. La altura de acero expuesto a la corrosión fue de 6 cm lo que implica un área lateral expuesta a la corrosión de 15.08 cm².

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

Figura 1. 13: Baño de aceros en ultrasonidos (izquierda) y posterior encintado (derecha).

La arena empleada fue arena normalizada según UNE-EN 197-1. La dosificación de los morteros se muestra en la Tabla 1. 6. La relación agua/cemento fue de 0.5.

Tabla 1. 6: Dosificación probetas de mortero armadas

Material	Masa (g)
Cemento	450
Arena	1350
Agua	180
Plastificante (policarboxilato)	4.5

Durante el amasado se siguió el siguiente procedimiento:

- Amasado en amasadora según EN 196-1.
- Vertido del mortero en los moldes en tres tongadas.
- Compactación de cada tongada mediante 20 golpes.
- Cosido de las tongadas con varilla metálica mediante 20 entradas de la varilla en la probeta.
- Introducción del acero en la probeta
- Golpeo (20 golpes) ligero lateral de la probeta para asegurar la buena adherencia mortero-acero

Una vez las probetas quedaron amasadas, se las cubrió con una bolsa durante las primeras 24 horas para evitar la pérdida de humedad del material. A las 24 horas se desmoldaron las probetas (Figura 1. 14) y se introdujeron en cámara húmeda (95% HR, 20°C). Para evitar la oxidación de la zona del acero expuesta, se la recubrió con vaselina. El tiempo de curado fue de 3 meses.



Figura 1. 14: Probetas de mortero de 5 cm y 10 cm de diámetro una vez desmoldadas.

BLOQUE C

Para el tercer bloque experimental se confeccionaron probetas de hormigón armado con los siguientes tipos de cemento:

- EN 197-1 CEM I 42.5 R
- EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N

El primero, que ha sido empleado como patrón, se trata de un cemento Portland tipo CEM I cuya composición es entre un 95% y un 100% de clínker (Ministerio de la Presidencia 2008). La elección del cemento tipo IV se basa en los resultados del primer bloque como se explica más adelante. Los ensayos en este caso fueron destinados a conocer el estado de corrosión del acero de las probetas mediante diferentes técnicas.

Se confeccionaron probetas de 10 cm de diámetro y 10 cm de altura. A estas probetas se les colocó en el momento de amasado una barra de acero corrugada de 12 cm de longitud cortada a partir de una Barra-8 x 6000 - B-500 SD UNE 36065:2011- UNE-EN 10080:2006 de diámetro 8 mm. La dosificación del hormigón empleado se muestra en la Tabla 1. 7. Se añadió 1.5% de plastificante Sika VISCOCRETE 5-700 respecto a la masa del cemento. La relación agua/cemento fue de 0.5.

Tabla 1. 7: Dosificación del hormigón empleada. Designación de áridos según UNE 146901:2008.

Material	Masa (kg)
Cemento	350
AG – 6/12 – T – C	714
AF – 4/6 – T – C	489.5
AF – 0/4 – T – C	662.75
Agua	180175
Plastificante (policarboxilato)	5.25
Relación a/c	0.5

Para asegurar cuál era la cantidad de área lateral expuesta a los cloruros, los aceros se aislaron en los extremos. De esta manera, no sólo se consigue conocer con exactitud la cantidad de superficie expuesta a la corrosión (6 cm de altura x $2 \times \pi \times 0.4$ cm de radio) sino que además se asegura que la distancia desde el acero hasta la superficie del hormigón es la misma horizontal y verticalmente.

Una vez confeccionadas, las probetas se introdujeron en la cámara de humedad (95% HR, 20°C) hasta su posterior ensayo. Entre 2 y 7 días después del hormigonado, se procedió a la extracción de testigos de 5 cm de diámetro (Figura 1. 15). El tamaño del árido empleado hacía complicada la utilización de moldes de 5 cm de diámetro si se quería asegurar una buena compactación. Por este motivo se decidió fabricar probetas de 10 cm de diámetro y posteriormente extraer testigos de 5cm a partir de ellas. Fue necesario esperar unos días para asegurar que la extracción de las muestras pudiera hacerse sin la rotura del material.



Figura 1. 15: Hormigonado de las probetas de 10cm de diámetro (izquierda), extracción de testigos (centro) y obtención de las probetas definitivas de diámetro 5 cm (derecha).


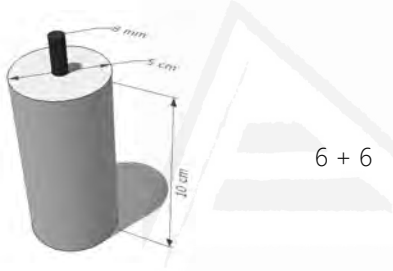

Tras un curado de 7 días comenzaron los ensayos. Para ello, las probetas fueron sumergidas parcialmente en disolución NaCl al 3 %. Una vez sumergidas parcialmente se procedió a realizar los siguientes ensayos durante 6 meses:

- Obtención de la Intensidad de corrosión a partir del método de la resistencia de polarización lineal (RPL).
- Obtención de la Intensidad de corrosión a partir del método de la extrapolación (ME).

RESUMEN DE LOS TRES BLOQUES

La Tabla 1. 8 resume los materiales y ensayos llevados a cabo en el capítulo 1.

Tabla 1. 8: Resumen de las probetas y ensayos realizados en el Capítulo 1.

Material	Tipo de Probeta	Nº de Probetas	Ensayo
BLOQUE A			
EN 197-1 CEM II/B-V 32.5 R Y EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N			Estudio microestructura por: - PIM - EI Obtención del Coef. de Difusión: - mediante Ensayos de Migración de Cloruros Forzada por Campo Eléctrico - a partir de Medidas de EI durante los ensayos de Migración Forzada
BLOQUE B			
EN 197-1 CEM I 42.5 R Y EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N			Evaluación de la difusividad del ion cloruro a partir de la monitorización del potencial de corrosión del acero y del avance del frente de cloruros.
BLOQUE C			
EN 197-1 CEM I 42.5 R Y EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N			Obtención de I _{corr} a partir de: - método de la Resistencia de Polarización - método de Interpolación de las pendientes de Tafel :

3. 2. Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM)

La PIM es una técnica de caracterización microestructural que permite detectar poros de entre 360µm y 5nm de diámetro ($360 \cdot 10^{-3} \text{mm} - 0.005 \cdot 10^{-3} \text{mm}$). El método está basado en la llamada *Ley de Washburn* (ecuación 1. 1). Esta ley mide la presión necesaria para hacer introducir un determinado líquido dentro de un orificio (poro) de diámetro concreto.

$$D = \frac{-4\gamma \cos\theta}{P} \quad 1.1$$

En esta expresión (ecuación 1. 1), *D* representa el diámetro del poro, *γ* es la tensión superficial del líquido empleado, *θ* corresponde al ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del sólido y finalmente *P* es la presión necesaria para hacer entrar el líquido en el poro.

Es imprescindible que el líquido utilizado no sea capaz de introducirse dentro de los poros del sólido por capilaridad, por ello el mercurio es el elemento elegido. Este metal líquido tiene un valor de tensión superficial de $4.85 \cdot 10^{-1} \text{ N/m}$ y este valor tan alto, hace imposible que este metal líquido pueda entrar en los poros por capilaridad.

La citada Ley de Washburn proporciona las relaciones entre presión necesaria y tamaño de poro por el que es capaz de penetrar el mercurio (a mayor presión requerida, tamaño de poro menor). De esta manera es posible saber qué cantidad de volumen de poros con ese diámetro específico, contiene el material que está siendo ensayado.

Uno de los inconvenientes que presenta esta técnica es que sólo es válida para conocer los diferentes grupos de tamaños de poros, también llamados familias, que existen en el sólido, así como los volúmenes susceptibles de ser rellenados por el mercurio. Ahora bien, lamentablemente los datos de volúmenes de familias de poro no se corresponderán al 100% con el volumen real (Diamond 1999)(Diamond 2000). Además, se ha demostrado que los valores de tamaño de poro que se dan como resultado a partir de este método, son algo menores a los reales (Gallé 2001)(Diamond 2000).

Además de los volúmenes de huecos susceptibles de ser rellenados por el mercurio, el estudio con porosimetría también proporciona el dato de cantidad de mercurio retenido en las muestras tras el ensayo. Los poros tienen formas muy diversas y muchas veces, el cuello del poro es mucho menor que el diámetro interior del mismo. Cuanto mayor sea el volumen que queda retenido en las muestras, mayor será la tortuosidad de estos poros.

Para la realización de estas medidas, se tomaron varias muestras a diferentes edades de fraguado: 1, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 18, 21, 25 y 31 días. Las muestras para porosimetría consistían en unos trozos extraídos de las probetas por rotura de las mismas con martillo. Los pedazos se golpearon hasta conseguir una forma irregular lo suficientemente pequeña como para poder ser introducida en el penetrómetro. Dado el tiempo que se necesita para realizar cada ensayo de porosimetría (1h 30 min-2 h) y el número de muestras (6 para cada día), se seleccionaron algunas edades para cada material dejando cubierto todo el intervalo temporal.

A fin de detener las reacciones de hidratación en los pedazos extraídos, estos se fueron introduciendo en estufa a 50 °C según iban cumpliendo la edad deseada. Transcurridas al menos 48 horas en estufa, se empaquetaban individualmente y se introducían en un recipiente hermético con gel de sílice de manera que se garantizase la no absorción de humedad por parte de las muestras. De esta manera, se evitaba la posible reactivación de las reacciones de hidratación.

El equipo utilizado para realizar las medidas de P.I.M. fue el Autopore IV 9500 de Micromeritics. Este equipo consta de tres cámaras. Dos de ellas, llamadas puertos de **baja presión**, realizan el vaciado de aire y el análisis de poros correspondientes a las presiones entre 0.5 y 30 psia («pounds-force per square inch absolute») lo que equivale a un rango de 3 a 207 kPa y que se corresponde con poros susceptibles de ser rellenados por mercurio cuyo diámetro esté comprendido entre $360\mu\text{m}$ y $6\mu\text{m}$ ($360\cdot 10^{-3} - 6\cdot 10^{-3}$ mm). La tercera cámara recibe el nombre de puerto de **alta presión** y en él se realiza el análisis de poros entre las presiones 30 psia a 33000 psia (207kPa a 228 MPa), lo que proporciona información de los poros de diámetro entre $6\mu\text{m}$ y 5nm ($6\cdot 10^{-3} - 0.005\cdot 10^{-3}$ mm). Una vez alcanzado este valor máximo, el equipo va disminuyendo la presión hasta alcanzar el valor de presión atmosférica con el que se llega al final del ensayo.

Medida en Baja Presión

Antes de comenzar a introducir el mercurio y proceder a la medida en sí, es necesario vaciar los poros de la probeta y el aire que pueda existir dentro del penetrómetro. Para ello se utiliza una bomba con la que se reduce la presión hasta alcanzar los $50\mu\text{mHg}$. En este punto se considera que se ha alcanzado al vacío. Una vez hecho esto, se inicia la primera fase que comienza por llenar de mercurio el penetrómetro en el cual se encuentra la muestra. Una vez la muestra se encuentra totalmente rodeada de mercurio se inicia la medida de porosimetría real. La presión sobre el mercurio se ejerce por medio de nitrógeno comprimido y la medida del volumen de mercurio que penetra en la muestra se obtiene a través de una medida eléctrica de capacidad en el vástago (Figura 1. 16). Con el fin de determinar de una forma fiable este volumen, se espera un tiempo de 10 segundos para cada incremento de presión y se mantiene la presión sobre el mercurio constante hasta que se toma la medida del volumen de Hg introducido en la muestra.



Figura 1. 16: Penetrómetro con muestra lleno de mercurio. Fuente: elaboración propia.

Medida en Alta Presión

Una vez que se finalizada la intrusión a baja presión se traslada el conjunto penetrómetro-muestra-mercurio hasta el puerto o cámara de alta presión donde dará comienzo la segunda fase del ensayo. El fundamento de esta segunda parte es exactamente el mismo que en la primera parte, con la única diferencia de que ahora la presión aplicada va desde 207 kPa hasta 228 MPa. En esta parte del ensayo la presión se ejerce sobre el mercurio por medio de un aceite no compresible y no conductor de manera que sea posible realizar la lectura del volumen de intrusión de mercurio usando la misma medida de la capacidad que en la parte de baja presión. Al igual que en la fase anterior de baja presión, se garantiza que el mercurio ha penetrado en los poros esperando un tiempo de 10 segundos para cada "escalón de presión" durante los cuales la presión se mantiene en un valor constante, antes de realizar la medida.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

Al alcanzar la máxima presión permitida por el equipo, la presión en la cámara debe volver a presión atmosférica para poder ser abierta y recuperada la muestra. Durante esta etapa de extrusión el equipo continúa midiendo. Gracias a ello, es posible obtener el dato de volumen de mercurio retenido en la muestra al finalizar el ensayo. Una vez alcanzada la presión atmosférica, el ensayo se considera terminado.

La Tabla 1. 9 muestra un resumen de los intervalos de presión y diámetros de poros asociados a ellos durante el ensayo de PIM.

Tabla 1. 9: Escalones de presión y diámetros asociados en el ensayo de PIM.

	Presión (kPa)	Diámetro Poro (10 ⁻³ mm)
BAJA PRESIÓN		
Vacío	101.3	-
	0.38	-
Llenado de Hg		
Intrusión	3.5	360
	206.8	6
ALTA PRESIÓN		
Intrusión	206.8	6
	227527.0	0.005

Las representaciones más comunes de los datos ofrecidos por esta técnica son la llamada curva de intrusión-extrusión y la conocida como curva de familias de poros. En la primera es posible observar el volumen de mercurio introducido en la muestra para cada escalón de carga. En la segunda se relaciona el logaritmo diferencial del volumen de mercurio introducido con el tamaño de poro asociado al escalón de presión correspondiente. Esta última representación nos permite visualizar las familias de poros presentes en la muestra. A partir de un ajuste a funciones Gaussianas es posible obtener el tamaño central de cada familia. Finalmente es posible calcular también el volumen de mercurio total que se ha introducido en dicha familia, lo que puede traducirse en su contribución a la porosidad total de la muestra.

3. 3. Espectroscopía de Impedancia (EI)

La Espectroscopía de Impedancia (EI) es un método de medida que permite estudiar las propiedades dieléctricas de los materiales y de sus interfaces. Este concepto es tan amplio, que su aplicación abarca grandes y diferentes campos de estudio. En nuestro caso, será la herramienta que nos permita conocer y observar la evolución en el tiempo de las propiedades de un dieléctrico, el mortero de cemento o el hormigón: microestructura, humedad, etc (Cabeza et al. 2002)(Sánchez et al. 2008)(Cabeza et al. 2003)(Sánchez et al. 2013).

Utilizaremos el resto de técnicas (PIM, método de la intersección, etc.) como complemento de los resultados obtenidos por EI. El intervalo de frecuencias empleado condicionará si los fenómenos estudiados tienen que ver con el estudio de la microestructura del conglomerante o con el de la posible corrosión del acero embebido en él.

Fundamento físico-matemático

El fundamento de esta técnica se basa en el siguiente principio: *Cuando a un sistema que se encuentra en estado de equilibrio, se le aplica una perturbación mediante una señal eléctrica de una determinada frecuencia (un campo eléctrico), dicho sistema tiende a anular esa perturbación.* Es imprescindible que la perturbación que se aplique se haga alrededor del estado de equilibrio, y que sea lo suficientemente pequeña como para no desplazar al sistema de dicho equilibrio. Perturbar el sistema no es más que aplicar mediante unos electrodos una onda sinusoidal, bien en potencial, con lo que se obtendría como respuesta una corriente entre estos electrodos (método potencióstático), o bien en intensidad de corriente obteniendo como respuesta una diferencia de potencial entre los electrodos (método galvanostático). En nuestro caso se aplicará el método galvanostático. El tiempo que necesita el mencionado sistema para recuperar su estado de equilibrio, es decir, para relajarse, se conoce como **constante de tiempo** asociada a dicho proceso. El estudio de estas constantes de tiempo, de estos procesos de relajación, es lo que nos proporcionará información del material medido.

Las constantes de tiempo vienen determinadas por la expresión 1. 2, en la cual la f es frecuencia característica asociada a esa constante de tiempo y τ es la constante de tiempo. De la ecuación se deduce que los procesos que implican una relajación lenta aparecerán en espectros de impedancia a bajas frecuencias, y los procesos que lleven asociados constantes de tiempo pequeñas, aparecerán en la región de altas frecuencias de los espectros de impedancia.

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad 1. 2$$

En el caso de este estudio, se aplica una perturbación a un sistema (hormigón armado, mortero o pasta) en el que pueden existir elementos que actúen como bobinas, como condensadores o como resistencias puras todos ellos combinados de diferentes formas. Por tanto, la respuesta obtenida en forma de corriente eléctrica tendrá un desfase con respecto a la señal en potencial, $E(t)$, aplicada.

La impedancia del sistema, $Z(t)$, se define como la relación entre la perturbación aplicada $E(t)$ y la respuesta en intensidad $I(t)$ asociada a ella (1. 3). De algún modo representa la combinación de las resistencias de todos los componentes del circuito teórico.

$$Z(t) = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t - \varphi)} \quad 1. 3$$

Conociendo pues la respuesta del sistema, $I(t)$, la obtención de $Z(t)$ es sencilla. Asociando este valor de $Z(t)$ a un determinado circuito eléctrico teórico que se habrá elegido inicialmente, podremos obtener los valores de resistencias, capacidades e inductancias que más tarde relacionaremos con diferentes comportamientos físicos de nuestro sistema. La clave está en elegir el circuito teórico que mejor represente con sus parámetros las propiedades físicas que pretendemos conocer.

Lo normal es encontrar la impedancia expresada como valor complejo. Para poder llegar a esa expresión, es necesario encontrar una relación entre la tensión (1. 4), la intensidad (1. 5) y la expresión de Euler (1. 6).

$$E = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad 1. 4$$

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t - \beta) \quad 1. 5$$

$$e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x) \quad 1.6$$

Tanto la expresión $A = A_0 \sin(\omega t - kx)$ como $A = A_0 \cos(\omega t - kx)$ son ondas senoidales y se relacionan entre sí según la ecuación 1. 7:

$$A_0 \sin(\omega t - kx) = A_0 \cos(\omega t - kx + \frac{\pi}{2}) \quad 1.7$$

Para el cálculo de la impedancia es preciso conocer la posición relativa, el desfase, entre una onda y la otra, para lo cual es indiferente expresar el potencial como $E_0 = E_0 \sin(\omega t)$ o como $E_0 = E_0 \cos(\omega t)$, puesto que lo realmente importante es la diferencia de fase entre I y E . Por este motivo, y ayudándonos de la expresión de Euler, el potencial y la intensidad pueden expresarse de forma compleja según se muestra en las expresiones 1. 8 y 1. 9:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \Rightarrow E(t) = E_0 \cdot e^{j\omega t} \quad 1.8$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \Rightarrow I(t) = I_0 \cdot e^{j(\omega t - \varphi)} \quad 1.9$$

De forma análoga, la impedancia puede expresarse según 1. 10.

$$\begin{aligned} Z(t) &= \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \varphi)} = \frac{V_0 \cdot e^{j(\omega t)}}{I_0 \cdot e^{j(\omega t - \varphi)}} = \frac{V_0}{I_0} \cdot e^{j(\omega t - \omega t + \varphi)} = Z_0 \cdot e^{j\varphi} = \\ &= Z_0 (\cos\varphi + i\sin\varphi) = Z_0 \cos\varphi + iZ_0 \sin\varphi = Z' + jZ'' \end{aligned} \quad 1.10$$

De esta forma la impedancia queda totalmente definida especificando la magnitud y el ángulo de fase o bien las partes real e imaginaria (Z' y Z'').

Tal y como se ha comentado unos párrafos más arriba, es preciso que la perturbación aplicada sea lo suficientemente pequeña como para poder considerar lineal la zona alrededor del estado de equilibrio. De esta manera, puede aceptarse que si a nuestro sistema le aplicamos una perturbación en forma de señal de potencial sinusoidal (1. 11), éste intentará volver a sus estado de equilibrio respondiendo con una señal en intensidad (1. 12) también sinusoidal y de frecuencia igual a la de la perturbación emitida.

$$E = E_0 + \Delta E \cos(\omega t) \quad 1.11$$

$$I = I_0 + \Delta I \cos(\omega t + \varphi) \quad 1.12$$

En estas dos expresiones, I_0 y E_0 son los valores de intensidad de corriente eléctrica y potencial para el estado de equilibrio, también llamado estacionario. ΔE e ΔI son las amplitudes de las ondas de potencial introducido (perturbación) y de intensidad de corriente con la que responde el sistema respectivamente. ω es la frecuencia angular del sistema ($\omega = 2\pi f$) y φ es el ángulo de desfase entre la intensidad de corriente y el potencial. Finalmente la impedancia del sistema puede calcularse como el cociente entre estas dos magnitudes (1. 13):

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{j\varphi} = |Z| \cdot (\cos\varphi + j\sin\varphi) = Z_0 \cos\varphi + iZ_0 \sin\varphi = Z' + jZ'' \quad 1.13$$

La espectroscopía de impedancia, toma cada vez más importancia (Cabeza et al. 2006)(Andrade et al. 1999)(Christensen et al. 1994)(Cabeza et al. 2002)(Sánchez et al. 2013). Esto se debe, en primer lugar, por tratarse de un método no destructivo de estudio y en segundo lugar por el amplio abanico de procesos de los que es capaz de dar información, gracias a la evolución de los equipos electrónicos cada vez más precisos y con rangos de frecuencias de trabajo más amplios. Ha de tenerse en cuenta el hecho de que cuánto mayores sean las frecuencias con las que se trabaje, mayor será la inducción parásita que generarán los cables en las medidas.

Elección del rango de frecuencias

El espectro de impedancia es la respuesta, en nuestro caso de un sólido, a una perturbación. Es por tanto un reflejo de la respuesta dieléctrica del sólido, siempre y cuando se mida el espectro en el rango de frecuencias adecuado, de ahí la importancia del cálculo de las constantes de tiempo. Para pastas y morteros de cemento, los fenómenos de interés tienen lugar en el rango de frecuencias comprendido entre 100Hz – 100MHz (100Hz – 100·10⁶Hz). Por tanto el rango de frecuencias estudiado estará comprendido entre los 100Hz y los 100MHz.

Al estudiar las propiedades dieléctricas de un sólido, estamos estudiando cómo reacciona dicho sólido ante la interacción de una onda electromagnética (perturbación) con una frecuencia determinada. Por otro lado, las propiedades dieléctricas son el reflejo de los fenómenos microscópicos que están teniendo lugar en dicho sólido como veremos a continuación.

Hasta ahora, hemos hablado de «respuesta» del sólido como intento de éste de volver a su estado de equilibrio en el que se encontraba, pero sin explicar en detalle en qué consiste esta respuesta.

Antes de producirse la perturbación, las moléculas se encuentran distribuidas de forma aleatoria dentro del sistema, por lo que puede considerarse que el momento dipolar medio es aproximadamente cero. Sin embargo, al aplicar el campo, el intento de anularlo por parte de las moléculas hace que estas dejen de estar distribuidas de forma aleatoria, con lo que el momento dipolar ya no es nulo. Este fenómeno recibe el nombre de polarización del dieléctrico. Además, este tipo de polarización que surge como reordenación de los dipolos presentes en el sólido, recibe el nombre de *polarización orientacional*. En función de que dentro del cuerpo se movilen moléculas, grupos de moléculas, cargas libres o unidas a su núcleo, etc., el fenómeno de polarización es de un tipo u otro tal y como muestra la Tabla 1. 10.

Tabla 1. 10: Tipos de polarización

POLARIZACIÓN		
Polarización Orientacional	Reordenación de los dipolos del dieléctrico dando lugar a un momento bipolar no nulo.	
Polarización Inducida	Electrónica	Se generan dipolos por desplazamiento de las nubes de electrones de los átomos.
	Iónica	Se generan dipolos por reordenación de iones dando lugar a un momento bipolar permanente.
Mecanismo de Polarización Interfacial	Desplazamiento de las cargas presentes en las regiones que unen las diferentes fases del sólido	

El fenómeno de polarización de un dieléctrico se debe a la presencia de todo estos tipos de polarización. Al ir variando la frecuencia de la onda campo eléctrico, irá predominando de manera más significativa un tipo de polarización u otro o incluso se darán los tres por igual. Como el campo que aplicamos es variable, los diferentes tipos de polarización que aparecen se traducen en diferentes

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

vibraciones. Cuando el campo eléctrico que apliquemos tenga una frecuencia que permita estas vibraciones, el fenómeno podrá apreciarse. Si la frecuencia es demasiado alta, no dará tiempo a que los dipolos cambien de orientación, a que las nubes de electrones se desplacen. Si fuera demasiado baja, podría ser insuficiente para que estos movimientos ocurran. Por ello, en función de la frecuencia que tenga el campo, seremos capaces de observar un tipo de fenómeno u otro.

Se ha demostrado que los fenómenos que acontecen en cada tipo de polarización tienen un tiempo característico tal que son capaces de seguir perfectamente la onda electromagnética. Este fenómeno se conoce como «Entrada en resonancia». Para cada acontecimiento existe un rango de frecuencias en el que éste absorbe la máxima energía recibida por la onda.

Lo interesante es saber qué tipo de fenómenos se dan y a qué frecuencia, para poder aplicar un campo eléctrico con un barrido de frecuencia entre dos valores, de manera que podamos abarcar el mayor número posible de fenómenos de los que luego extraeremos información.

El rango de frecuencias de este estudio se encuentra entre los 100Hz y los 100 MHz. Atendiendo a la Tabla 1. 11, en este intervalo, el fenómeno presente es principalmente el de polarización orientacional de los dipolos presentes en las probetas de mortero de cemento.

Tabla 1. 11: Rango de frecuencia según fenómeno.

Frecuencia (Hz)	Fenómeno
10^{20}	Polarización electrónica: transición de electrones en capas profundas
10^{16}	Polarización electrónica: transición de electrones de valencia
10^{12} (zona de infrarrojo)	Polarización iónica y electrónica
10^9 - 10^6 (rango de f de microondas)	Polarización electrónica, iónica y orientacional por rotación de los dipolos.
10^4 - 10^7	Relajación de dipolos
$<10^4$	Relajación de carga espacial y polarización interfacial

Método de realización de las medidas de impedancia

La manera de llevar a cabo la medida condicionará los fenómenos físicos medibles en nuestro sistema y por tanto la elección su circuito equivalente. El análisis de espectroscopía de impedancia nos permite poder realizar las medidas de impedancia según diferentes modalidades. En esta investigación, debido al tipo y forma de material con el que trabajamos, el rango de frecuencias disponible en el equipo, y las propiedades que se han querido determinar, se emplearon las siguientes modalidades: Método de contacto y Método de no contacto.

A.1 Método de contacto

Este método, es el más sencillo de los empleados. Consiste simplemente en colocar los dos electrodos a través de los cuales aplicaremos la perturbación eléctrica, a ambos lados de la probeta y en contacto directo con ella. Al emplear electrodos de superficie circular se minimizan los efectos de borde, pues la relación perímetro/superficie es mínima. El tipo espectro de impedancia que se obtiene a partir de esta forma de medida se muestra en la Figura 1. 18. En este espectro se observa que la respuesta del sólido a la perturbación, aparece en el rango de frecuencias de 100kHz hasta 10MHz aproximadamente. La cola comprendida entre 10kHz y 100Hz, refleja la respuesta de la interfase entre el electrodo y la probeta. Al realizar el ajuste matemático, esta cola habrá de ser eliminada, y tomaremos la información, de los datos obtenidos para frecuencias entre 100kHz y 10MHz.

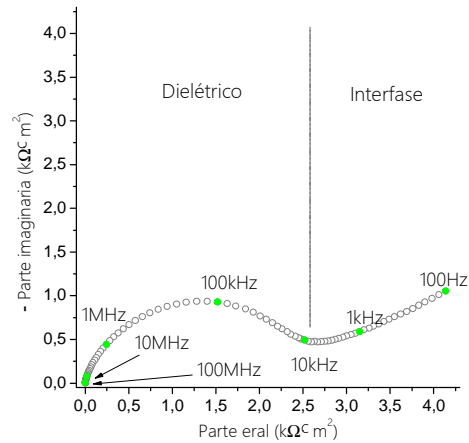
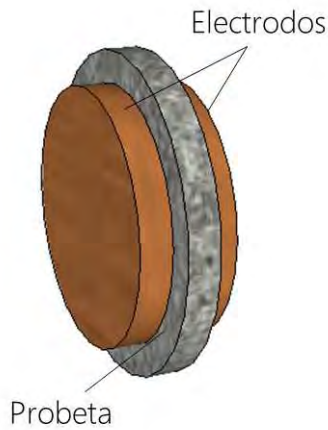


Figura 1. 17: Esquema de medida con contacto. Probeta de mortero entre dos electrodos de cobre a través de los cuales se aplica el campo eléctrico.

Figura 1. 18: Espectro de impedancia de una probeta medida con el método de contacto.

A.2 Método de contacto con aislamiento de la interfase

Este método surge con el fin de poder eliminar los problemas de la interfase electrodo-probeta. Consiste en colocar entre el sólido y el electrodo, un material aislante. En este caso, tendremos que hacer dos medidas. Primero mediremos la impedancia del material aislante, colocando este entre los electrodos, y después mediremos la impedancia del conjunto aislante-sólido-aislante. La impedancia de la probeta, será la diferencia entre estas dos medidas.

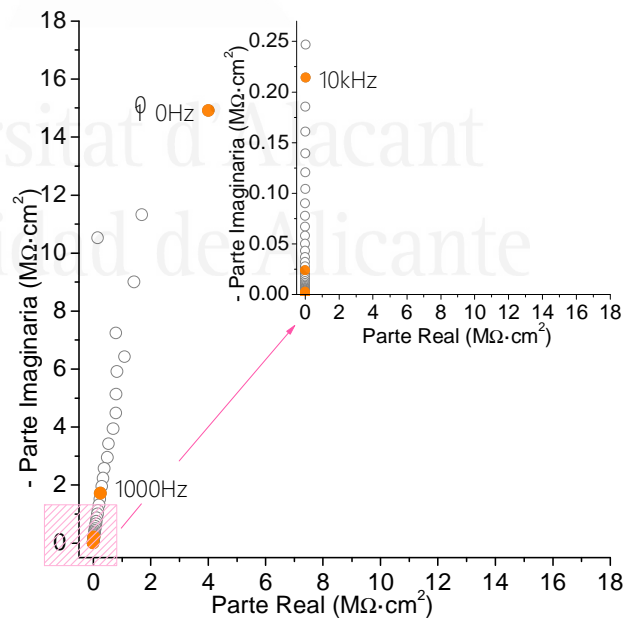


Figura 1. 19: Esquema de medida de contacto con aislamiento de la interfase. Láminas de aislante colocadas entre los electrodos y la probeta.

Figura 1. 20: Espectro de impedancia de una probeta medida con el método de contacto.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

En este caso la representación del espectro de impedancia tal y como se muestra en la Figura 1. 20 no permite observar visualmente el comportamiento de la probeta. Lo que suele hacerse en estos casos es asumir que la impedancia total del sistema es exclusivamente capacitiva (1. 14), lo que nos lleva a la obtención del diagrama de Cole-Cole (Figura 1. 21).

$$Z_{TOTAL} = \frac{1}{j\omega C(\omega)} \Rightarrow C(\omega) = \frac{1}{j\omega Z_{TOTAL}(\omega)} \quad 1. 14$$

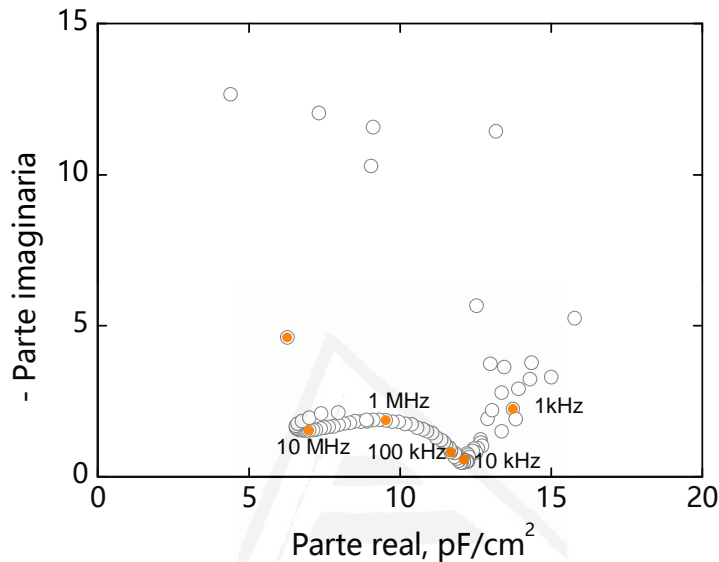


Figura 1. 21: Diagrama Cole-Cole de una probeta de mortero de CEM II a la edad de 86 días medida con el método de contacto con aislamiento de la interfase.

El equipo empleado fue un analizador de impedancia Agilent 4294A, de precisión – ganancia/fase capaz de realizar las medidas dentro del rango de frecuencias requerido: 40Hz – 110MHz. Asimismo, permite realizar medidas de capacidad en el rango de 10-14 F hasta 0.1 F con una resolución máxima de 10-15 F.

Validación de la medida y elección del Circuito Equivalente

Las medidas que se obtienen experimentalmente gracias al equipo de espectroscopía de impedancia son ajustadas a la respuesta de un circuito llamado circuito equivalente. Los valores de los componentes de dicho circuito ofrecerán información sobre las partes del sólido asociadas a ellos. Ahora bien, para poder dar por válido el ajuste es necesario comprobar que las medidas de impedancia se están llevando a cabo de forma correcta. Para ello, se utilizan las llamadas Relaciones de Kramers-Krönig (K-K). Estas ecuaciones (1. 15-1. 18) relacionan de una forma general la parte real e imaginaria de una función compleja de variable real. Su función es la de verificar la validez de la medida experimental realizada.

Dada una función compleja $Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$, siendo $Z'(\omega)$ y $Z''(\omega)$ respectivamente las partes real e imaginaria de la función, j la unidad imaginaria ($j = \sqrt{-1}$), y ω la variable real (en el caso de espectroscopía de impedancia, la frecuencia angular) se pueden escribir las relaciones K-K para esta función (Macdonald & Barsoukov 2005) como:

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad 1.15$$

$$Z''(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad 1.16$$

$$Z'(\omega) - Z'(0) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{\omega}{x}\right) Z''(x) - Z''(\omega)\right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad 1.17$$

$$\varphi(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad 1.18$$

φ : ángulo de fase

ω, x : frecuencias

Z' and Z'' : componentes real e imaginario de la impedancia

El cumplimiento de las relaciones K-K supone que se cumplen los principios de linealidad, causalidad, estabilidad y finitud cuyas definiciones se exponen a continuación:

Causalidad: La respuesta de un sistema se debe únicamente a una perturbación aplicada sobre él.

Linealidad: El sistema ha de comportarse de forma lineal. En el caso de EI, al tratarse de una perturbación en forma de onda sinusoidal, la respuesta lineal ha de ser una onda de la misma frecuencia desfasada un cierto ángulo.

Estabilidad: El sistema debe volver a su estado inicial al cesar la perturbación.

Finitud: La impedancia debe tener un valor finito a frecuencia cero y a frecuencia infinita y poseer valores discretos y continuos a lo largo de todos los valores de frecuencia contenidos en el espectro.

Si estas premisas se cumplen se puede calcular la parte imaginaria de la impedancia a partir de la parte real medida (o viceversa). Si la respuesta del sistema es lineal, la parte imaginaria calculada debe ser igual a la medida experimentalmente. La comprobación del cumplimiento de las relaciones Kramers-Krönig (K-K) se basa en la comparación entre los resultados teóricos transformados (K-K) con los resultados experimentales. En el caso de la espectroscopía de impedancia para probetas de mortero, se han aplicado estas relaciones a fin de validar los datos experimentales y los resultados obtenidos en todas las medidas han sido satisfactorios. La Figura 1. 22 donde puede apreciarse el ajuste del espectro de impedancia realizado a una probeta de mortero (gris) y el correspondiente resultado teórico (naranja) para una de las transformaciones K-K. Teniendo en cuenta que basta con el cumplimiento de una de ellas para que el espectro medido se considere válido, con esto quedaría justificado el uso de esta técnica para el tipo de material que pretendemos medir.

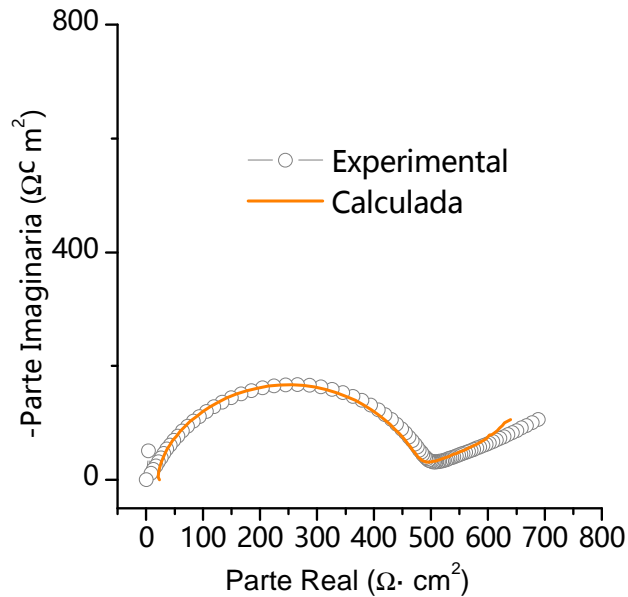


Figura 1.22: Representación de una de las relaciones K-K para una probeta de mortero de cemento tipo CEM IV a la edad de 31 días medida por el método de contacto.

Cálculo de las constantes de tiempo: Análisis de Impedancia Diferencial (AID)

Las constantes de tiempo son únicas y características del proceso al que van asociadas. Es necesario saber cuántas constantes de tiempo se observan en el sólido que se va a estudiar (así como qué valores tienen), lo que determinará las constantes de tiempo que deberá tener su circuito equivalente. Además, es necesario conocer dichas constantes para poder fijar el rango de frecuencia de las perturbaciones aplicadas. Es necesario aplicar una diferencia de potencial al sistema, pero una diferencia de potencial que le afecte de forma que pueda ofrecer información sobre los fenómenos que se están estudiando.

El cálculo de las constantes de tiempo se hace a través del análisis de impedancia diferencial. Esta teoría, propuesta por Stoynov (Stoynov 1989), permite determinar el número de constantes de tiempo que aparecen en un espectro de impedancia. Saber esto, supone saber el número de procesos que pueden verse reflejados en él. Esta técnica se ha utilizado para determinar el número de constantes de tiempo presentes en espectros de impedancia experimentales (Stoynov 1997). Trabajos posteriores (Cabeza et al. 2002)(Sánchez et al. 2008) han aplicado esta técnica para calcular el número de constantes de tiempo presentes en el espectro de impedancia de pastas y morteros de cemento, en la zona comprendida entre 10kHz y 40 MHz.

El fundamento de esta técnica se basa en calcular la constante de tiempo presente en el espectro de impedancia a partir del cálculo de la derivada de la inducción efectiva, L_{eff} , respecto a la parte real, Re , del espectro de impedancia (1. 19).

$$\tau = \frac{dL_{eff}}{dRe} \quad 1. 19$$

La inducción efectiva se calcula como $-Im/\omega$, siendo Im la parte imaginaria del espectro de impedancia medido. Dado que las funciones que se obtienen en un espectro de impedancia no son del tipo $Im(Re)$, sino más bien de tipo $Re(\omega)$ e $Im(\omega)$, la ecuación 1. 19 se puede reescribir según 1. 20:

$$\tau = \frac{dL_{eff}/d\omega}{dRe/d\omega} \quad 1.20$$

El caso más simple y en el que se puede comprobar cómo esta técnica funciona es el de un circuito RC en paralelo. Para este circuito la expresión de la impedancia vendría representada por la 1. 21.

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad 1.21$$

Una vez calculadas las expresiones para la inducción efectiva (1. 22) y la parte real como función de la frecuencia (1. 23), la aplicación de la expresión 1. 20 devuelve una única constante de tiempo para este circuito (1. 24) cuyo valor es $\tau = R \cdot C$.

$$L_{eff}(\omega) = \frac{R^2 C}{1 + \omega^2 (RC)^2} \quad 1.22$$

$$Re(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2 (RC)^2} \quad 1.23$$

$$\tau = \frac{\frac{d}{d\omega} \left(\frac{R^2 C}{1 + \omega^2 (RC)^2} \right)}{\frac{d}{d\omega} \left(\frac{R}{1 + \omega^2 (RC)^2} \right)} = \frac{R^2 C \cdot \frac{d}{d\omega} \left(\frac{1}{1 + \omega^2 (RC)^2} \right)}{R \cdot \frac{d}{d\omega} \left(\frac{1}{1 + \omega^2 (RC)^2} \right)} = \frac{R^2 C}{R} = RC \quad 1.24$$

Si en un espectro de impedancia la constante de tiempo no es única, se obtendrá una función $\tau(\omega)$. Si se hace un recuento del número de frecuencias para las que la función $\tau(\omega)$ tiene un determinado valor y se representa el número de puntos con un determinado valor frente a ese valor de $\tau(\omega)$, los máximos en esa gráfica corresponden con las constantes de tiempo presentes en el espectro de impedancia. A modo de ejemplo, la Figura 1. 23 refleja el espectro de impedancia de una probeta de mortero de cemento tipo CEM IV y su AID, mostrando la existencia de dos constantes de tiempo.

Para espectros de impedancia con dos constantes de tiempo, τ_1 y τ_2 ($\tau_2 > \tau_1$), puede definirse un factor, $q = \tau_2/\tau_1$, que indica el grado de mezcla de las dos constantes de tiempo. Si el valor de q es muy grande las constantes estarán bien separadas, mientras que si es pequeño las dos constantes de tiempo estarán muy mezcladas. Cuando esto último ocurre, puede ser difícil distinguirlas.

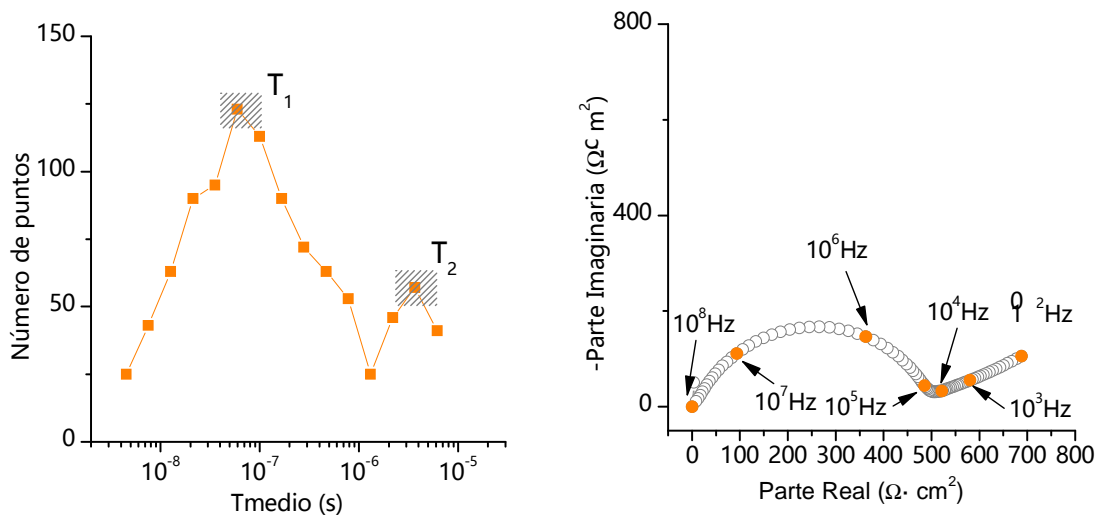


Figura 1. 23: Representación del número de puntos con un valor de τ a partir de los resultados del espectro de una probeta de mortero de cemento tipo IV a la edad de 31 días.

Obtención del Espectro de Impedancia y Circuitos equivalentes

En este trabajo, la señal perturbativa aplicada es una señal en potencial. Se habla de señal sinusoidal puesto que la perturbación se aplica como corriente alterna. Ahora bien, esta perturbación realmente es un barrido de perturbaciones, cada una de ellas bajo un valor de frecuencia que estará comprendido dentro de un rango previamente estipulado que asegure que los fenómenos afectados por la perturbación son aquellos que se pretenden medir. La representación de la impedancia del sistema se conoce como espectro de impedancia y no es más que la representación de la impedancia calculada para cada una de las frecuencias del intervalo de barrido. Es decir, es una medida de la respuesta del sistema para cada una de las frecuencias aplicadas. Por ello, es importante saber elegir este rango de frecuencias. Es necesario saber entre qué valores estarán comprendidas las constantes de tiempo que van asociadas a los fenómenos que son objeto de nuestro estudio.

Existen dos métodos muy conocidos de representación de los espectros de impedancia, los llamados diagrama de Nyquist y diagrama de Bode. El primero de ellos representa la impedancia para cada frecuencia en el plano complejo, pues ya hemos visto que la impedancia es un número complejo. La segunda forma de representación, muestra el logaritmo del módulo de la impedancia y de la fase frente al logaritmo de la frecuencia. Aunque parezca más complejo, en muchas ocasiones este diagrama (Bode) es preferido al de Nyquist.

Como ejemplo de dichas representaciones, la Figura 1. 24 muestra el diagrama de Nyquist (izquierda) y Bode (derecha) asociados al circuito de la Figura 1. 25, para un área de 1 cm^2 .

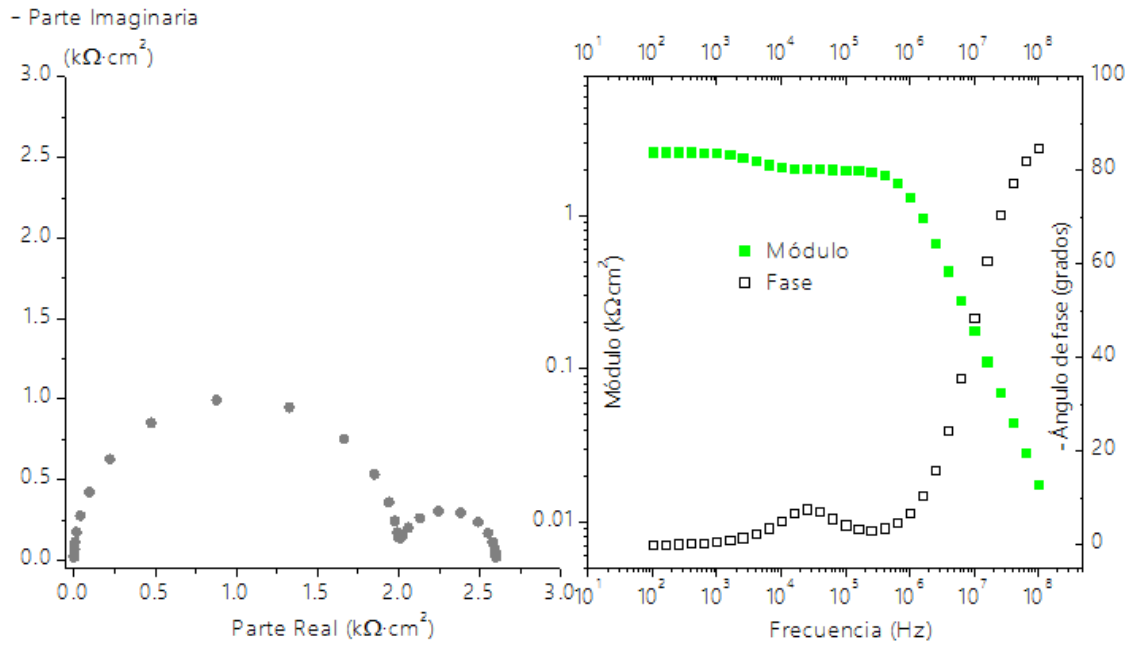


Figura 1. 24: Ejemplo de diagrama de Nyquist (izquierda) y diagrama de Bode (derecha) para el circuito de la Figura 1. 25.

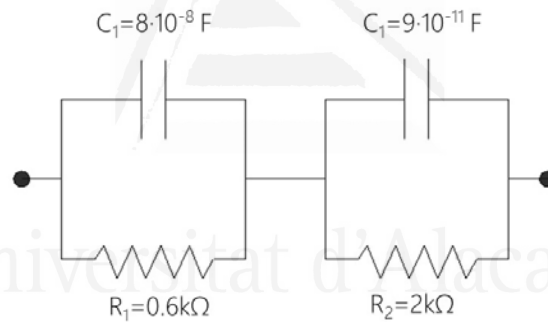


Figura 1. 25: Ejemplo de circuito de dos constantes de tiempo.

Una de las dificultades en el uso de esta técnica reside en la elección del circuito equivalente que servirá de base para el cálculo de los parámetros portadores de información referente a nuestro sistema estudiado. Es decir, es necesario encontrar un circuito eléctrico que represente los fenómenos que tenemos interés de estudiar en nuestras probetas. El circuito seleccionado debe permitir asociar cada uno de sus elementos a diferentes fenómenos desarrollados en el material cementante (fracción sólida, poros ocluidos, poros intercomunicados etc.) o en el acero en caso de que se trate de hormigón armado. Una vez elegido el circuito equivalente, ha de compararse su espectro de impedancia con el obtenido a partir de las medidas de impedancia practicadas sobre nuestras probetas. De esta comparativa se establecerá la idoneidad o no de dicha elección. Cabe destacar que el uso de circuitos equivalentes para modelizar el comportamiento de los sistemas reales queda completamente justificado siempre y cuando se mantenga la hipótesis de linealidad que ya se ha explicado.

Como se ha comentado ya, el intervalo de frecuencias de medida está comprendido entre 10³ y 10⁸ Hz. De las dos constantes de tiempo existentes, la de mayor frecuencia se relaciona con la fase sólida presente en la pasta de cemento y la de más baja frecuencia está relacionada con el electrolito que rellena los poros.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

En este trabajo se han empleado dos circuitos equivalentes según el método de medida empleado pues es necesario tener presente la existencia o no de fenómenos de interfase electrodo-probeta.

En el caso de la medida de contacto con aislamiento de la interfase, método que pretende eliminar el problema de la interfase, el modelo propuesto separa las dos constantes de tiempo. La constante de tiempo asociada a la fase sólida está representada por una capacidad (C_1). La constante de tiempo asociada al electrolito en los poros está representada por una resistencia en serie con una capacidad (R_2, C_2). Este modelo se muestra en la Figura 1. 26.

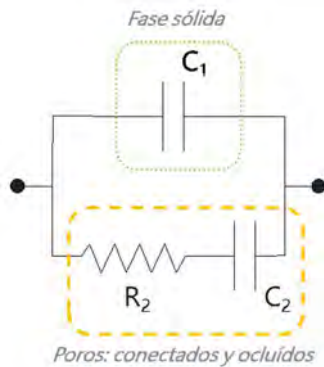


Figura 1. 26: Circuito equivalente para el método de medida con aislamiento de la interfase.

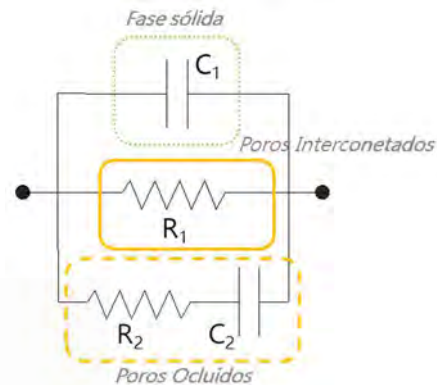


Figura 1. 27: Circuito equivalente para el método de medida con contacto.

Para el método de medida con contacto, el circuito propuesto es diferente pues se han de tener en cuenta los fenómenos de la interfase electrodo-probeta. En este tipo de medidas, el valor de la conductividad de la probeta no es cero, por ello el espectro de impedancia para este modelo no era capacitivo. El modelo propuesto para el ajuste de los espectros de impedancia realizados a través de medida con contacto, es similar al anterior pero incorpora una resistencia R_1 en paralelo a la C_1 y al conjunto C_2R_2 en serie según se muestra en la Figura 1. 27. Este modelo permite diferenciar los poros que están conectados entre sí de los que permanecen aislados.

La realización del ajuste de las medidas a los circuitos equivalentes elegidos, se llevó a cabo mediante un programa informático desarrollado en el Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Alicante por el Doctor de Vera (de Vera Almenar 2006).

3. 4. Resistencia a la penetración de cloruros

En este apartado se presentan diferentes técnicas de medida de la resistencia a la penetración de cloruros, obteniendo como parámetro característico de este fenómeno, el coeficiente de difusión.

En el BLOQUE A, se empleará la técnica de Espectroscopía de Impedancia para la evaluación del coeficiente de difusión. Para ello, se compararán los resultados obtenidos por dicha técnica, con los derivados del ensayo de migración forzada de cloruros por campo eléctrico.

En el BLOQUE C, se analizará la difusividad del ion cloruro en probetas armadas de mortero a través de la monitorización en continuo del potencial de corrosión del acero embebido en las probetas:

3.4.1. Ensayos de migración forzada de cloruros por campo eléctrico según UNE 83987:2009

Tal y como se ha comentado, estos ensayos se llevaron a cabo sobre las probetas de mortero del BLOQUE A. Se empleó la norma UNE 83987:2009 destinada a probetas de hormigón, y se adaptó a las probetas de mortero. Las probetas de mortero para el ensayo se cortaron en discos de 1 cm de espesor (10 cm de diámetro). En este caso se tomó un espesor menor que el que indica la norma para hormigones puesto que al tratarse de morteros, no eran esperables coqueras. Se ensayaron a 4 edades diferentes y por triplicado tal y como queda resumido en la Tabla 1. 12. Todas las probetas tenían una relación a:c 0.6.

Tabla 1. 12: Resumen de las probetas ensayas a migración forzada por campo eléctrico.

Designación de la probeta	14 DÍAS		28 DÍAS		45 DÍAS		75 DÍAS	
	CEM II	CEM IV	CEM II	CEM IV	CEM II	CEM IV	CEM II	CEM IV
II-14-1	IV-14-1	II-28-1	IV-28-1	II-45-1	IV-45-1	II-75-1	IV-75-1	
II-14-2	IV-14-2	II-28-2	IV-28-2	II-45-2	IV-45-2	II-75-2	IV-75-2	
II-14-3	IV-14-3	II-28-3	IV-28-3	II-45-3	IV-45-3	II-75-3	IV-75-3	

Antes de comenzar el ensayo se saturaron de agua las probetas según ASTM C 1202-97. Este proceso puede verse en la Figura 1. 28.

Una vez saturadas las probetas, se procedió al montaje de las células. Para ello, se encintaron las probetas con teflón y cinta aislante para asegurar la estanqueidad del conjunto célula-probeta. Para este motivo además, la célula viene provista de unas gomas que contribuyen a evitar el paso de líquido. A continuación se untó el interior de las células con vaselina para facilitar el encaje de las probetas, se colocaron los electrodos de grafito y se apretaron los tornillos. A continuación, se llenó la cámara preparada para alojar el agua destilada con 400ml de agua ultrapura. Una vez lleno, fue necesario esperar 24 horas antes de llenar la otra cámara con la disolución de cloruro sódico para comprobar que no había pasado agua de un lado al otro de la probeta por falta de estanqueidad o por existir alguna coquera considerable, lo que arruinaría el ensayo. Finalmente se procedió al llenado de la otra cámara con 500ml de una disolución de NaCl 1M. A partir de este momento, se conectaron los electrodos de las distintas células mediante un montaje en paralelo a la fuente de alimentación que proporcionaba una diferencia de potencial de 12 voltios. El resultado final del montaje puede verse en la Figura 1. 29 y Figura 1. 30

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión



Figura 1. 28: Probetas siendo sometidas a la saturación a vacío.

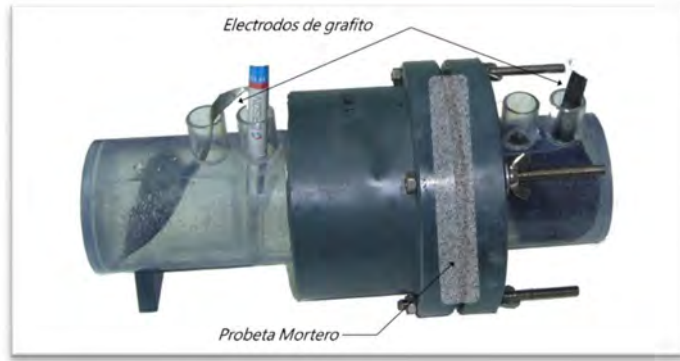


Figura 1. 29: Probeta montada en la célula provista para el ensayo de migración.



Figura 1. 30: Fotografía del ensayo de migración en marcha.

Mientras el ensayo estuvo en marcha, se realizaron dos medidas diarias intentando crear un espacio de tiempo entre medidas de 12 horas. Se registraba:

- fecha y hora de la medida
- conductividad del anolito y del catolito
- pH del anolito y del catolito
- ΔV entre extremos de la probeta
- temperatura de ambas disoluciones (anolito y catolito)

Para la obtención de la conductividad, se utilizó un conductímetro CRISON GLP31. Para la obtención del pH se empleó un medidor de pH CRISON micropH 2001. Por último, para conocer la diferencia de potencial entre las dos caras de la probeta, se idearon dos electrodos con forma de "L" que introduciéndose en los orificios que presentaban las células para las sondas del conductímetro y del medidor de pH lograban llegar hasta ambas caras de la probeta. A su vez, estos electrodos iban conectados a un voltímetro que registraba la diferencia de potencial.

El ensayo concluye en el cálculo de los coeficientes de difusión en estado estacionario y no estacionario según las expresiones 1. 25 y 1. 26 respectivamente:

$$D_s = \frac{A \cdot R \cdot T \cdot l}{z \cdot S \cdot F \cdot Cl \cdot \gamma \cdot \Delta\Phi_{ss}} \quad 1.25$$

$$D_{ns} = \frac{2 \cdot l^2(\nu - 2)}{\tau\nu^2}; \nu = \frac{z \cdot e \cdot (\Delta\Phi)_t}{K \cdot T} \quad 1.26$$

A: pendiente de la ecuación de regresión lineal del tramo del periodo de estado estacionario (mol/s)

R: constante de los gases perfectos en cal/mol·K

T: temperatura media del anolito (°K)

l: espesor de la probeta en cm

z: valencia del ion cloruro (z=1)

Cl: concentración inicial de cloruro en el catolito, en mol/cm³

γ: coeficiente de actividad de la disolución del catolito (*γ* = 0.657)

$\Delta\Phi_{ss}$: voltaje efectivo medio ponderado durante el periodo de estado estacionario (voltios)

K: Conductividad específica, en μS/cm

τ: tiempo de paso en cm (*time lag*)

e: carga del electrón (1.6·10⁻¹⁹ Culombios)

S: área superficial de la probeta expuesta a la disolución de cloruros en cm²

F: constante de Faraday en cal/Ceq (*F*=23060)

$(\Delta\Phi)_t$: voltaje efectivo medio ponderado durante el tramo no estacionario

3.4.2. Ensayos de Espectroscopía de Impedancia durante la migración.

En este apartado lo que se emplea la técnica de espectroscopía de impedancia (EI) a la par que se realizan los ensayos de migración forzada para comparar resultados y observar si la EI es capaz de ofrecernos información sobre la difusividad del ion cloruro a través del hormigón. Asimismo, se pretende observar los posibles cambios que se producen en la microestructura del material por efecto del campo eléctrico y el paso de los cloruros.

Para ello, lo que se emplearon dos electrodos cilíndricos de acero inoxidable que se introducían en la cámara anódica y catódica de la célula de migración como electrodos para realizar la mediada de impedancia.

Para el ajuste de las medidas se ha empleado el circuito propuesto en trabajos anteriores (Sánchez et al. 2008) (Díaz et al. 2006). Dicho circuito equivalente utilizado para el ajuste se muestra en la Figura 1. 31. En él se distinguen tres constantes de tiempo. El Análisis de Impedancia Diferencial realizado sobre las medidas de este trabajo se muestra en la Figura 1. 32. En él puede verse la existencia de tres constantes de tiempo, lo que corrobora la idoneidad del uso de un circuito con tres constantes de tiempo.

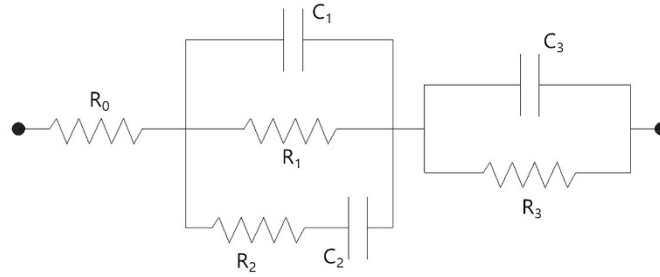


Figura 1. 31: Circuito equivalente para las medidas de EI en migración.

En consonancia con lo que se ha comentado para las medidas microestructurales de mortero a partir de EI, dos de estas tres constantes de tiempo están asociadas con el material cementante. La tercera constante se asocia a la interfase probeta-electrolito. La resistencia R_1 queda relacionada pues con los poros interconectados, la R_2 con los poros ocluidos y las capacidades C_1 y C_2 con la fase sólida y la superficie específica de los poros saturados de electrolito respectivamente. La resistencia R_3 y capacidad C_3 están asociadas a la interfase probeta-disolución como ya se ha comentado. La resistencia R_0 está relacionada con las disoluciones del anolito y catolito pero no aporta información en esta investigación.

De manera puntual a lo largo del ensayo de migración, se paraba la fuente y se realizaban las medidas de impedancia. El rango de frecuencias de medida fue de 100Hz-100MHz. El equipo empleado fue el mismo que para las medidas de impedancia para el análisis de la microestructura, Agilent 4294A.

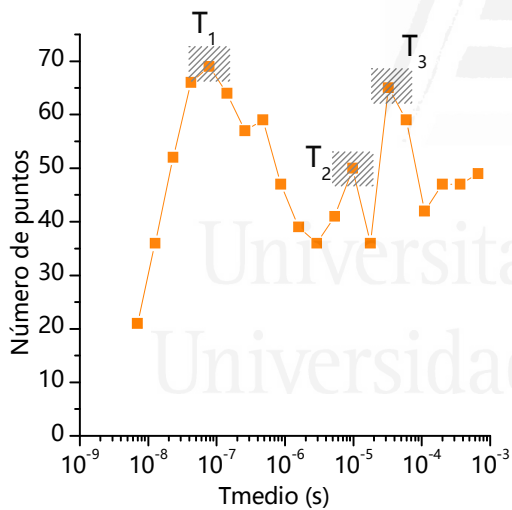


Figura 1. 32: Análisis de Impedancia Diferencial de una medida de impedancia realizada sobre una probeta de mortero de cemento CEM IV ensayada a los 28 días de edad.

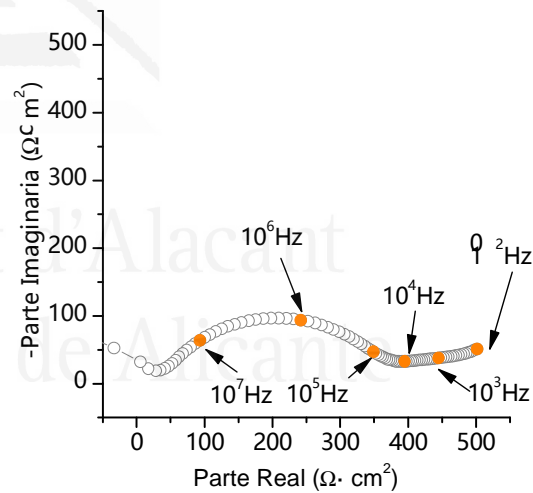


Figura 1. 33: Espectro de impedancia de la medida efectuada sobre la probeta de cemento tipo CEM IV ensayada a los 28 días y cuyo AID se muestra en la Figura 1. 32

3. 5. Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión del acero embebido en hormigón.

3.5.1. Método de Resistencia de Polarización Lineal (RPL)

La medida de la resistencia de polarización ha contribuido notablemente al avance de la ciencia de la corrosión. El fundamento de esta técnica tan ampliamente empleada en el campo de la corrosión de armaduras se explica a continuación.

En ausencia de perturbaciones externas, dado que la materia es eléctricamente neutra, los procesos parciales anódicos y catódicos de los sistemas redox han de contrarrestarse de manera que en la Intensidad total externa, I_t , igual a la suma de la intensidad de la semirreacción anódica, I_a , más la intensidad de la semirreacción catódica, I_c , sea cero, es decir, eléctricamente neutros (1. 27 y 1. 28).

$$I_t = I_a + I_c = 0 \quad 1. 27$$

$$I_a = |I_c| = I_{corr} \quad 1. 28$$

La cinética electroquímica demuestra que en el caso de las reacciones oxidación-reducción, las densidades de corriente de los procesos parciales se pueden deducir a partir de la 1. 29 y 1. 30:

$$i_a = i_{corr} \cdot e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)} \quad 1. 29$$

$$i_c = i_{corr} \cdot e^{\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right)} \quad 1. 30$$

α, β : coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea el electrodo (en torno a 0.5)

R : constante de los gases perfectos

T : temperatura absoluta

n : cambio de valencia en los procesos redox

η : polarización aplicada

i_{corr} : densidad de corriente de corrosión

F : constante de Faraday ($F=96500$ coulombios)

Si intentásemos medir directamente buscando conocer el valor de i_{corr} , lo que realmente estaríamos midiendo es $i_t=0$. Por tanto, al igual que sucedía con método de EI, es imprescindible aplicar una perturbación al sistema que queremos medir para poder extraer información de él. En este caso, lo que se persigue es aplicar una perturbación para poder obtener el valor de intensidad de corrosión ya que este parámetro permite conocer la velocidad de las reacciones de oxidación y reducción que se están desarrollando en el acero en el momento de realización de la medida. Si aplicamos una perturbación tal, que la diferencia entre el potencial aplicado y el de equilibrio de la barra de acero sea pequeña, estaremos creando un circuito externo a la vez que forzando al material a adoptar un E diferente al que tenía (E_{corr}) rompiendo así su equilibrio. En este caso, las intensidades anódicas y catódicas que existían y que eran iguales en valor absoluto (e imposibles de medir), ahora dejan de serlo, apareciendo una nueva $I_{anódica}$ o

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

de reducción y una nueva ICATÓDICA o de oxidación cuya suma (I_t) ya puede ser medida por circular no solo por el metal, sino también por el circuito externo creado (1. 31 y 1. 32).

$$I_t = I_{oxid} + I_{red} \neq 0 \quad 1. 31$$

$$I_t = I_{oxid} - |I_{red}| = \Delta I \quad 1. 32$$

Cuando se aplica pues una perturbación externa, la intensidad deja de ser cero. La ecuación 1. 33 refleja esta situación.

$$i_t = i_a + i_c = i_{corr} \left[e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)} - e^{\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right)} \right] \neq 0 \quad 1. 33$$

Las llamadas curvas de polarización son prácticamente rectas cuando nos acercamos a una zona pequeña próxima a E_{corr} . En este caso, la ecuación 1. 33 puede simplificarse a la 1. 34:

$$i_t = i_{corr} \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta + \frac{\beta n F}{RT} \eta \right] \neq 0 \quad 1. 34$$

La ecuación 1. 34 a su vez puede expresarse según la ecuación 1. 35:

$$i_t = i_{corr} \cdot \eta \cdot 2,3 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad 1. 35$$

Finalmente, para valores de η próximos a cero (pequeñas perturbaciones) la expresión anterior puede simplificarse a la 1. 36:

$$i_{corr} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad 1. 36$$

$$\text{Donde } B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)}$$

La ecuación 1. 36 ha sido ampliamente empleada en la bibliografía para la obtención de la densidad de corrosión de barras de acero embebidas en un material cementante (Andrade & González 1978) (Andrade & Alonso 1996)(Garcés et al. 2007). En la práctica, se aplica una pequeña polarización o ΔE de ± 10 mV y se mide el Δi correspondiente. El valor de B puede considerarse constante. Por tanto, aplicando la expresión 1. 36 es posible obtener el valor de intensidad de corrosión buscado.

Cuando se trabaja con aceros embebidos en probetas de pasta, mortero, hormigón o cualquier otro material de este tipo, es necesario compensar previamente la resistencia que pone el material que rodea al acero (comprendido entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo). Esta "eliminación" de dicha resistencia se conoce como compensación de la caída óhmica.

1) Aplicación de la técnica a las probetas de Mortero Armado (BLOQUE B)

Para llevar a cabo las medidas de Intensidad de corrosión bajo la técnica de Resistencia de Polarización Lineal (RPL) sobre las probetas de mortero se empleó el equipo AUTOLAB potencióstato/Galvanostato trabajando en modo potencióstático. El control y análisis de la medida se realizó con el software Nova 2011 (1.8). La perturbación aplicada fue de $E_{corr} \pm 10$ mV. Siguiendo las experiencias previas del grupo, la velocidad de barrido que se tomó fue de 1 mV/s. En este caso se eligió la modalidad de compensación óhmica automática que ofrece el equipo.

Respecto al montaje experimental, la disposición se muestra en la Figura 1. 34. El acero corrugado actúa como electrodo de trabajo y la malla de acero inoxidable es el contraelectrodo. Como electrodo de referencia se empleó un Electrodo de Referencia CRISON 5240 Ag/AgCl. En este caso, por facilitar las medidas, se decidió colocar el electrodo de referencia sumergido en la disolución de NaCl en lugar de apoyarlo sobre la probeta.

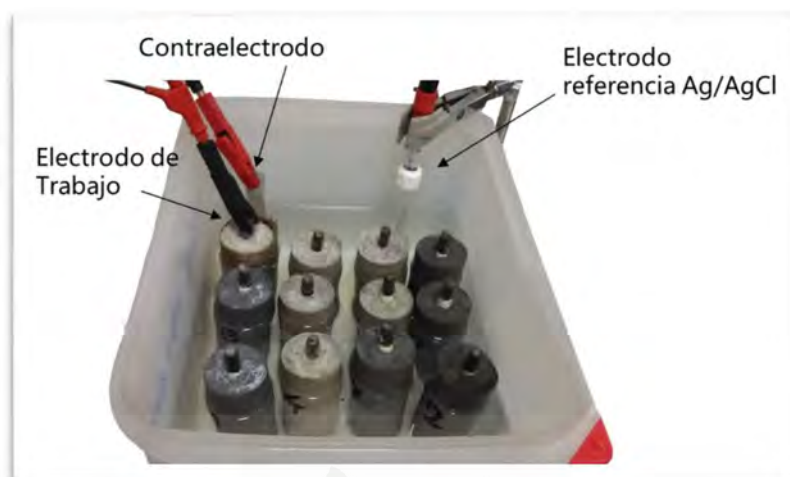


Figura 1. 34: Fotografía durante la realización de una medida (MPL) sobre probetas de mortero armadas.

A partir del propio software es posible obtener la representación gráfica (Figura 1. 35) de Δi frente a ΔE a así como la recta de regresión y la pendiente de la misma. El valor de la pendiente se corresponde con el valor de R_p de la ecuación 1. 36.

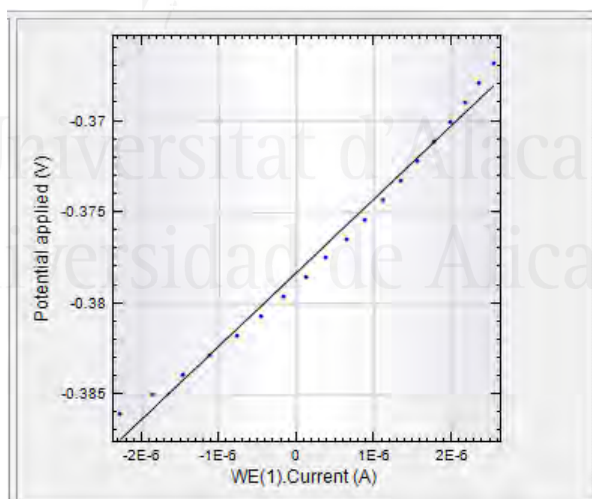


Figura 1. 35: Representación gráfica del barrido en potenciales frente a la intensidad para una probeta de mortero de CEM IV tras 105 días en disolución de NaCl 3 %.

2) Aplicación de la técnica a las probetas de Hormigón Armado (BLOQUE C)

Dado que esta parte experimental se llevó a cabo en un momento diferente al de las probetas de mortero armado, el equipo operativo en ese momento no era el AUTOLAB sino un Scanning Potentiostat modelo 362 de la casa EC&G Instruments (Figura 1. 36). Además, se empleó una Caja de Faraday hecha de cobre para aislar la probeta del exterior (Figura 1. 37). En este caso, la compensación

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

caída óhmica se realizó de manera manual, para lo cual se utilizó un osciloscopio HAMEG HM 203-7 de 20 MHz.

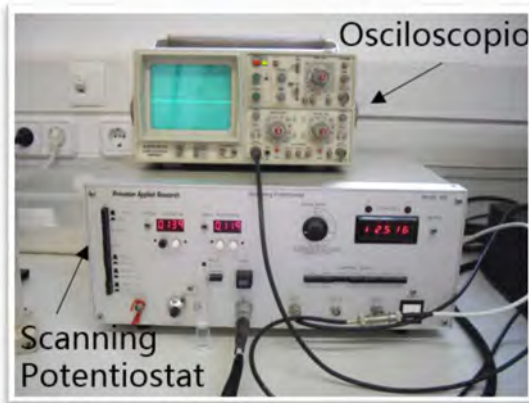


Figura 1. 36: Potenciostato y osciloscopio para la medida de Resistencia de Polarización Lineal. Figura 1. 37: Caja de Faraday de Cobre.

Respecto a la disposición experimental, en este caso el electrodo de referencia (CRISON 5240 de Ag/AgCl) quedaba apoyado sobre la probeta de hormigón (Figura 1. 38). Para mantener constante siempre la distancia entre el electrodo de trabajo (acero corrugado) y el de referencia (Andrade et al. 1995), se realizaron unas hendiduras en las probetas que además de servir de marca para asegurar esta distancia invariable, facilitaban el apoyo del propio electrodo de referencia.



Figura 1. 38: Disposición experimental para la realización de medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica así como de Polarización Lineal.

El software empleado fue el GeniDAQ Builder. Éste, una vez registrada la medida, devuelve en formato excel la nube de puntos (E, I) del barrido ($E_{corr}-10mV$, $E_{corr}+10mV$). A partir de estos datos, se obtiene la recta de regresión (Figura 1. 39) y se calcula finalmente la intensidad de corrosión de forma análoga al punto anterior. Basándonos en trabajos previos (Andrade & Alonso 2004), se ha decidido tomar como valor constante del parámetro B, 26 mV.

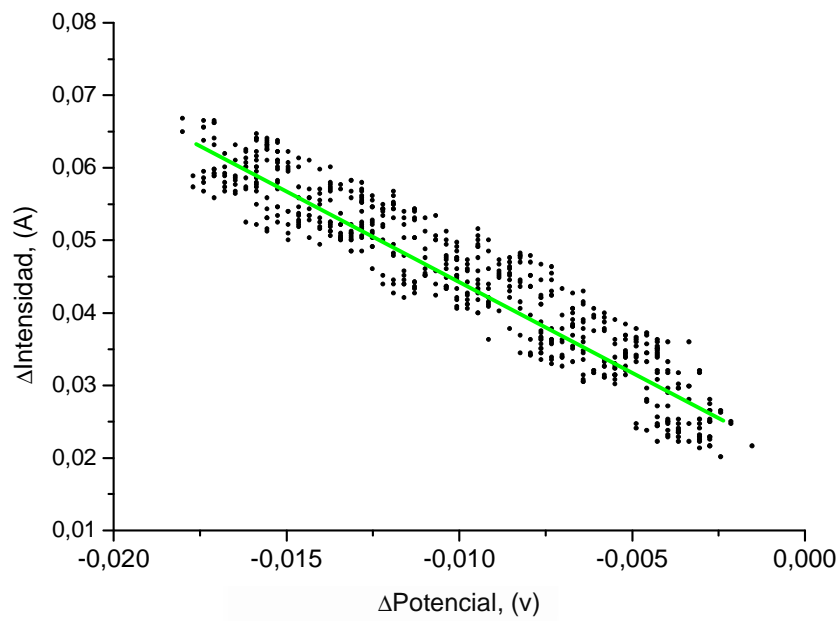


Figura 1. 39: Representación de una medida de Polarización Lineal sobre una probeta de hormigón armado.

La gran ventaja de este método reside en que sólo se requiere la aplicación de polarizaciones tan pequeñas que, en la gran mayoría de los casos, no se altera prácticamente el electrodo de trabajo durante el proceso de medida y una misma probeta permite innumerables determinaciones de i_{corr} con el tiempo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.5.2. Método de Extrapolación (ME)

Tal y como se ha comentado anteriormente, sobre la superficie de los metales aparecen zonas anódicas y catódicas que generan reacciones de oxidación reducción conformando pequeños circuitos dentro del propio material. Las corrientes que se generan como consecuencia de las reacciones no se pueden medir directamente y es necesario aplicar una cierta perturbación al sistema para poder obtener el valor de Intensidad de corrosión que se persigue.

La Figura 1. 40 muestra como al imponer cualquier perturbación o polarización, η , el sistema sale de su equilibrio apareciendo un nuevo valor de intensidad.

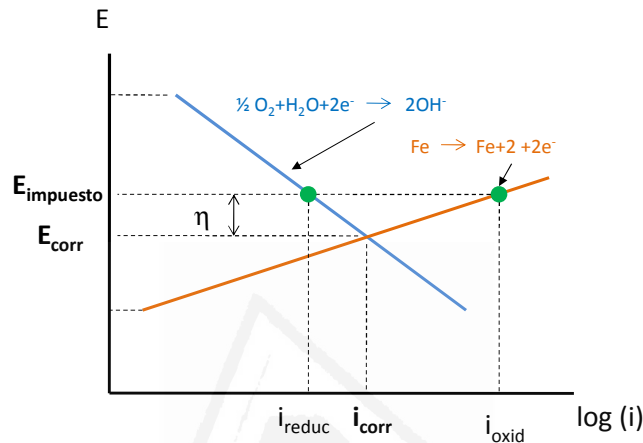


Figura 1. 40: Esquematización de un sistema redox al que se le aplica una perturbación.

Si el potencial se fuerza por encima del de la reacción catódica (E_c) no podrá producirse la reducción de oxígeno y únicamente tendremos reacciones de oxidación. Si por el contrario se impone un potencial que esté por debajo de E_a , la oxidación metálica dejará de producirse y únicamente se darán fenómenos de reducción. Si el potencial impuesto está comprendido entre E_a y E_c , las semi-reacciones anódica y catódica ejercen influencia entre sí. Este hecho se observa en un desvío de las trayectorias experimentales respecto a las teóricas enunciadas por Tafel tal y como refleja la Figura 1. 41. Esta misma representación pero a partir del valor absoluto de la intensidad se muestra en la Figura 1. 42.

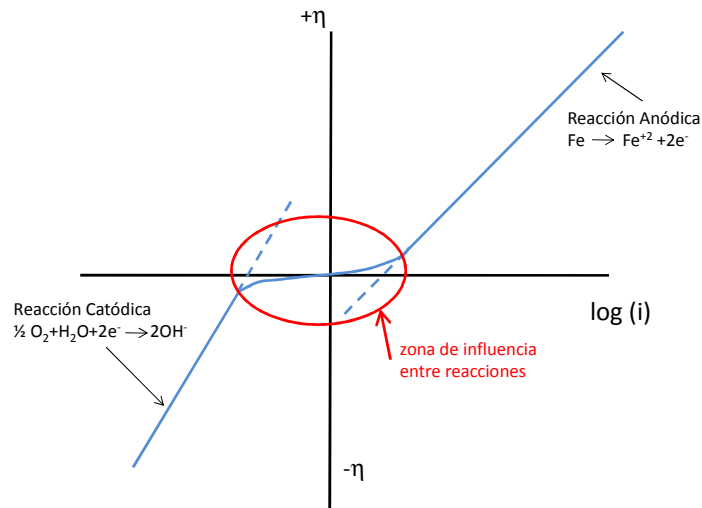


Figura 1. 41: Representación del desvío de las trayectorias de las rectas anódica y catódica respecto al comportamiento teórico del Tafel.

Si a las desviaciones de las trayectorias debida a la influencia entre reacciones, se le suman los posibles efectos por polarización por concentración propios de las medidas experimentales, el resultado sería el que se muestra en la Figura 1. 43.

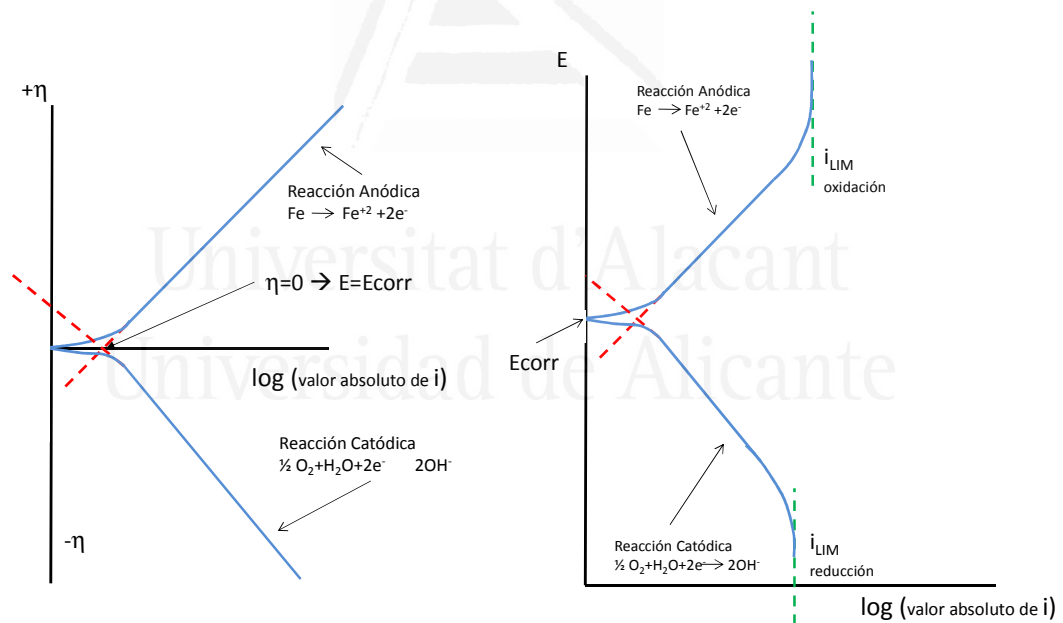


Figura 1. 42: Representación del desvío de las trayectorias de las rectas anódica y catódica respecto al comportamiento teórico de Tafel.

Figura 1. 43: Representación del desvío de las trayectorias de las rectas anódica y catódica respecto al comportamiento teórico de Tafel por influencia entre reacciones y por polarización por concentración.

Este método de medida sólo se ha aplicado sobre probetas de hormigón armado. El procedimiento a seguir consiste en medir el potencial de equilibrio del acero con la ayuda de un electrodo de referencia y a continuación, conocido su valor, aplicar una perturbación en torno a ese punto procurando que su valor sea lo suficientemente grande como para trazar las rectas anódica y catódica, pero no tan grande como para poder producir daños por corrosión en el acero.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

Una vez comienza el barrido en potenciales, al llegar al potencial de corrosión el acero recupera su «estado natural», y la perturbación es cero, por lo que la corriente dejará de fluir por fuera de él para pasar a circular por su interior. En ese momento, de forma drástica, se originará un salto en el valor de intensidad registrándose un valor de corriente de cero amperios. El valor de potencial que se corresponde con $I=0$ no es otro que el de I_{corr} . Una ejemplificación de lo dicho se muestra en la Figura 1. 44 en la que puede observarse el salto en los valores de intensidad al aproximarse al potencial de corrosión.

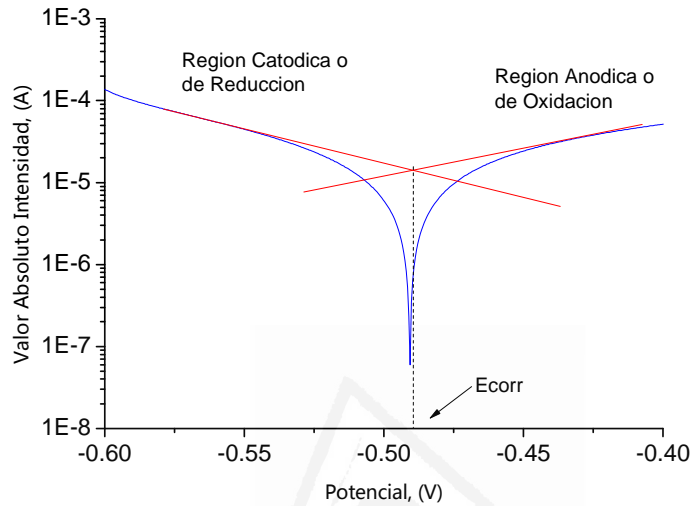


Figura 1. 44: Medida de una probeta de hormigón armado elaborada con cemento tipo CEM III a los 105 días de edad (azul). Extrapolación de las pendientes anódica y catódica (rojo).

Este método propone, a partir de la medida registrada, hacer un cálculo gráfico de las pendientes de las rectas anódicas y catódicas de modo que su intersección mostrará el valor de E_{corr} . La Figura 1. 44 muestra un ejemplo de este procedimiento. Para el ejemplo expuesto, el potencial de corrosión que se habría obtenido sería de aproximadamente -0.490 voltios. El propio equipo es capaz de calcular las pendientes de forma numérica a partir de dos puntos seleccionados sobre la gráfica. Con estos datos el software calcula la intersección de las rectas devolviendo el valor de E_{corr} .

Para llevar a cabo estas medidas se empleó la disposición experimental mostrada en la Figura 1. 38, es decir, con el electrodo de referencia apoyada sobre la probeta de hormigón armado. El equipo empleado fue el AUTOLAB potenciostato/Galvanostato trabajando en modo potenciostático. El control y análisis de la medida se realizó con el software General Purpose Electrochemical (GPES). La perturbación aplicada fue de $E_{corr} \pm 100\text{mV}$ y la velocidad de barrido de 0.001 V/s .

3.5.3. Voltametría Cíclica (VC)

El método de la voltametría cíclica está basado en los mismos conceptos explicados para el método de la Extrapolación de las rectas de polarización. La técnica consiste en hacer varios barridos de potenciales. En nuestro caso, se realizó un primer barrido desde valores de E inferiores al potencial catódico hasta valores de E superiores al potencial anódico, o al menos hasta valores superiores a E_{corr} . A continuación partiendo de este último punto se realiza un segundo barrido en potenciales en sentido contrario, es decir, hacia valores más negativos.

Al forzar un potencial al metal, se fuerza también la sucesión de una serie de fenómenos en él. En el caso del Método de Extrapolación de las rectas de polarización, la velocidad de barrido es tal que aun pudiéndose generar la aparición de estos fenómenos, el espacio de tiempo para poderse desarrollar es tan corto que podía considerarse que el metal no se veía modificado. En la realización de una voltametría cíclica, la velocidad del barrido es lenta, por tanto todos los posibles fenómenos de oxidación y reducción tendrán lugar.

Una vez da comienzo el barrido, al igual que ocurría en el método anterior, se llega a un punto en el que aparece un salto en la intensidad registrándose un valor de $I=0$ amperios. Este punto se corresponde con el E_{corr} también llamado potencial de corriente cero. A partir de ese punto, la intensidad invierte su signo y empieza a aumentar. Hacia potenciales ligeramente más anódicos (más positivos) el material empieza a desarrollar reacciones de oxidación hasta encontrar el punto en el que el metal comienza a pasivarse. La entrada en este dominio la determina el potencial de pasivación, E_p . La extensión de la región pasiva dependerá del grado de sensibilidad que el material presente en el medio en el que se encuentre. El siguiente fenómeno que puede sucederse es un aumento de la corriente más o menos pronunciado que será función del material del que se trate, de su estado, del medio y de la temperatura. El potencial al que ocurre este aumento pronunciado de la intensidad recibe el nombre de potencial de picadura, E_{pic} . Como puede deducirse de su nombre, E_{pic} determina el momento en el que la corrosión comienza a ser importante por la proliferación de las picaduras.

Llegados a ese punto, lo que se hace es invertir el sentido del barrido de potencial, definiéndose así la curva de vuelta, que presenta un grado de histéresis proporcional a la intensidad del daño por corrosión que presente el metal que está siendo estudiado.

Si todo fuese teóricamente perfecto, el recorrido de la curva de vuelta "desharía lo hecho", es decir, todas las reacciones forzadas, tanto anódicas como catódicas se invertirían y por tanto se lograría dejar el material tras el ensayo, en el estado en el que estaba al iniciarse el mismo. Ahora bien, dependiendo del estado en el que el acero se encuentre cuando se le someta al ensayo, es posible que el barrido de ida, al llegar a la zona de oxidación, produzca unos daños por picaduras que no puedan ser subsanados con la curva de vuelta. Esto se observa cuando la curva de ida y de vuelta no coinciden en su trayectoria y dejan un área considerable entre ellas. Esta área puede evaluarse y sirve de hecho para cuantificar la susceptibilidad del material al daño por corrosión por picaduras.

El recorrido de la curva de vuelta parte de valores altos de potencial que irán disminuyendo (haciéndose más negativos). A partir de un cierto punto la corriente disminuye hasta que se cruza con la región de pasividad. Este punto se conoce como potencial de repasivación, E_r . Su valor se corresponde con aquel que necesitaría alcanzar el metal para poder volverse a pasivar una vez finalizada la voltametría. Está relacionado con el grado de oclusión de una picadura, así, cuanto menor sea dicho potencial (cuanto más cerca esté de E_{corr}), la profundidad de la picadura será mayor (Díaz Fernández 2007). Además, representa el límite por debajo del cual el metal permanece pasivo en cualquier circunstancia. Un metal cuyo valor de potencial de corrosión se encuentre entre E_r y E_{pic} no permitirá la formación de nuevas picaduras, pero tampoco impedirá el desarrollo de las ya existentes.

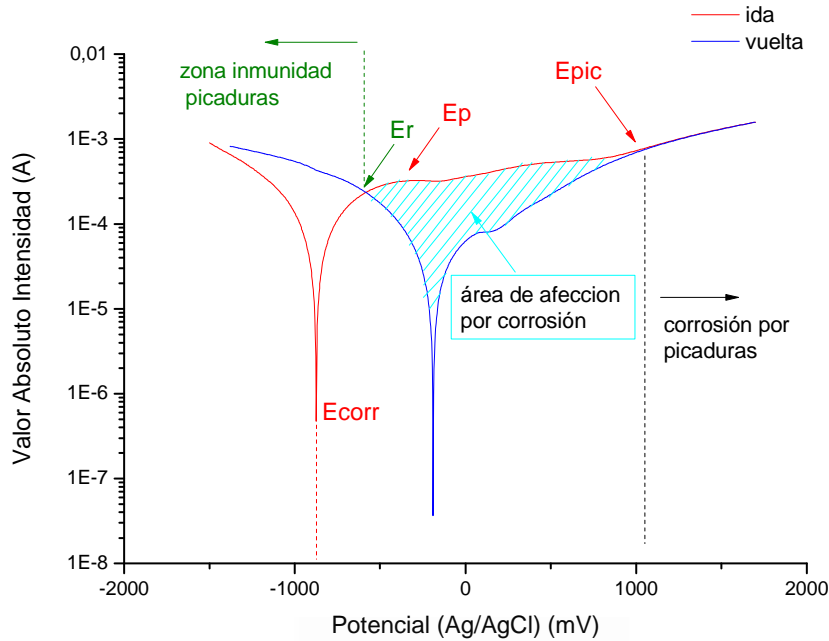


Figura 1. 45: Ensayo de voltametría cíclica sobre una probeta de hormigón armado elaborada con cemento tipo CEM IV y sumergida en disolución de NaCl al 3% a los 60 días de edad.

La representación del potencial frente a la intensidad puede hacerse en lugar de bajo escala logarítmica, a escala lineal. En ese caso, dada la lenta velocidad de variación del potencial que ya se ha comentado, aparecen una serie de picos de intensidad que corresponden a la «entrada en resonancia» de ciertas semirreacciones. El objetivo de realizar voltametrías cíclicas sobre las probetas de hormigón armado de este trabajo no es analizar el comportamiento de los óxidos y demás compuestos que se forman y disuelven en la superficie del acero, por lo que no es necesaria una velocidad de barrido tan lenta para mostrar los picos de estas semirreacciones. El motivo de realizar voltametrías no es otro que el de poder observar la susceptibilidad del metal frente a la corrosión para lo que no es más útil una representación del tipo Potencial-log(intensidad).

Para llevar a cabo estas medidas se empleó la disposición experimental mostrada en la Figura 1. 38, es decir, con el electrodo de referencia apoyada sobre la probeta de hormigón armado. El equipo empleado fue nuevamente el AUTOLAB potenciostato/Galvanostato trabajando en modo potenciostático. El control y análisis de la medida se realizó con el software General Purpose Electrochemical (GPES). La perturbación aplicada fue de $E_{corr} \pm 100\text{mV}$ y la velocidad de barrido de 0.001 V/s .



Universitat d'Alacant

4. Resultados y Discusión

BLOQUE A

4.1. Microestructura en morteros con cenizas volantes.

En este apartado se muestran los resultados de PIM y El llevados a cabo sobre morteros de CEM II y CEM IV con objetivo de conocer la influencia de la adición de cenizas volantes sobre la microestructura del cemento hidratado.

4.1.1. Evolución de la microestructura con el tiempo

4.1.1.1. Estudio por PIM

Con objeto de no hacer tediosa la lectura de este trabajo, de entre todas las porosimetrías realizadas, se presentarán sólo los resultados más relevantes.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

La Figura 1. 46 muestra dos gráficas típicas de los análisis de PIM para dos probetas de cemento tipo II. En ellas se representa el diámetro del poro respecto al logaritmo del volumen diferencial de intrusión. La curva de la izquierda corresponde a una muestra de mortero medida el día 1, y la de la derecha a una muestra medida el día 45. Se observan diferencias significativas entre ellas

- En primer lugar, existe un desplazamiento de las primeras familias hacia la izquierda, es decir, hacia diámetros de poro más pequeños. Esto quiere decir que tras 45 días de curado de la muestra, aumenta notablemente el número de poros de menor tamaño. Parece que la familia con tamaño central alrededor de 100 nm, ha evolucionado hasta dar una familia de tamaño central alrededor de 10 ó 15 nm.
- Por otro lado se observa una disminución en el volumen de la familia de tamaño mayor (10^4 - 10^5 nm) que aparece en la gráfica de la muestra de un día de edad (Figura 1. 46 izquierda) y que se ve con mayor dificultad en la muestra de 45 días (Figura 1. 46 derecha).
- Las familias centrales, las de diámetro de poro intermedio, sufren una evolución en cuanto a que quedan más definidas. A los 45 días de edad, el principio y fin de las familias centrales están perfectamente marcado y se reducen sus áreas (cantidad de poros de cada familia) respecto a la muestra de un día de edad.

La Figura 1. 47 ofrece dos gráficas propias del análisis de PIM de un mortero con cemento tipo IV. En ellas es posible distinguir visualmente las diferentes familias de poros existentes en las muestras:

- De nuevo se observa un aumento del volumen de poros de diámetro muy pequeño (10-100 nm) en el intervalo 1 día – 45 días. Sin embargo, se aprecia una diferencia con respecto al cemento tipo II. Los diámetros de la familia de poros más pequeños que aparece en la Figura 1. 46 (mortero de cemento tipo II) no llegan a ser tan pequeños como los de la familia de poros más pequeños de la Figura 1. 47 (mortero de cemento tipo IV).
- En cuanto a los poros más grandes, se puede ver que desde el día 1 hasta el 45, el volumen de estos poros (10^4 - 10^5 nm) disminuye, es decir, según van desarrollándose las reacciones de hidratación y va fraguando el mortero, va disminuyendo el número de poros "grandes".

- PROBETAS DE MORTERO DE CEMENTO TIPO II

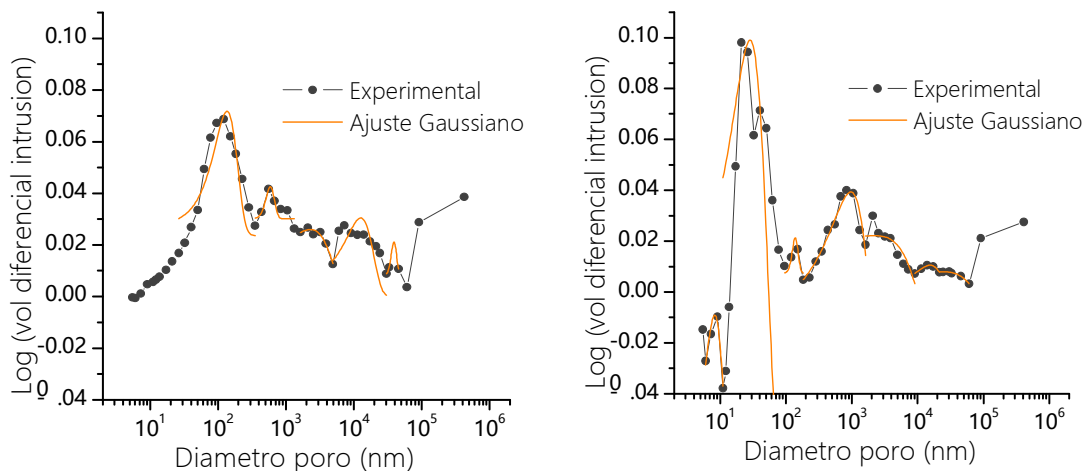


Figura 1. 46: Representación de dos diagramas que representan las familias de poros existentes en un probeta de mortero de CEM II/B-V 32,5 R pasados 1 día (superior) y 45 días (inferior) desde su amasado.

PROBETAS DE MORTERO DE CEMENTO TIPO IV

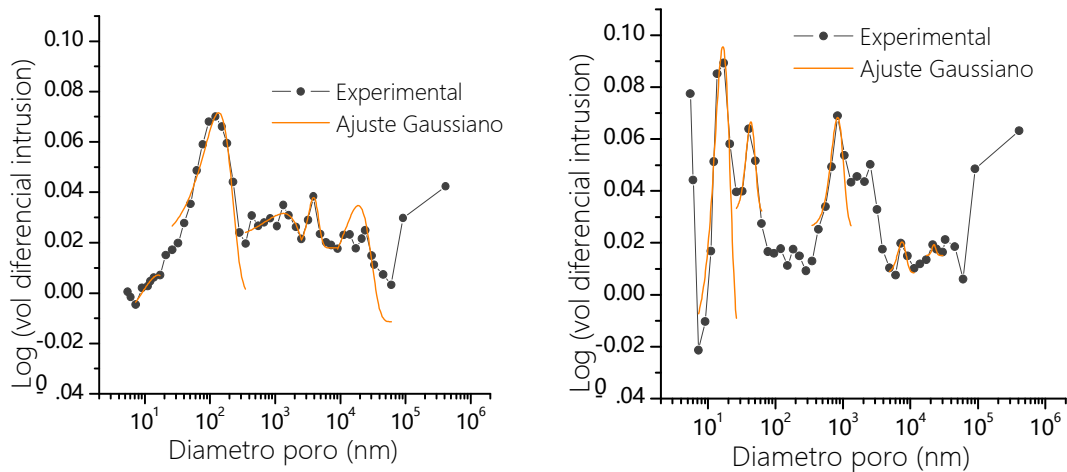


Figura 1. 47: Representación de dos diagramas que representan las familias de poros existentes en una probeta de mortero de CEM IV/B (V)32,5 a la edad de 1 día (izquierda) y 45 días(derecha).

Para poder ver la evolución en la contribución a la porosidad total de las diferentes familias de poros presentes en las probetas de mortero con CEM II, se ha representado (Figura 1. 48 y Figura 1. 49) el diámetro central frente a los porcentajes de contribución de cada una de las familias presentes en las dos situaciones extremas: edad de 1 día y 45 días.

- para el CEM II (Figura 1. 48), la familia de poros mayores abarca diámetros de poro algo superiores a los análogos correspondientes con la gráfica para CEM IV. En el mortero de cemento tipo II se ve un claro aumento en la contribución a la porosidad de las familias de tamaño central de poro más pequeño. En cuanto al resto de familias, las de tamaño medio se mantienen aproximadamente constantes, y las de tamaño mayor disminuyen con el tiempo.
- para el CEM IV (Figura 1. 49), los poros de menor tamaño tienen tendencia clara a aumentar en volumen a medida que se van dando las reacciones de hidratación. La contribución a la porosidad total de las familias de poros de tamaño mayor disminuyen claramente, lo que significa que el número de poros de mayor tamaño se reduce con el tiempo.

En ambos tipos de cemento existe una evolución microestructural con el tiempo de manera que la cantidad de poros de mayor tamaño disminuye y la contribución a la porosidad total de los poros de pequeño diámetro aumenta.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

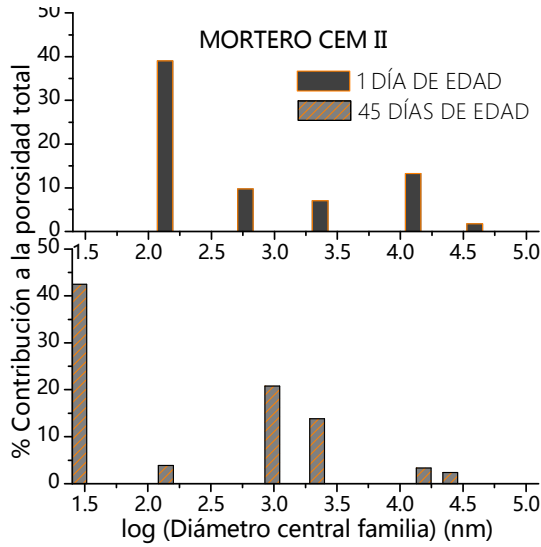


Figura 1. 48: Representación de la contribución a la porosidad total de las diferentes familias de poros de dos probetas de mortero elaboradas con cemento tipo CEM II: a la edad de 1 día y 45 días.

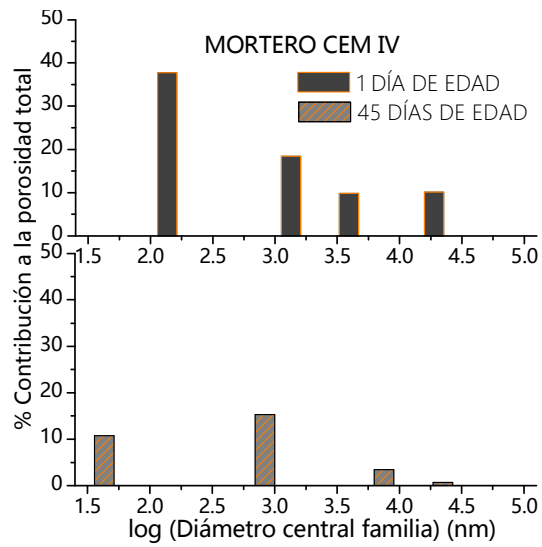


Figura 1. 49: Representación de la contribución a la porosidad total de las diferentes familias de poros de dos probetas de mortero elaboradas con cemento tipo CEM II: a la edad de 1 día y 45 días.

La Tabla 1. 13 muestra los resultados de porosidad total para ambos tipos de cemento a la edad de 1 día y 31 días. Al inicio, los valores de porosidad son similares en ambos tipos de cemento. Con el desarrollo de la hidratación del cemento y de las adiciones, dichos valores de porosidad disminuyen. En este caso, a la edad de 31 días, el cemento tipo II presenta menores valores de porosidad que el cemento tipo IV, este último con mayor contenido de adición.

Tabla 1. 13: Porosidad total de dos probetas ensayadas por PIM.

	1 día de edad	31 días de edad
CEM II	25.36%	14.17%
CEM IV	25.22%	18.50%

Finalmente, la Figura 1. 50 refleja la cantidad de mercurio que queda en el interior de las muestras que se fueron midiendo una vez terminado el ensayo de porosimetría. Cuanto mayor es la edad de la muestra, mayor es la cantidad de mercurio retenido en el interior del mortero, hecho que indica que la forma de los poros según madura el material, cambia y dificulta más la salida del metal. Esta tortuosidad es mayor para el cemento con mayor porcentaje de cenizas volantes lo que indica que esta adición tiene influencia en la tortuosidad o forma enrevesada de los poros.

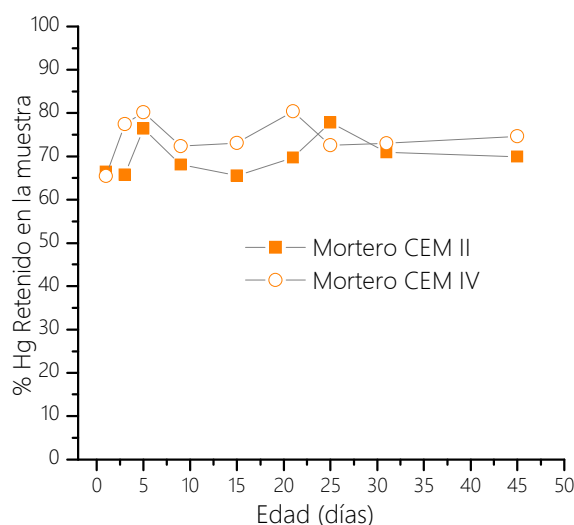


Figura 1. 50: Porcentaje de Hg retenido en las muestras de una probeta de mortero de CEM IV/B (V) 32,5 N (izquierda) y CEM II/B-V 32,5 R (derecha) según la edad de las mismas.

Es importante destacar, que aunque en los dos tipos de cemento existe un aumento de la retención de Hg dentro de la muestra con el paso de los días, el valor numérico de estas retenciones es mayor en el los morteros de CEM IV. Este hecho podría indicar una mayor tortuosidad de la red de poros del cemento tipo IV

4.1.1.2. Estudio por EI

De forma análoga al apartado 4.1.1.1. , sólo se presentarán los resultados más relevantes. El resto de datos quedan recogidos en el Anexo B.

4.1.12.a) Método de Contacto con Aislamiento de la Interfase

Para poder observar la evolución de la microestructura, lo que se ha hecho en este caso ha sido representar los parámetros obtenidos a partir del ajuste del espectro de impedancia de las probetas de mortero frente al tiempo. La Figura 1. 51 representa la evolución en el tiempo de las capacidades C_1 y C_2 de una probeta de mortero CEM II/B-V 32,5 R. Se observa la tendencia clara al aumento de la C_1 y C_2 durante los diez primeros días. El aumento de C_1 indica un aumento de la fase sólida, hecho que se atribuye a la formación de los productos de hidratación del material. La Figura 1. 52 muestra la evolución de la resistencia R_2 de la misma probeta. El aumento de esta resistencia podría atribuirse a dos hechos. El primero es el debido al secado de la probeta, lo que supone el vaciado parcial o total del electrolito de los poros. El segundo se debe a la disminución de la porosidad. En nuestro caso las probetas estuvieron siempre sumergidas por lo que el aumento de la resistencia sólo puede atribuirse a al segundo hecho. Según va fraguando el material, los poros van rellenándose de los productos de hidratación y la porosidad disminuye. La capacidad C_2 está asociada con la reorientación de los iones (cargas libres) que se encuentran dentro del electrolito de los poros al aplicar un campo eléctrico al material. Tal y como ya demostraron otros autores (Cabeza et al. 2006), esta capacidad va asociada a la cantidad de interfase sólido-líquido que existe en el material. El progreso, tanto de las reacciones de hidratación, como de la

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

reacción puzolánica hace crecer esta superficie específica. Sin embargo no es raro encontrar oscilaciones en el comportamiento de la capacidad ya que se ha demostrado que este parámetro es especialmente sensible a las posibles cargas mecánicas que se ejercen sobre la probeta durante la obtención de su espectro de impedancia (Cabeza et al. 2003). En la realización de los ensayos los electrodos se ajustaban a la probeta colocando un cierto peso encima, siempre del mismo valor, pero las diferencias en la colocación de los electrodos pueden transmitir cargas ligeramente diferentes al material, lo que justificaría las oscilaciones en el valor de C_2 .

Las mismas reflexiones pueden hacerse de la observación de las representaciones de C_1 , C_2 y R_2 para las probetas de cemento tipo CEM IV/B (V) 32,5 N medida bajo el método de contacto con aislamiento de la interfase (Figura 1. 53 y Figura 1. 54).

PROBETAS DE MORTERO DE CEMENTO TIPO II

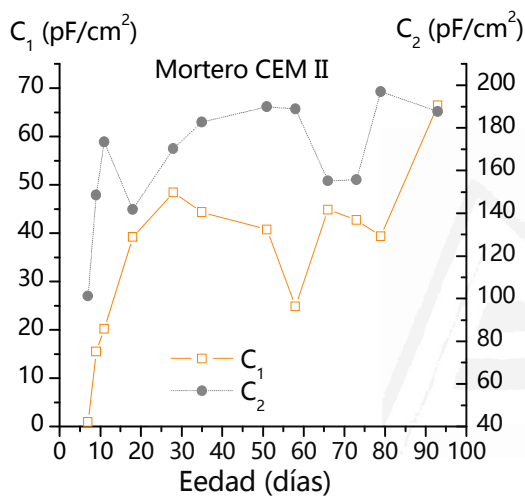


Figura 1. 51: Representación de la evolución de las capacidades C_1 y C_2 , obtenidas tras el ajuste de una medida realizada con el método de contacto con aislamiento de la interfase para una probeta de mortero de CEM II/B-V 32,5 R

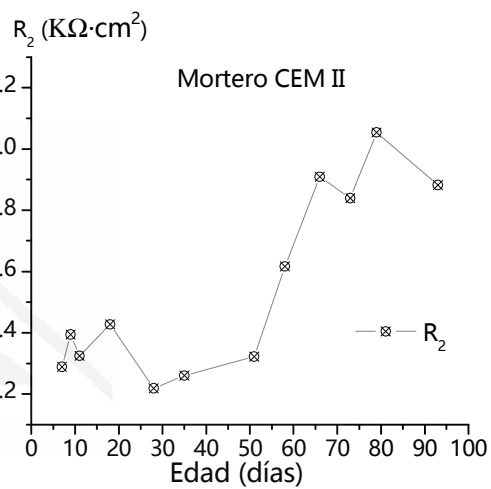


Figura 1. 52: Representación de la evolución de la resistencia R_2 , obtenida tras el ajuste de una medida realizada con el método de contacto con aislamiento de la interfase para una probeta de mortero de CEM II/B-V 32,5 R

PROBETAS DE MORTERO DE CEMENTO TIPO IV

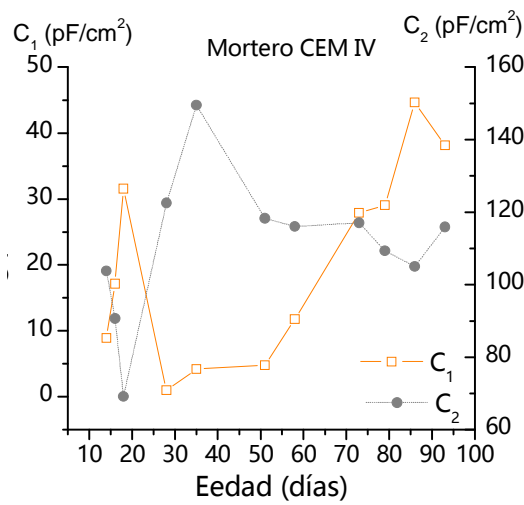


Figura 1. 53: Representación de la evolución de las capacidades obtenidas tras el ajuste de una medida realizada con el método de contacto con aislamiento de la interfase correspondientes a una probeta de mortero de CEM IV/B (V)32,5 N.

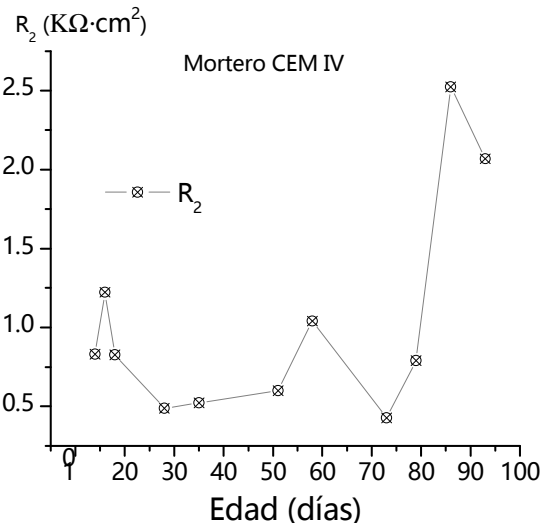


Figura 1. 54: Representación de la evolución de la resistencia R₂ obtenidas tras el ajuste de una medida realizada con el método de contacto con aislamiento de la interfase correspondientes a una probeta de mortero de CEM IV/B (V)32,5 N.

4.1.12.a) Método de Contacto

Por último, se ofrece una representación análoga a las anteriores, esta vez para probetas de mortero medidas por el método de contacto. Se observa en la representación de las capacidades C₁ y C₂ (Figura 1. 55 y Figura 1. 57) del espectro ajustado una tendencia al aumento a medida que el fraguado va avanzando. Las resistencias R₁ y R₂ (Figura 1. 56 y Figura 1. 58) también presentan un comportamiento ascendente, más marcado en la para la primera.

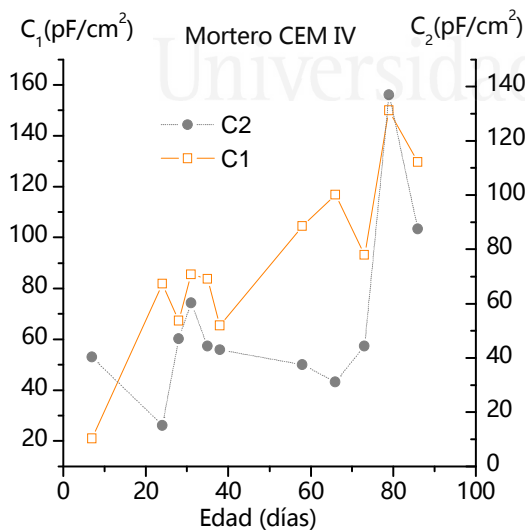


Figura 1. 55: Representación de las capacidades C₁ y C₂ pertenecientes a los espectros de impedancia de una probeta de mortero de cemento tipo IV a lo largo del tiempo.

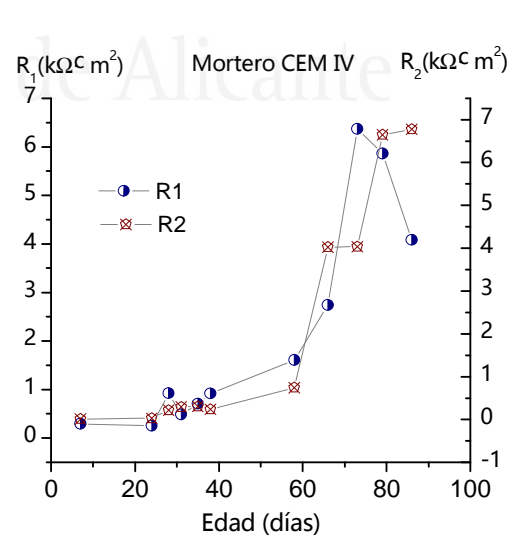


Figura 1. 56: Representación de las resistencias R₁ y R₂ pertenecientes a los espectros de impedancia de una probeta de mortero de cemento tipo IV a lo largo del tiempo.

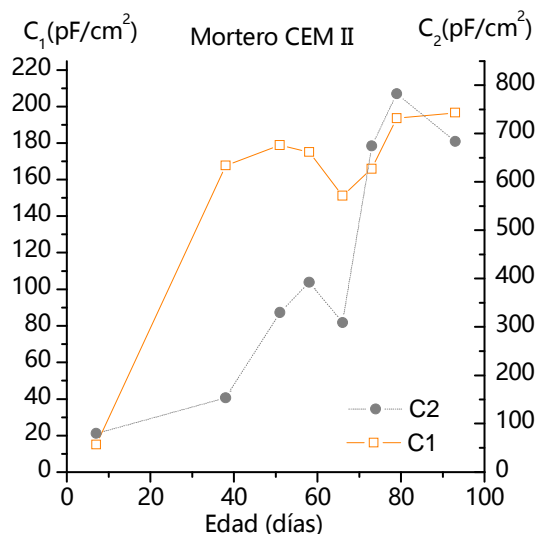


Figura 1. 57: Representación de las capacidades C_1 y C_2 pertenecientes a los espectros de impedancia de una probeta de mortero de cemento tipo II a lo largo del tiempo.

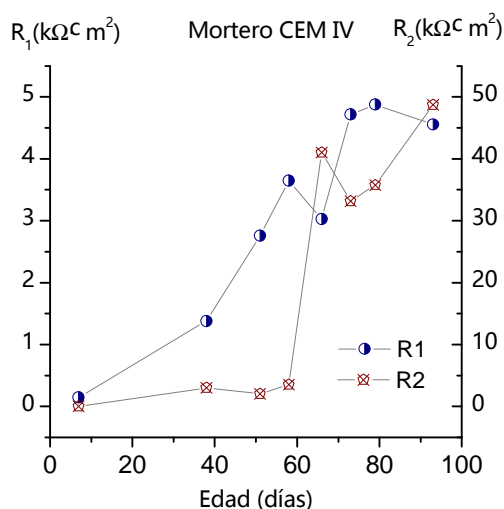


Figura 1. 58: Representación de las capacidades R_1 y R_2 pertenecientes a los espectros de impedancia de una probeta de mortero de cemento tipo II a lo largo del tiempo.

4.1.2. Diferencias en la microestructura según la proporción de ceniza volante.

Para poder comparar el comportamiento y por tanto las diferencias microestructurales entre un tipo de cemento y otro, se han representado estos tres parámetros de manera conjunta para el caso de la medida de contacto con aislamiento de la interfase en la Figura 1. 59.

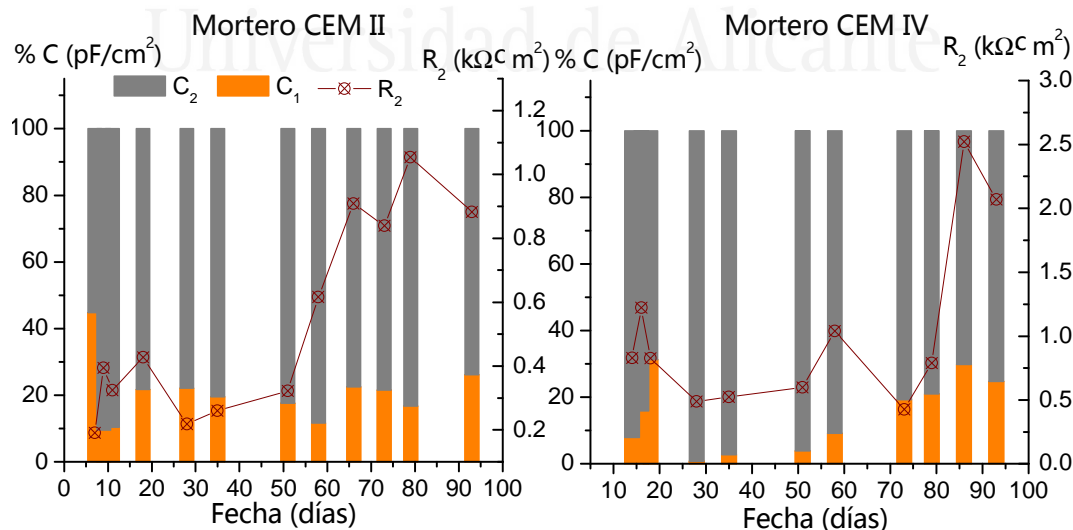


Figura 1. 59: representación porcentual de las capacidades C_1 y C_2 y de la resistencia R_2 para el método de contacto con aislamiento de la interfase.

Se ha comentado que tanto en las probetas como en los morteros de ambos tipos de cemento, para cualquiera que fuese el método de medida, se aprecia un aumento de la capacidad C_1 . Las probetas elaboradas con cemento CEM II/B-V 32,5 R ofrecen un incremento de C_1 más marcado en los primeros días. Sin embargo la C_1 en las probetas de CEM IV/B (V) 32,5 N aumenta más linealmente o de forma más acusada a partir de los 40-50 días. Dado que estos dos cementos se diferencian exclusivamente en el porcentaje de ceniza volante adicionado, esta diferencia en el comportamiento de la C_1 podría atribuirse al desarrollo de las reacciones puzolánicas.

El hecho de que la porosidad disminuye con el tiempo queda reflejado en los estudios de porosimetría donde aparece un descenso tanto del tamaño de los poros, como de su volumen, que de nuevo es más acentuado en morteros de cemento tipo IV que en los de tipo II. Este hecho puede deducirse de la observación de la Figura 1. 48 y Figura 1. 49.

Al observar la Figura 1. 59 encontramos que tanto la capacidad C_2 como la resistencia R_2 aumentan con de manera más drástica, menos progresiva en el tiempo, para las probetas de cemento tipo IV, con mayor contenido en cenizas volantes. La primera indica que la interfase electrolito-sólido, es decir, lo que podríamos considerar como superficie específica de los poros, aumenta de forma más considerable en cuando el porcentaje de cenizas volantes es mayor. El comportamiento del segundo parámetro indica que una mayor cantidad de esta adición activa supone mayor reducción de la porosidad del material aunque esta se desarrolle de manera retardada en el tiempo.

La resistencia R_1 depende del electrolito en los poros que son capaces de atravesar la muestra, por lo que un aumento de R_1 supone una disminución en la porosidad (en el número o tamaño de poros intercomunicados). Este parámetro sólo puede obtenerse de los espectros de impedancia medidos con el método de contacto, pero su comportamiento no difiere de lo dicho hasta el momento para la R_2 y la C_2 : la resistencia R_1 aumenta con el tiempo y el crecimiento es más acusado en morteros de cemento tipo IV que los de tipo II.

La porosidad de las probetas queda más que justificada con los resultados obtenidos en los estudios de porosimetría de intrusión de mercurio. Es esperable que con el desarrollo de las reacciones de hidratación propias del cemento, la cantidad de poros disminuya, pero lo que confirma el importante papel de las cenizas volantes es el hecho de que esta disminución es mayor en probetas elaboradas con cemento tipo IV, con mayor sustitución del clínker por cenizas volantes.

La cantidad de mercurio retenida en los poros de las muestras tras el ensayo de PIM ofrece información acerca de la tortuosidad de los poros de dichas muestras. A igual número de poros, la retención de Hg será mayor en aquella muestra cuyos poros tengan una forma que dificulte la salida del metal. Este motivo contribuye a justificar la presencia de los productos de las reacciones puzolánicas. En materiales con efecto puzolánico, la reacción del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con la adición activa retarda el proceso de endurecimiento de los materiales. Los productos de esta reacción se crean principalmente en los poros ya existentes, y por tanto adoptarán formas más complejas y tortuosas. La Figura 1. 60 muestra de manera esquemática este hecho.

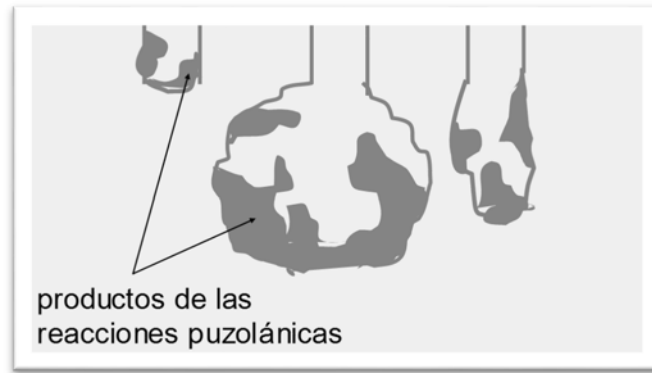


Figura 1. 60: Esquema de diferentes poros de una muestra de mortero de cemento con adición de cenizas volantes donde han tenido lugar las reacciones puzolánicas. Fuente: elaboración propia.

4.2. Resistencia a la penetración de cloruros mediante la obtención del Dns.

En este apartado se muestran los resultados del ensayo de migración forzada de cloruros por campo eléctrico, llevados a cabo sobre probetas de mortero de CEM II y CEM IV. Los ensayos se llevaron a cabo a las edades de 14, 28, 45 y 75 días con objeto de observar las posibles diferencias del Dns según avanza la hidratación del cemento. Durante el ensayo se tomaron medidas de impedancia mediante la introducción de dos electrodos en la célula de migración.

4.2.1. Estudio del coeficiente de difusión.

4.2.1.1. Método multirrégimen

A continuación se muestra una representación de los parámetros medidos durante el ensayo multirrégimen para una probeta de mortero de cemento tipo II. Todas las probetas muestran un comportamiento similar en cuanto a:

- Valor de conductividad en anolito y catolito constante durante las primeras horas (time lag) y posterior aumento. En el caso del anolito, esto se debe, entre otros fenómenos, a la llegada del ion cloruro desde el cátodo, donde inicialmente se coloca la disolución de NaCl
- Ligeramente aumento del pH en el catolito y drástica bajada del pH en el anolito. Esto se debe a la separación del agua de las disoluciones en OH^- y H^+ .
- Aumento de la diferencia de potencial entre extremos de la probeta hasta alcanzar un valor que se mantiene más o menos constante.

Dado este comportamiento análogo en todas las probetas analizadas, sólo se muestra una representación (Figura 1. 61) a modo de ejemplo. Las diferencias entre las distintas probetas reside fundamentalmente en los tiempos en los que los parámetros cambian y esto queda reflejado en los cálculos de los coeficientes de difusión que se muestran en la Figura 1. 62.

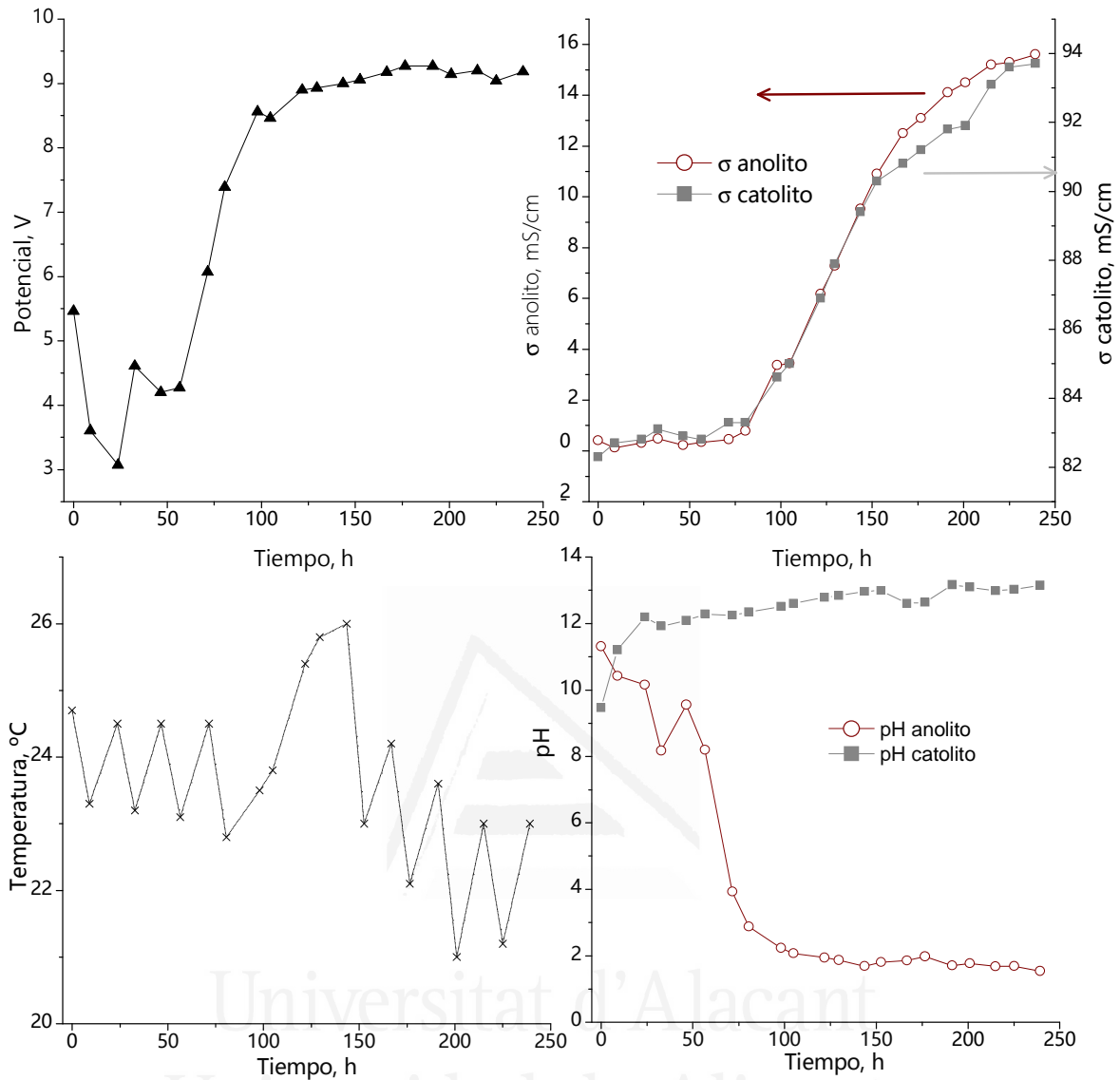


Figura 1. 61: Representación gráfica de la variación de potencial entre extremos de probeta (superior izquierda), conductividad en catolito y anolito (superior derecha), temperatura en el anolito (inferior izquierda) y pH del anolito y catolito (inferior izquierda) de una probeta de mortero de CEM IV ensayada a los 28 días de edad.

Los coeficientes de difusión en estado estacionario son claramente mayores para las probetas de CEM IV a edades tempranas (Figura 1. 62). Sin embargo, a partir de los 28 días tienden a igualarse. Desde el punto de vista de la durabilidad, el parámetro que cobra mayor importancia es el coeficiente de difusión en estado no estacionario (D_{ns}). A edades tempranas los coeficientes de difusión en estado no estacionario son ligeramente menores para los morteros de CEM II. Este comportamiento se mantiene hasta pasados los 45 días, momento en el cual comienzan a aproximarse. A los 75 días, los resultados son prácticamente iguales.

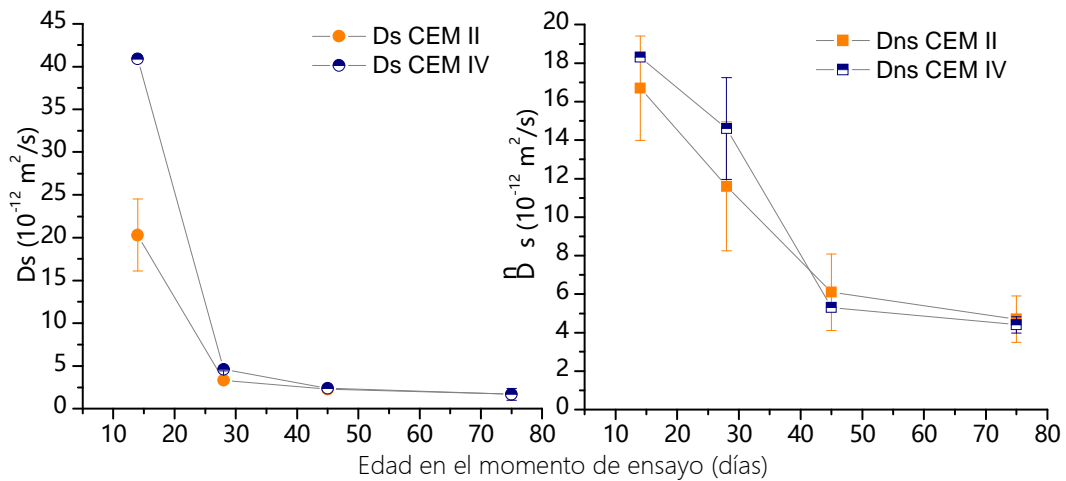


Figura 1. 62: Valores medios de los coeficientes de difusión en estado estacionario (izquierda) y no estacionario (derecha) de las probetas ensayadas frente a la edad de las mismas en el momento de ensayo.

Al comenzar el fraguado, en las probetas con CEM II hay proporcionalmente más cantidad de cemento capaz de formar silicatos y aluminatos cálcicos que en las probetas de CEM IV. A partir de los 45 días el Dns empieza a igualarse entre los dos tipos de cemento y podría pensarse que a esta edad las reacciones puzolánicas ya han comenzado y su desarrollo contribuye a frenar el paso de los cloruros. Ahora bien, los resultados de porosimetría obtenidos por el Doctor Ortega (Ortega Álvarez 2011) para morteros con CEM II y CEM IV muestran que a 45 y 75 días de edad el cemento tipo IV es más poroso que el tipo II. Esto implica que la influencia de las reacciones puzolánicas en la disminución del coeficiente de difusión no es consecuencia de cambios en la porosidad total. Atendiendo a los resultados de porosimetría obtenidos en este trabajo, la hidratación de las cenizas volantes produce un aumento de la tortuosidad de la red de poros, hecho que dificultaría el paso de los cloruros. Asimismo, según el trabajo de Dhir y Jones (1999), la adición de cenizas volantes aumenta notablemente la capacidad de ligar cloruros, hecho que también contribuiría a la disminución del coeficiente de difusión a medida que se desarrollan las reacciones puzolánicas.

4.2.1.2. Uso de EI

En este apartado se muestran los resultados de las medidas de impedancia realizadas de forma simultánea a la realización de los ensayos de migración comentados en el apartado 4.21.1. Una vez realizado el ajuste de los parámetros del espectro de impedancia se procede a su análisis. El primer fenómeno observable se muestra en la representación de la evolución de los espectros que ofrece la Figura 1. 63 para una probeta de cemento tipo II ensayada a las 14 horas de edad. Según va avanzando el ensayo, los poros de la probeta se van llenando de cloruros en disolución, lo que eleva la conductividad de la misma. Este hecho, hace disminuir mucho las resistencias, de ahí la gran disminución del diámetro de los arcos de alta frecuencia en las primeras 24 horas.

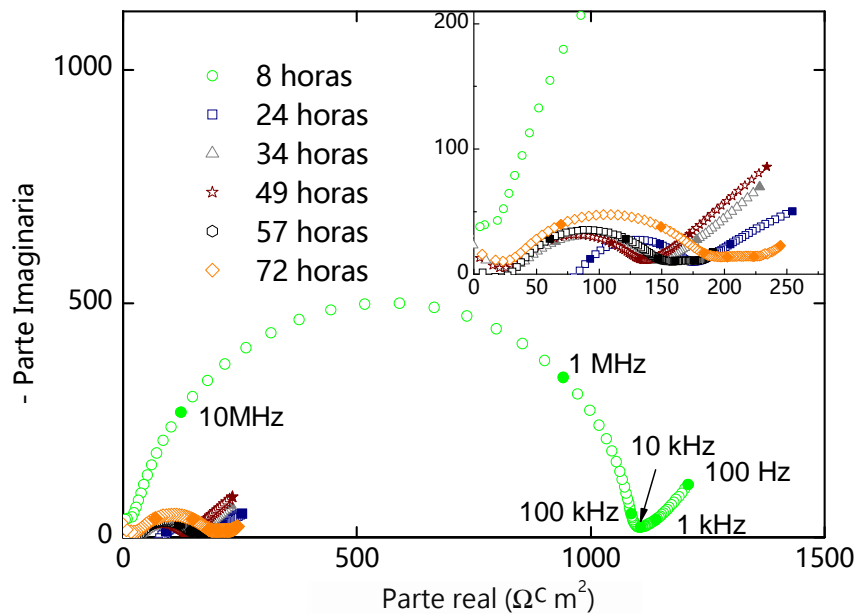


Figura 1. 63: Evolución de R_1 y R_2 a lo largo del ensayo de migración para una probeta de CEM II/B-V 32.5 R ensayada a los 14 días de edad

Si se realiza un análisis de la evolución de los diferentes parámetros frente al tiempo (Figura 1. 64 y Figura 1. 65) puede afirmarse lo siguiente:

- La capacidad C_1 , asociada con la fase sólida, sufre un aumento significativo en las primeras 24 horas. No parece lógico atribuir este aumento de la fase sólida en un periodo tan corto de tiempo, a la formación de productos de hidratación del cemento o de las cenizas. Más bien, este aumento podría estar relacionado con la formación de nuevos sólidos sobre las paredes de los poros, tal y como apuntan Sánchez y Nóvoa (2008). Dado que las cenizas volantes poseen capacidad de ligar cloruros (Dhir & Jones 1999), según los iones intentan atravesar la probeta, algunos de ellos quedan retenidos en dentro de la misma debido a la formación de Sal de Friedel. Esta formación de nuevos sólidos, al darse en la superficie poro-electrolito, justificaría también el aumento de la capacidad C_2 .
- Se produce un descenso drástico en las primeras 24 horas de las resistencias R_1 y R_2 relacionadas con el electrolito de los poros. Estos comportamientos estarán relacionados por un lado con la formación de nuevos sólidos, que al depositarse en los poros de la probeta producen un refinamiento de la red de poros (Sánchez et al. 2008), y en segundo lugar en el aumento de la conductividad.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

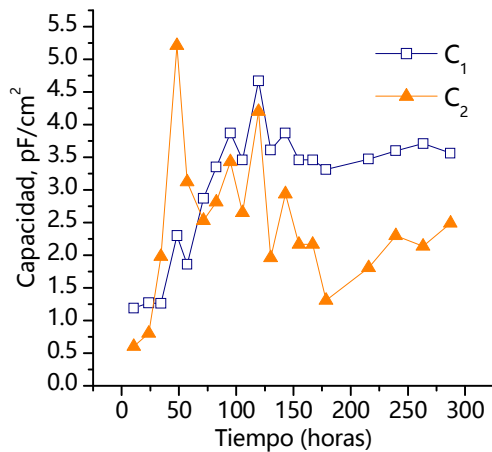


Figura 1. 64: Evolución de R_1 y R_2 a lo largo del ensayo de migración para una probeta de CEM II CEM II/B-V 32.5 R ensayada a los 28 días de edad

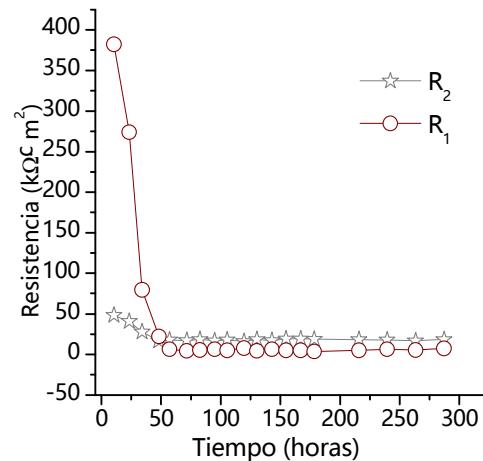


Figura 1. 65: Evolución de R_1 y R_2 a lo largo del ensayo de migración para una probeta de CEM II CEM II/B-V 32.5 R ensayada a los 28 días de edad.

La información más relevante extraída de los datos de este ensayo se encuentra en la relación entre el time lag y la evolución de la resistencia R_1 , asociada a los poros interconectados. Tal y como muestra la Figura 1. 66, existe una relación directa entre el descenso de R_2 y el aumento de la conductividad. Esto lleva a pensar que la técnica de Espectroscopía de Impedancia podría emplearse como herramienta para el cálculo del llamado time lag, parámetro indispensable para la obtención del coeficiente de difusión. Sánchez y Nóvoa (2008) ya enunciaron esta posibilidad, pero no presentaron resultados de ambos cálculos para corroborar su viabilidad.

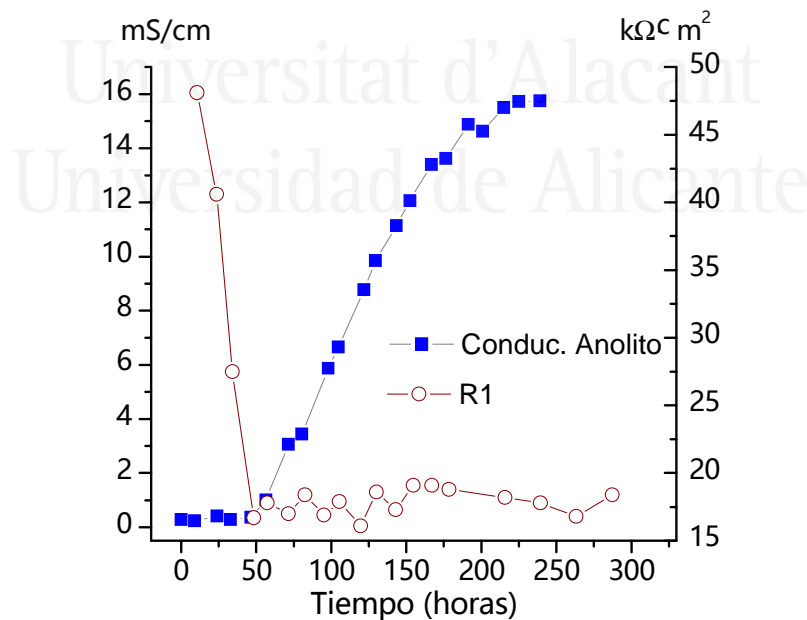


Figura 1. 66: Comparativa entre la evolución de la conductividad en el anolito y el valor de resistencia R_1 de una probeta de cemento tipo II ensayada a los 28 días de edad.

La Tabla 1. 14 muestra una comparativa entre los resultados del cálculo del Dns a partir de las medidas de conductividad del ensayo de migración y a partir de las medidas de impedancia durante dichos ensayos. Ambas metodologías arrojan resultados similares.

Tabla 1. 14: Porosidad total de dos probetas ensayadas por PIM.

	Dns CEM II (10^{-12} m/s ²)		Dns CEM IV (10^{-12} m/s ²)	
	Impedancia	Ensayo de Migración	Impedancia	Ensayo de Migración
14 días	17.1	16.7	18.5	18.3
28 días	10.9	11.6	12.6	14.6
45 días	6.0	6.1	5.7	5.3
75 días	4.7	4.7	4.3	4.4

BLOQUE B

4.3. Avance del frente de penetración de cloruros en probetas de mortero. Monitorización en continuo del potencial.

Este ensayo se llevó a cabo con objeto de observar la viabilidad de estudiar la difusión a partir de una monitorización en continuo del potencial. Además, se realizaron ensayos de difusión natural dando un tiempo de fraguado de 90 días, para poder corroborar el beneficio del uso de cenizas volantes que se había deducido del estudio microestructural y de los ensayos de migración forzada realizados previamente. En este caso, se decidió emplear cemento tipo IV puesto que los resultados previos de este trabajo habían demostrado que su comportamiento frente al ataque por cloruros, no era peor que el del cemento tipo II, siempre y cuando hubiese transcurrido un tiempo de curado de unos 45-75 días. Dado que los cementos con mayor contenido en adiciones se consideran más sostenibles, en los ensayos posteriores se empleó cemento tipo IV. En el ensayo experimental que se presenta en este apartado, se empleó además un cemento patrón (CEM I) para poder comparar los resultados con un material sin adición.

Tal y como se ha comentado, se ensayaron 12 probetas de mortero de cemento de diámetro 5 cm, 6 elaboradas con CEM I y otras 6 elaboradas con CEM IV. El objetivo de este apartado era el de observar cambios en el potencial de las probetas e intentar buscar una relación entre ellos y la llegada del frente de cloruros a las barras, de manera que pudiese calcularse el coeficiente de difusión en estado no estacionario. Cabe recordar que en este caso las probetas se curaron en cámara húmeda durante 3 meses con objeto de permitir el desarrollo de las reacciones puzolánicas y poder así ver reflejado su efecto en los resultados experimentales. La Figura 1. 67 muestra una fase del experimental.

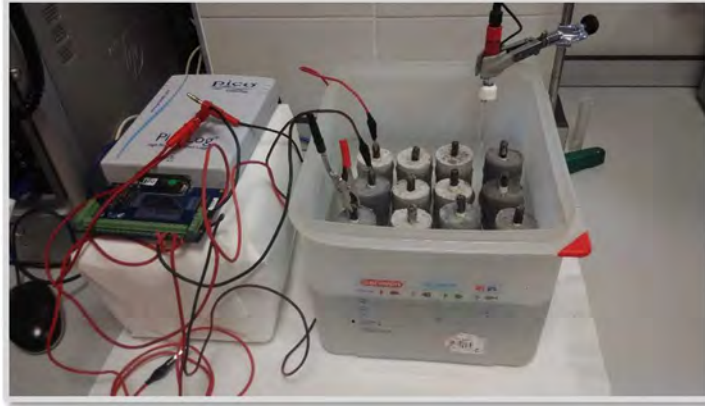


Figura 1. 67: Imagen de la monitorización en continuo de las probetas en disolución de NaCl al 3%.

Observación de la llegada del frente de cloruros a la barra:

Para poder analizar los cambios en el potencial e intensidad de corrosión de las probetas estudiadas, se han seguido los criterios marcados por la norma ASTM E178-08 así como las recomendaciones RILEM (Andrade et al. 2004). Estos criterios quedan resumidos en la Tabla 1. 15 y Tabla 1. 16. Dado que para la medida del potencial se empleó un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M KCl, se ha realizado una conversión de los criterios de probabilidad de corrosión basados en valores de potencial de corrosión frente a un electrodo saturado de Cu/CuSO₄, para poderlos referir al de referencia aquí empleado.

Tabla 1. 15: Rangos de valores de intensidad de corriente de corrosión y nivel de corrosión atribuible según recomendaciones RILEM 2004.

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nivel de Corrosión
≤ 0.1	Despreciable
0.1-0.5	Bajo
0.5-1	Moderado
> 1	Alto

Tabla 1. 16: Criterios de probabilidad de corrosión según los valores de E_{corr} atendiendo a ASTM E178-08

E_{corr} (mV) Ag/AgCl 3M KCl	Probabilidad de corrosión
$E_{corr} < -239$	90% de probabilidad de que se esté corroyendo el acero
$-239 < E_{corr} < -89$	Zona de Incertidumbre
$-89 > E_{corr}$	90% de probabilidad de que NO se esté corroyendo el acero

Una vez comenzado el ensayo, la primera probeta en mostrar un potencial en zona de riesgo fue al probeta 10. La Figura 1. 68 muestra como tan solo a las 115 horas (5 días) desde su contaminación ya se observaron valores altos de intensidad de corrosión acompañados con potenciales de corrosión zona de riesgo. Los resultados de microestructura predicen que respetado un tiempo de curado suficientemente alto (mayor de 45 días; ver sección 4.1.1.1. a.4.1.1.1. Estudio por PIM), lo esperable sería menor porosidad para las probetas con cemento con ceniza volante, y por tanto, también menores (o al menos no superiores) coeficientes de difusión. Por ello quizá lo esperado habría sido que las primeras

probetas en presentar altos valores de I_{corr} fuesen las elaboradas con cemento portland ordinario. Con objeto de poder conocer el estado del acero, se decidió realizar una voltametría de cada una de las probetas previa rotura. Además, se decidió romper la probeta y rociarla con $AgNO_3$ para poder observar le llegada de los cloruros hasta la barra. La Figura 1. 69 muestra una imagen del avance del frente de cloruros. Puede verse como este ion no ha penetrado por difusión hasta la barra de acero. La entrada se ha producido por la parte superior de la probeta a partir de un mecanismo de capilaridad.

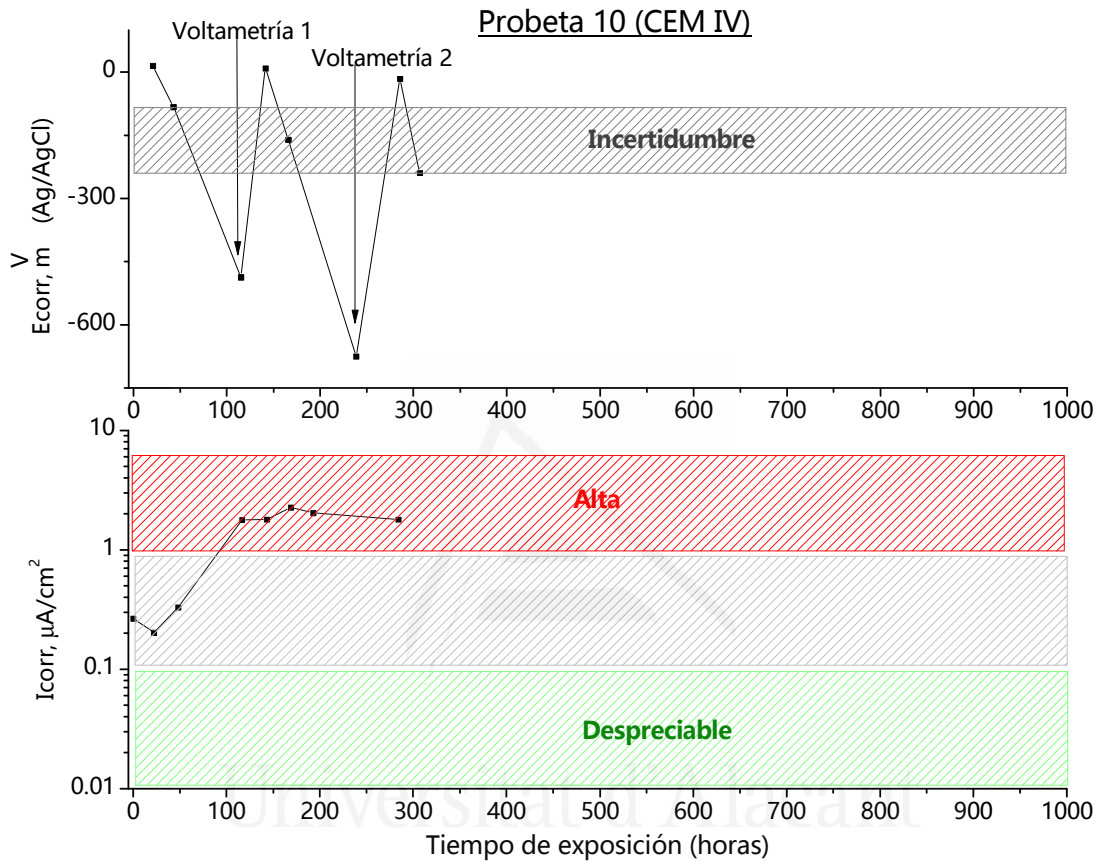


Figura 1. 68: Representación de los valores de E_{corr} e I_{corr} para la probeta de mortero 10 elaborada con cemento tipo IV.

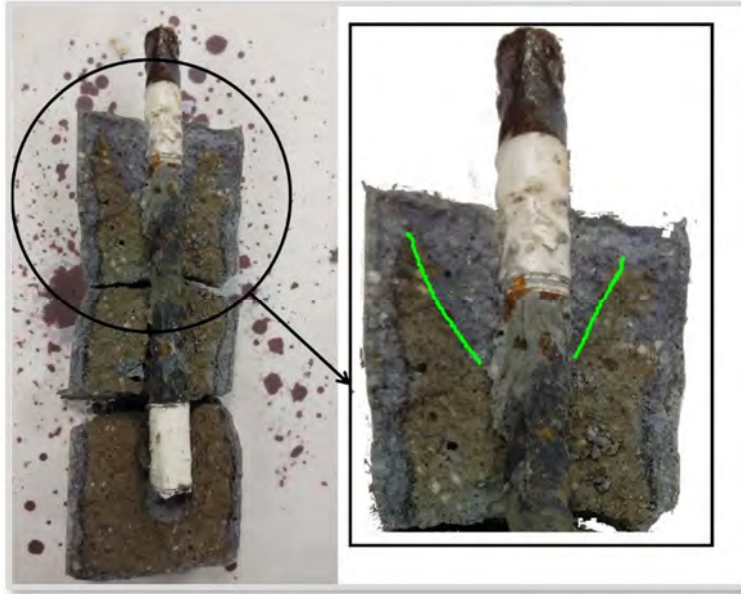


Figura 1. 69: Fotografía de la probeta de mortero número 10 (elaborada con CEM IV) una vez rota y rociada con AgNO_3 . En color verde se marcan los límites de entrada del frente de cloruros por capilaridad.

En vista del resultado anterior, a medida que las gráficas indicaban cambios bruscos en el potencial o intensidad, las probetas dejaban de ensayarse. Se les realizaba una medida de voltametría cíclica y a continuación se las rompía y rociaba con nitrato de plata para observar el frente. Las cuatro primeras probetas en presentar cambios bruscos en el potencial fueron las elaboradas con CEM IV. En todas ellas el mecanismo de entrada fue por capilaridad. Inicialmente podríamos haber pensado que esta particularidad era exclusiva de los morteros con cemento con adición de cenizas, sin embargo, cuando la primera probeta de CEM I alcanzó potenciales notablemente negativos y fue rota, se observó que este hecho se repetía. La Figura 1. 70 muestra los valores de E_{corr} e I_{corr} para una probeta elaborada con cemento portland ordinario. Se observa a las 930 horas (38 días) un cambio brusco en el potencial y la intensidad de corrosión.

Universidad de Alicante

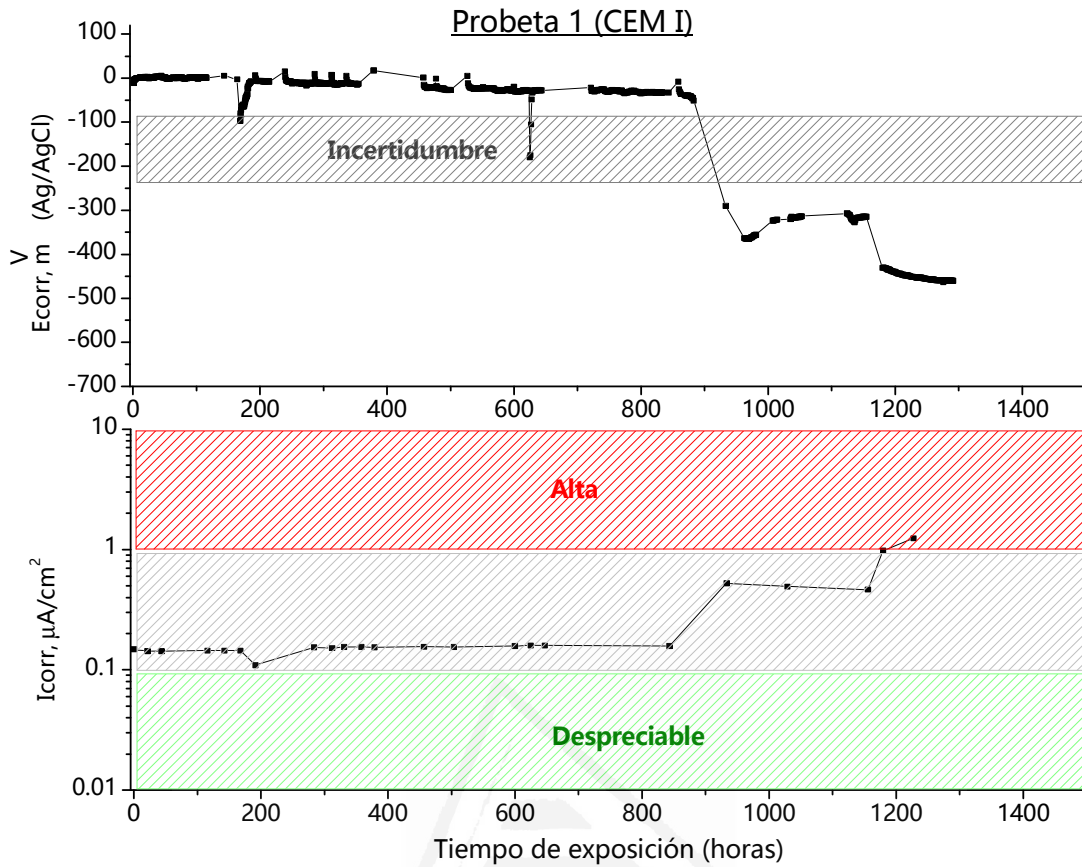


Figura 1. 70: Representación de los valores de E_{corr} e I_{corr} para la probeta de mortero 10 elaborada con cemento portland ordinario.

Una vez rota la probeta y rociada con nitrato de plata (Figura 1. 71), observamos de nuevo que la llegada del cloruro a la barra no se ha producido por difusión sino predominantemente por capilaridad.

Universidad de Alicante

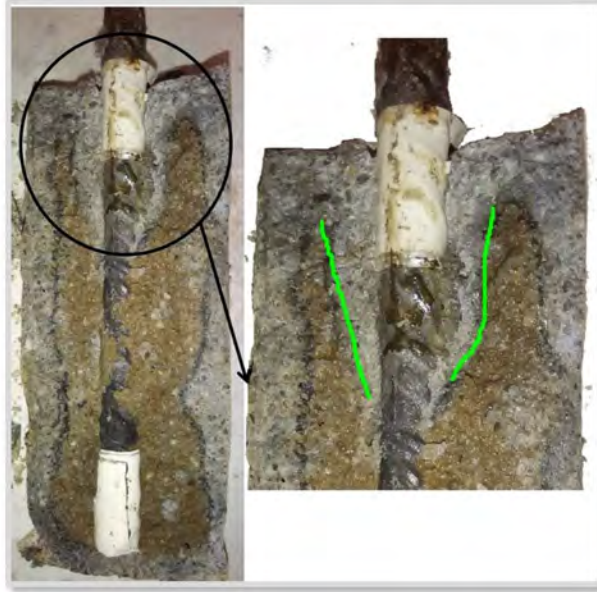


Figura 1. 71: Fotografía de la probeta de mortero número 1 (elaborada con CEM I) una vez rota y rociada con AgNO_3 . En color verde se marcan los límites de entrada del frente de cloruros por capilaridad.

El resultado en todas las probetas, tanto de las elaboradas con cemento portland ordinario como las elaboradas con cenizas volantes fue el mismo: la llegada de los cloruros hasta la barra se debe a un mecanismo de capilaridad. La Figura 1. 72 y Figura 1. 73 muestran este hecho. Tal y como se comentó en la introducción, es habitual encontrar estudios acerca del daño de los aceros de estructuras en contacto con agua de mar que se basan en el mecanismo de difusión. Algunos de estos estudios incluso intentan estimar el tiempo de vida útil de estas estructuras. Sin embargo, los resultados de este trabajo demuestran que existe una zona en la que el mecanismo predominante es de capilaridad. Dicha zona, podría corresponderse con la de carrera de mareas. En este caso, la entrada de cloruros se produce mucho antes por capilaridad que por difusión, y una estimación de vida útil basada exclusivamente en la difusión daría un valor de vida útil superior al real. Este fenómeno de succión capilar también debería tenerse en cuenta a la hora de la elección del recubrimiento.

Según Ortega y colaboradores (J. Marcos Ortega et al. 2012), a los 90 días de edad (tiempo de curado de las probetas de mortero de este trabajo), los morteros con CEM IV son más porosos y presentan mayores coeficientes de succión capilar que los de CEM I. Esto explicaría que las primeras probetas en presentar aumentos significativos de intensidad de corrosión fueran las elaboradas con cemento tipo IV:

CEM I: 1-6

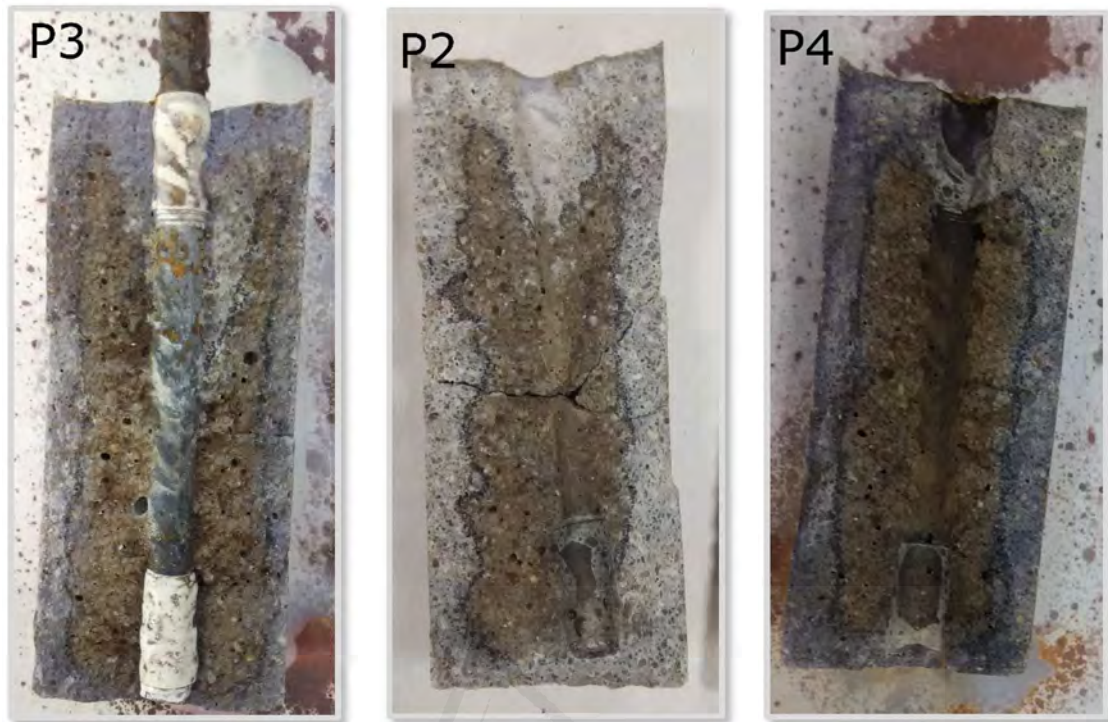


Figura 1. 72: Entrada del frente de cloruros por difusión y capilaridad en las probetas P3 (izquierda), P2 (central) y P4 (derecha) a los 68, 78 y 93 días respectivamente. Todas confeccionadas con cemento tipo CEM I.

CEM IV: 7-12

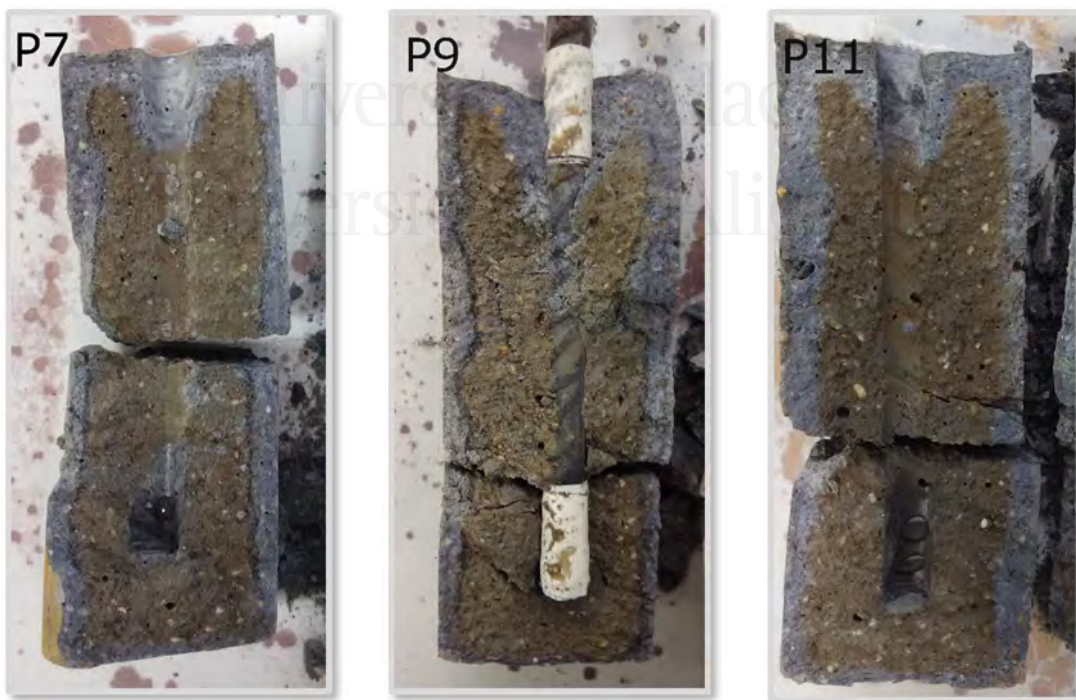


Figura 1. 73: Entrada del frente de cloruros por difusión y capilaridad en las probetas P7 (izquierda), P9 (central) y P11 (derecha) a los 17, 26 y 36 días respectivamente. Todas confeccionadas con cemento tipo CEM IV.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

Para poder conocer el estado del acero de las probetas ensayadas, se realizó el análisis de las voltametrías realizadas a las probetas (Figura 1. 74) a partir de trabajos previos (Albrimi et al. 2011)(Deyab & Keera 2012)(Abreu et al. 2016).

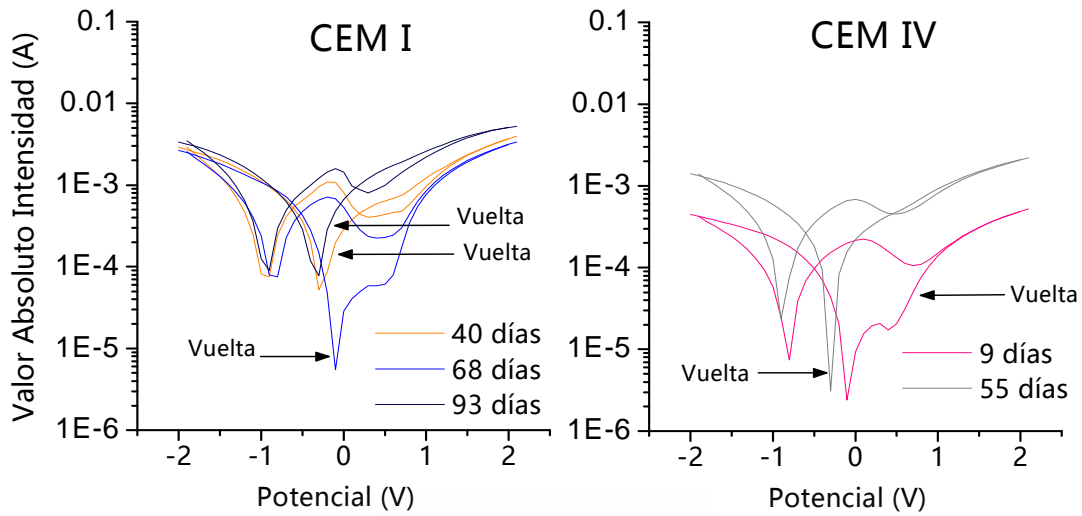


Figura 1. 74: Voltametrías de todas las probetas analizadas. Cada color representa una probeta (con un tiempo de contaminación).

El análisis del estado del acero de las probetas, se ha llevado a cabo a partir del análisis del potencial de corrosión, E_{corr} , del potencial de picadura, E_{pic} , así como de su diferencia, $E_{pic} - E_{corr}$. Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 1. 17 y Tabla 1. 18 .

Tabla 1. 17: Potencial de corrosión, potencial de picadura y diferencia entre ambos para tres probetas de cemento tipo CEM I.

Días de Contaminación	E_{corr}	E_{pic}	$E_{pic} - E_{corr}$
40 días	-0.90057	-0.69800	1.59857
68 días	-0.80063	-0.69800	1.49863
93 días	-0.90057	-0.49866	1.39923

Tabla 1. 18: Potencial de corrosión, potencial de picadura y diferencia entre ambos para tres probetas de cemento tipo CEM IV.

Días de Contaminación	E_{corr}	E_{pic}	$E_{pic} - E_{corr}$
9 días	-0.90057	1.09830	1.99887
55 días	-0.80063	0.89843	1.69906

Del análisis de los datos de las tablas, se observa como el potencial de picadura, E_{pic} , disminuye con el tiempo para ambos tipos de cemento, lo que implica que según aumenta el tiempo de contaminación, aumenta también el riesgo de sufrir picaduras. Además, la zona pasiva (Figura 1. 74) disminuye su rango de potencial según aumenta el tiempo de contaminación lo que supone una menor estabilidad de dicha zona.

La diferencia $E_{pic} - E_{corr}$, también disminuye con el tiempo para ambos tipos de cementos, lo que implica un acercamiento hacia la zona de picaduras según aumenta el tiempo de contaminación. Ahora bien, la diferencia $E_{pic} - E_{corr}$ a 55 días para el cemento tipo IV, es mayor que la misma diferencia a 40 días para el cemento tipo I. Esto significa que tras 55 días de contaminación, el CEM IV se encuentra

más alejado de la zona de picaduras que el cemento tipo I tras 40 días de contaminación. Esto hace esperar un comportamiento en corrosión, si no mejor, al menos no peor del cemento tipo IV respecto al tipo I. Este hecho se tratará en el BLOQUE C.

Cálculo del Coeficiente de Penetración de Cloruros, K

El objetivo de calcular el coeficiente de penetración de cloruros, k , (1. 37) es el de tener un valor numérico que nos permita comparar el comportamiento en difusión del cemento tipo IV frente al patrón. Este parámetro se ha obtenido a partir de la medida del frente de penetración de cloruros en la zona de la probeta en la que no tiene influencia el mecanismo de capilaridad. Se obtuvieron varias relaciones profundidad-tiempo. La evolución de la entrada de dicho frente también puede observarse en la Figura 1. 72 y Figura 1. 73.

$$d = k\sqrt{t} \quad 1. 37$$

Para poder calcular la profundidad de entrada del frente de penetración se adoptó un criterio que tratase de excluir la zona de influencia de transporte por capilaridad. Tal y como muestra la Figura 1. 76, se tomaron 6 puntos de medida para cada mitad de la probeta lo que supone un total de 12 puntos por probeta. Se calculó la media aritmética y la desviación estándar.

En este caso, el valor de k se ha calculado a partir de la representación gráfica (Figura 1. 75) de las parejas de datos profundidad-raíz cuadrada del tiempo. A partir de esta representación se ha realizado un ajuste por mínimos cuadrados. La pendiente de la recta que se obtiene de dicho ajuste es el valor de k . Los resultados se muestran en la Figura 1. 75.

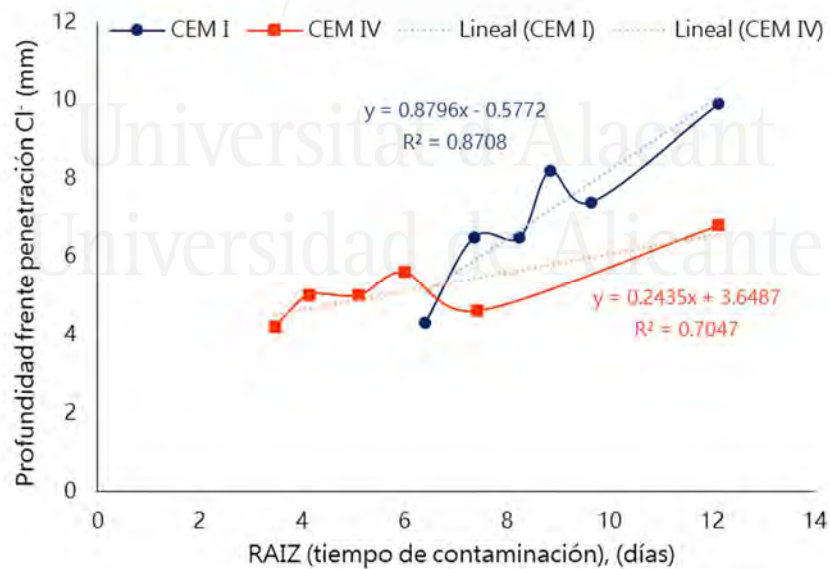


Figura 1. 75: Representación gráfica de la relación Raíz(t) frente a la Profundidad media del frente de penetración de cloruros..

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

Tabla 1. 19: Valor de k a partir de la media aritmética y desviación estándar de los datos.

Tipo de Cemento	Valor de k	R ²
CEM I	0.8796	0.87
CEM IV	0.2435	0.70

El valor del coeficiente k, es mayor para las probetas elaboradas con cemento tipo I que para las elaboradas con cemento tipo IV.

Los resultados del avance del frente de cloruros según el tipo de cemento se muestran en la Figura 1. 77. En ella se representan tanto los valores medios calculados como los máximos de entre los 12 puntos de muestreo tomados para probeta. Cada punto de la gráfica se corresponde con la rotura de una probeta. Los resultados evidencian que a pesar de que las primeras probetas en presentar valores críticos de I_{corr} y E_{corr} fueron las de cemento tipo IV, el frente de avance por difusión en estas probetas es menor que en las probetas de cemento portland ordinario, lo que se corresponde con los valores de k obtenidos previamente. Este hecho pone de manifiesto que, respetado un tiempo de curado de 90 días, el cemento con adición de cenizas mejora el comportamiento respecto a la difusión de cloruros en comparación con los cementos sin adición. Sin embargo, el CEM IV parece presentar peor comportamiento frente a la capilaridad. Cuando se habla de estructuras en ambiente marino, es muy habitual establecer cálculos de durabilidad basándose en la corrosión de las armaduras (Costa & Appleton 1999a). En concreto además, se establece el fenómeno de la difusión como mecanismo principal de entrada de estos iones hasta la armadura (Thomas & Bamforth 1999) (Costa & Appleton 1999a; Costa & Appleton 1999b)(Chalee et al. 2009). Sin embargo, los resultados aquí obtenidos hacen pensar que en zonas portuarias en las que parte de la estructura no está sumergida, este criterio no sería válido puesto que existe predominio del transporte por capilaridad frente al transporte por difusión.

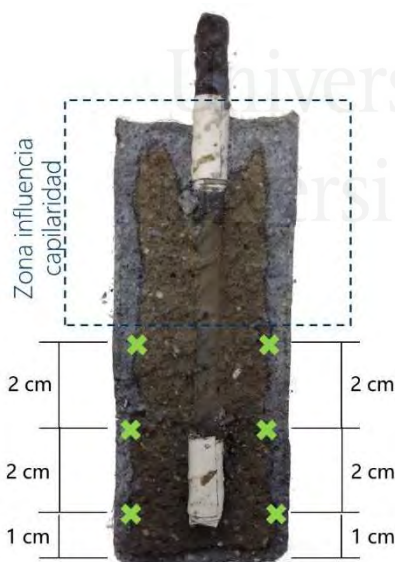


Figura 1. 76: Esquema de toma de puntos para el cálculo del frente de penetración de cloruros.

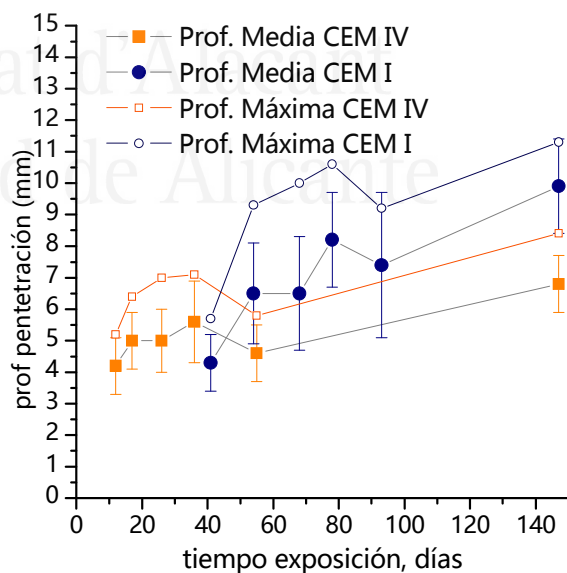


Figura 1. 77: Esquema de toma de puntos para el cálculo del frente de penetración de cloruros.

BLOQUE C

4.4. Corrosión de armaduras en hormigones que contienen cenizas volantes.

En este tercer bloque se muestran los resultados del estudio del estado de corrosión de probetas de hormigón armado sumergidas parcialmente en disolución de NaCl al 3% desde edades muy tempranas (7 días), intentando simular las condiciones que tendría una estructura hormigonada in situ en una zona portuaria. El objetivo ha sido estudiar el comportamiento en corrosión del hormigón con adición de CEM IV y compararlo con uno patrón elaborado con CEM I.

4.3.1. Evolución de los parámetros de corrosión en hormigón armado con ceniza volante.

4.3.1.1. Evaluación de la intensidad de corrosión por el Método de Resistencia de Polarización Lineal

El empleo de esta técnica electroquímica permite obtener los siguientes parámetros:

- Potencial de Corrosión (E_{corr})
- Resistencia de Polarización (R_p)
- Intensidad de Corrosión (I_{corr}) calculada a partir de los valores de potencial y resistencia obtenidos.

En este caso, se efectuaron medidas a lo largo del tiempo sobre 7 probetas de hormigón armado de diámetro 5 cm.

Los datos obtenidos han sido sometidos a un proceso de descarte de valores anómalos según ASTM E178-08 previa representación gráfica. Esta norma ASTM «Standard Practice for Dealing With Outlying Observations» trata de establecer unos criterios que nos permitan eliminar de nuestros resultados aquellos valores que, de forma justificada, no deberían incluirse puesto que no representan la realidad del fenómeno medido. Estos valores anómalos pueden ser resultado de un fallo técnico, humano o de otro tipo. Esta técnica implica elegir un valor de significación, entendido como la probabilidad de tomar la decisión de rechazar el resultado (o valor anómalo) cuando sin embargo dicho valor sí es representativo («*the risk of erroneously rejecting a good observation*»). Es decir, puede entenderse como la probabilidad de equivocarse en el descarte de valores. Elegir un valor de significación pequeño implica menor riesgo de equivocarse pero también menor descarte de valores. En nuestro caso se realizó el análisis de los resultados para dos valores de significación: 5% y 10%. Finalmente, viendo que los resultados apenas diferían entre sí, se presentan los resultados tratados para un valor de significación del 5%. Para poder realizar este análisis, es necesario asumir que los resultados presentan una distribución de probabilidad normal. Este es el caso de multitud de experimentos científicos.

Con objeto de poder comparar el diferente comportamiento entre los dos hormigones, se presentan a continuación dos gráficas (Figura 1. 78 y Figura 1. 79) con los valores medios y sus desviaciones típicas. Del análisis de estas dos representaciones se concluye que no hay diferencias significativas en los valores de potencial de corrosión para los dos tipos de hormigón. En cuanto a la intensidad de corrosión,

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

esta es muy similar para ambos cementos a partir de los 90 días. Antes de ese momento sí pueden apreciarse algunas diferencias de manera que se obtienen valores superiores de I_{corr} para el cemento portland ordinario.

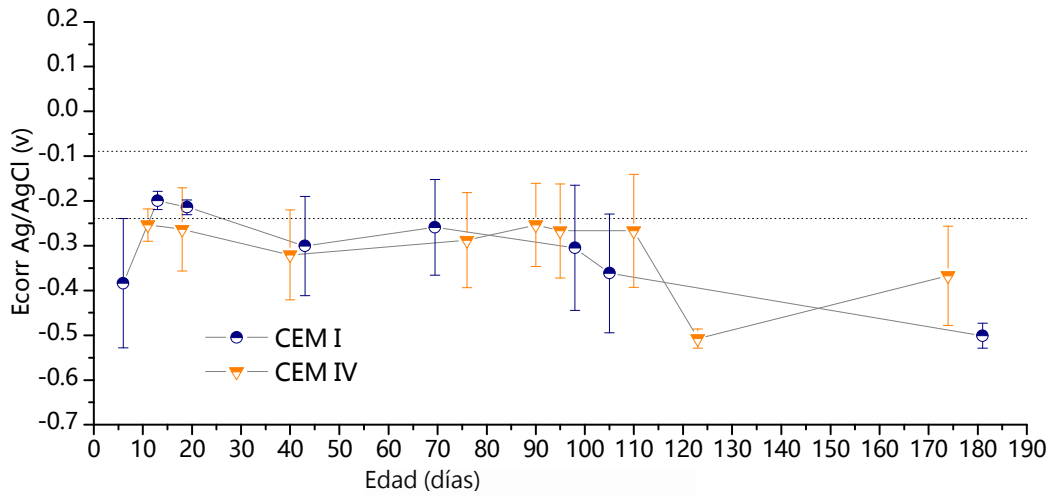


Figura 1. 78: Evolución del potencial de corrosión de las probetas de hormigón armado de cemento tipo I (azul) y IV (naranja).

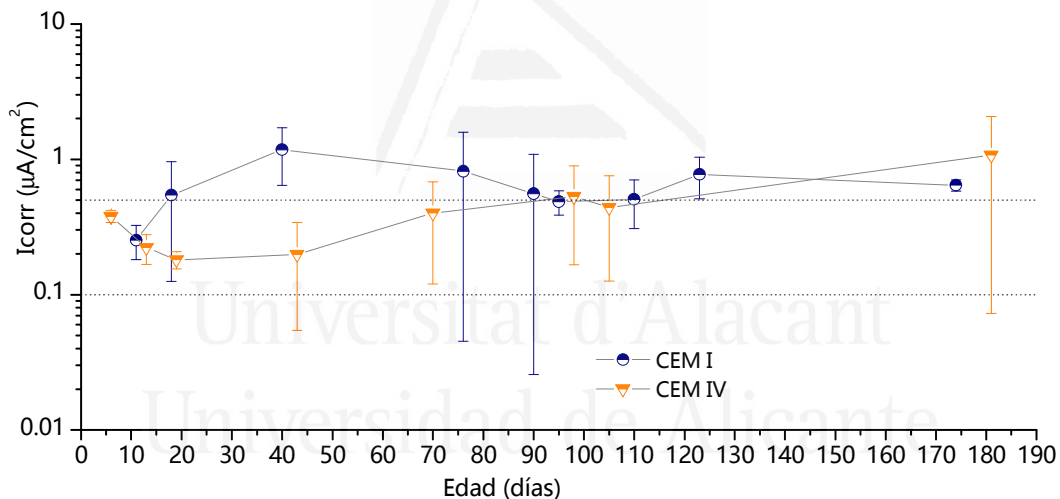


Figura 1. 79: Evolución de la intensidad de corrosión de las probetas de hormigón armado de cemento tipo I (azul) y IV (naranja).

4.3.1.2. Evaluación de la intensidad de corrosión por el Método de Extrapolación.

Esta técnica permite obtener los siguientes parámetros:

Potencial de Corrosión Observado (E_{obs}): potencial que gráficamente se obtiene para una lectura de intensidad igual a cero.

Potencial de Corrosión Calculado (E_{calc}): resultado de la interpolación de las rectas de polarización; su valor ha de ser muy similar al observado.

Intensidad de corrosión (I_{corr}): se calcula a partir de la intersección de las rectas de polarización.

Al igual que en el caso anterior, para poder realizar el análisis de manera más sencilla, se presenta a continuación (Figura 1. 80 y Figura 1. 81) los valores medios de I_{corr} y E_{corr} , previo descarte de valores anómalos. En este caso, se observa como los valores de potenciales de corrosión son prácticamente iguales para los dos tipos de cementos. El comportamiento de la Intensidad de corrosión también prácticamente igual para ambos cementos, algo ligeramente inferior para el tipo IV.

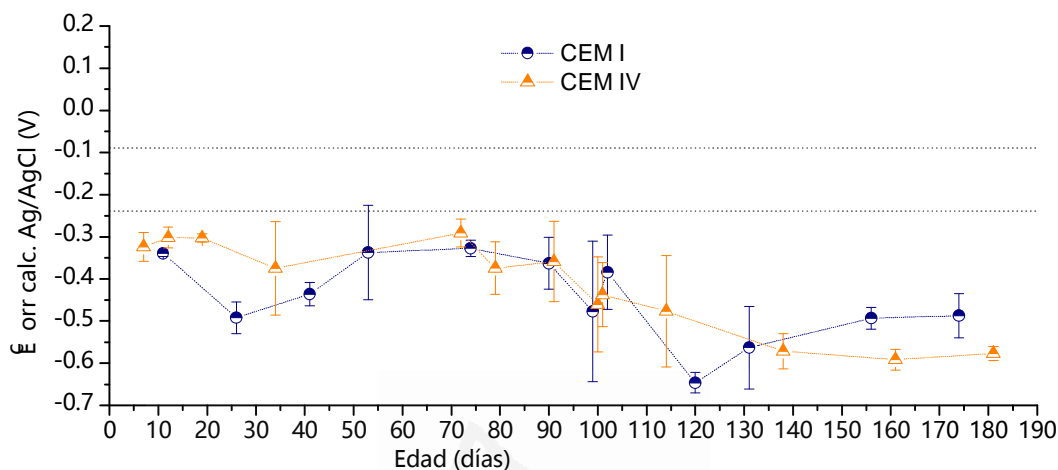


Figura 1. 80: Evolución del potencial de corrosión de las probetas de hormigón armado de cemento tipo CEM I obtenido a partir de la interpolación de las rectas de polarización.

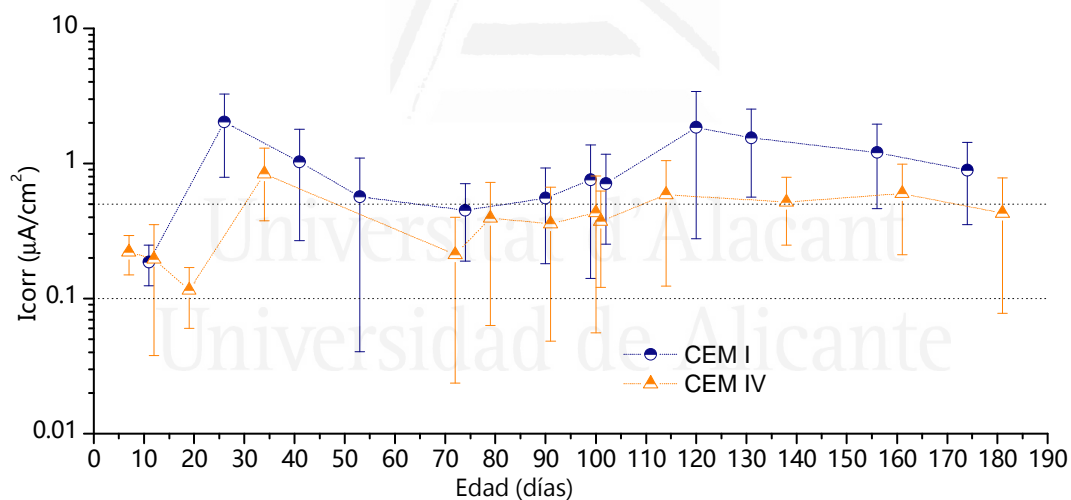


Figura 1. 81: Evolución de la intensidad de corrosión de las probetas de hormigón armado de cemento tipo CEM IV obtenido a partir de la interpolación de las rectas de polarización.

Si se analizan las diferencias entre las dos técnicas, se observa mayor dispersión en los resultados de la técnica de resistencia de polarización lineal. Es probable que estas diferencias se deban a la compensación de la caída óhmica, necesaria en ambas técnicas para el cálculo de la I_{corr} . En el caso de la técnica de polarización lineal, dicha compensación se llevó a cabo de manera manual con ayuda de un osciloscopio, mientras que en el caso de la técnica de extrapolación de las curvas de polarización la compensación la realiza el equipo de forma automática.

En este capítulo se ha visto que la adición de cenizas volantes perjudicaba el comportamiento en difusión a edades tempranas. Además, la Tesis Doctoral de Ortega (Ortega Álvarez 2011) demuestra que los valores de porosidad total para el cemento tipo IV son superiores al del cemento portland ordinario.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

Esto podría hacer esperar peores valores de intensidad de corrosión para el cemento con adiciones a edades tempranas, pero sin embargo esto no sucede. El aumento de la resistividad del hormigón con adiciones (Cabrera 1996)(Montemor et al. 2000) o la capacidad de ligar cloruros de las mismas (Dhir & Jones 1999) podrían justificar el comportamiento de la intensidad de corrosión del CEM IV a edades tempranas.

Se concluye por tanto que, a pesar de que lo más habitual es el empleo de porcentajes de adición de ceniza volante no superiores al 30%, el uso del cemento comercial EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N con 45% de adición de ceniza volante, no empeora el comportamiento en corrosión ni siquiera a edades tempranas. Este resultado está en concordancia con el trabajo de Boga y Topçu (2012) quienes observaron mejorías en el comportamiento en corrosión para porcentajes de adición de ceniza volante del 45%, aunque en este último caso sí se estableció un tiempo mínimo de curado de 28 días.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

5. Conclusiones Capítulo 1

BLOQUE A

Del estudio de la microestructura y propiedades de transporte de morteros con cemento tipo EN 197-1 CEM II/B-V 32.5 R (25%) y EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N (45%) se extraen las siguientes conclusiones:

- El empleo de cenizas volantes produce un refinamiento de la microestructura. Dicho refinamiento es más acusado en el cemento tipo IV, con mayor proporción de adición. El aumento de la capacidad C_1 , indica que dicho refinamiento se produce por la formación de nuevos sólidos.
- La cantidad de mercurio retenido en las muestras de PIM indica que la tortuosidad de los poros es mayor para el cemento con 45% de cenizas volantes. El aumento de la capacidad C_2 , está en concordancia con este hecho.
- A edades iniciales los Dns de las probetas con cemento tipo IV son mayores que las de las probetas con cemento tipo II. Sin embargo, a los 75 días estos valores se igualan.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

- Este hecho, unido al del refinamiento de la microestructura hace pensar que en esta clase de cementos comerciales las reacciones puzolánicas comienzan a ser notables a partir de los 45-75 días.
- Es posible obtener el valor del time lag necesario para el cálculo del Dns del ensayo de migración forzada a partir del parámetro R₁ obtenido mediante espectroscopia de impedancia.

BLOQUE B

Del estudio de la penetración de cloruros en probetas armadas elaboradas con mortero de cemento CEM IV/B (V) 32.5 N y cemento EN 197-1 CEM I 42.5 R parcialmente sumergidas en disolución de NaCl al 3% y curadas durante 3 meses se concluye que:

- La caída drástica del potencial de corrosión es un indicativo de la llegada de cloruros a las barras. Esta llegada de cloruros al acero se produce a edades más tempranas para el cemento con cenizas volantes mediante el mecanismo de capilaridad.
- El análisis del avance del frente de penetración en la zona de la probeta sumergida y donde por tanto predomina la difusión, es más lento para las probetas con cemento con adiciones. Esto corrobora el beneficio del uso de estas adiciones respecto a la difusión de cloruros cuando se proporcionan unas condiciones de curado adecuadas.
- Los resultados de este bloque ponen de manifiesto que en estructuras en contacto con agua de mar pero que presentan partes no sumergidas, es necesario de tener presente el mecanismo de capilaridad.

BLOQUE C

El estudio de corrosión de probetas armadas con hormigón con cemento EN 197-1 CEM I 42.5 R y con cemento EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N curadas durante 7 días se concluye lo siguiente:

- Los valores de Intensidad de corrosión de las probetas elaboradas con cemento tipo IV son similares o ligeramente menores que los de las probetas de cemento tipo I incluso a edades tempranas.



Universitat d'Alacant

6. Bibliografía Capítulo 1

- Abreu, C.M., Cabeza, M. & Feijoo, I., 2016. Study of surface corrosion on AA 2017-T4 aluminum alloy by using electrochemical parameters. *Surface and Interface Analysis*.
- Albrimi, Y., Eddib, A. & Douch, J., 2011. Electrochemical Behaviour of AISI 316 Austenitic Stainless Steel in Acidic Media Containing Chloride Ions. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, pp.4614-4627.
- Al-Saadoun, S.S., Rasheeduzzafar & Al-Gahtani, A.S., 1993. Corrosion of Reinforcing Steel in Fly Ash Blended Cement Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 5(3), pp.356-371.
- Ampadu, K.O. & Torii, K., 2001. Chloride ingress and steel corrosion in cement mortars incorporating low-quality fly ashes. *Cement and Concrete Research*, 32(6), pp.893-901.
- Ampadu, K.O., Torii, K. & Kawamura, M., 1999. Beneficial effect of fly ash on chloride diffusivity of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 29(4), pp.585-590.
- Andrade, C. et al., 1999. Cement paste hardening process studied by impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 44(24), pp.4313-4318.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

- Andrade, C. et al., 2004. *RILEM TC 154-EMC: Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method.*
- Andrade, C. et al., 1995. The importance of geometrical considerations in the measurement of steel corrosion in concrete by means of AC impedance. *Corrosion Science*, 37(12), pp.2013-2023.
- Andrade, C. & Alonso, C., 1996. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. *Construction and Building Materials*, 10(5), pp.315-328.
- Andrade, C. & Alonso, C., 2004. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. *Materials and Structures*, 37(9), pp.623-643.
- Andrade, C. & González, J.A., 1978. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Werkstoffe und Korrosion*, 29(8), pp.515-519.
- Anón, 1997. ASTM C 1202-97: Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration.
- Anón, 2015. ASTM C618-15: Especificación normalizada para Ceniza Volante de Carbón y Puzolana Natural en Crudo o Calcinada para Uso en Concreto.
- Anón, 2008. *ASTM E178-08 Standard Practice for Dealing With Outlying Observations*,
- Aponte, D.F., Barra, M. & Vázquez, E., 2012. Durability and cementing efficiency of fly ash in concretes. *Construction and Building Materials*, 30, pp.537-546.
- Atiş, C.D., 2003. Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Construction and Building Materials*, 17(3), pp.147-152.
- Atiş, C.D., 2002. Heat evolution of high-volume fly ash concrete. *Cement and Concrete Research*, 32(5), pp.751-756.
- Boğa, A.R. & Topçu, I.B., 2012. Influence of fly ash on corrosion resistance and chloride ion permeability of concrete. *Construction and Building Materials*, 31, pp.258-264.
- Brennan, P., 2012. Durability aspects of fly ash and slag in concrete. Presentations from a Nordic workshop. En *Fly Ash-An overview of its Production, Properties and Utilisation in Europe*. Oslo.
- Cabeza, M. et al., 2003. Electrical effects generated by mechanical loading of hardened Portland cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 25(3), pp.351-356.
- Cabeza, M. et al., 2002. Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 32(6), pp.881-891.
- Cabeza, M. et al., 2006. Impedance spectroscopy to characterize the pore structure during the hardening process of Portland cement paste. *Electrochimica Acta*, 51(8-9), pp.1831-1841.
- Cabrera, J.G., 1996. Deterioration of concrete due to reinforcement steel corrosion. *Cement and Concrete Composites*, 18(1), pp.47-59.
- Chalee, W. et al., 2007. Effect of W/C ratio on covering depth of fly ash concrete in marine environment. *Construction and Building Materials*, 21(5), pp.965-971.

- Chalee, W. & Jaturapitakkul, C., 2009. Effects of W/B ratios and fly ash finenesses on chloride diffusion coefficient of concrete in marine environment. *Materials and Structures*, 42(4), pp.505-514.
- Chalee, W., Jaturapitakkul, C. & Chindaprasirt, P., 2009. Predicting the chloride penetration of fly ash concrete in seawater. *Marine Structures*, 22(3), pp.341-353.
- Cheewaket, T., Jaturapitakkul, C. & Chalee, W., 2010. Long term performance of chloride binding capacity in fly ash concrete in a marine environment. *Construction and Building Materials*, 24(8), pp.1352-1357.
- Chindaprasirt, P., Jaturapitakkul, C. & Sinsiri, T., 2007. Effect of fly ash fineness on microstructure of blended cement paste. *Construction and Building Materials*, 21(7), pp.1534-1541.
- Choi, Y.-S., Kim, J.-G. & Lee, K.-M., 2006. Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete. *Corrosion Science*, 48(7), pp.1733-1745.
- Christensen, B.J. et al., 1994. Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, interpretation, and application. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(11), pp.2789-2804.
- Chung, C.-W., Shon, C.-S. & Kim, Y.-S., 2010. Chloride ion diffusivity of fly ash and silica fume concretes exposed to freeze-thaw cycles. *Construction and Building Materials*, 24(9), pp.1739-1745.
- Comité Europeo de Normalización, 2008. UNE 146901. Áridos. Designación.
- Comité Europeo de Normalización, 2011. UNE 36065:2011. Barras corrugadas de acero soldable con características especiales de ductilidad par armaduras de hormigón armado.
- Comité Europeo de Normalización, 2009. UNE 83987:2009. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de los coeficientes de difusión de los iones cloruro en el hormigón endurecido. Método multirégimen.
- Comité Europeo de Normalización, 2006. UNE-EN 10080:2006. Acero para el armado del hormigón. Acero soldable para armaduras de hormigón armado. Generalidades.
- Comité Europeo de Normalización, 2005. UNE-EN 196-1. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
- Comité Europeo de Normalización, 2000. UNE-EN 197-1 Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. En AENOR, ed.
- Costa, A. & Appleton, J., 1999a. Chloride penetration into concrete in marine environment - Part I: Main parameters affecting chloride penetration. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 32(218), pp.252-259.
- Costa, A. & Appleton, J., 1999b. Chloride penetration into concrete in marine environment - Part II: Prediction of long term chloride penetration. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 32(219), pp.354-359.
- Cyr, M., Lawrence, P. & Ringot, E., 2006. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 36(2), pp.264-277.
- Cyr, M., Lawrence, P. & Ringot, E., 2005. Mineral admixtures in mortars:: Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*,

- 35(4), pp.719-730.
- Deyab, M.A. & Keera, S.T., 2012. Cyclic voltammetric studies of carbon steel corrosion in chloride-formation water solution and effect of some inorganic salts. *Egyptian Journal of Petroleum*, 21(1), pp.31-36.
- Dhir, R.K. & Jones, M.R., 1999. Development of chloride-resisting concrete using fly ash. *Fuel*, 78(2), pp.137-142.
- Diamond, S., 1999. Aspects of concrete porosity revisited. *Cement and Concrete Research*, 29(8), pp.1181-1188.
- Diamond, S., 2000. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30(10), pp.1517-1525.
- Díaz Fernández, B., 2007. *Control de la corrosión del acero en hormigón*. Universidad de Vigo.
- Díaz, B., Nóvoa, X.R. & Pérez, M.C., 2006. Study of the chloride diffusion in mortar: A new method of determining diffusion coefficients based on impedance measurements. *Cement and Concrete Composites*, 28(3), pp.237-245.
- Dittrich, S., Neubauer, J. & Goetz-Neunhoeffler, F., 2014. The influence of fly ash on the hydration of OPC within the first 44h—A quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry study. *Cement and Concrete Research*, 56, pp.129-138.
- Gallé, C., 2001. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 31(10), pp.1467-1477.
- Garcés, P. et al., 2007. Corrosion of steel reinforcement in structural concrete with carbon material addition. *Corrosion Science*, 49(6), pp.2557-2566.
- Ghafoori, N. et al., 2015. Effects of class F fly ash on sulfate resistance of Type V Portland cement concretes under continuous and interrupted sulfate exposures. *Construction and Building Materials*, 78, pp.85-91.
- Ha, T.-H. et al., 2007. Accelerated short-term techniques to evaluate the corrosion performance of steel in fly ash blended concrete. *Building and Environment*, 42(1), pp.78-85.
- Kayyali, O.A. & Qasrawi, M.S., 1992. Chloride Binding Capacity in Cement-Fly-Ash Pastes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 4(1), pp.16-26.
- Khunthongkeaw, J., Tangtermsirikul, S. & Leelawat, T., 2006. A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. *Construction and Building Materials*, 20(9), pp.744-753.
- Lam, L., Wong, Y.. & Poon, C., 2000. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems. *Cement and Concrete Research*, 30(5), pp.747-756.
- Lawrence, P., Cyr, M. & Ringot, E., 2005. Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 35(6), pp.1092-1105.
- Lawrence, P., Cyr, M. & Ringot, E., 2003. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, 33(12), pp.1939-1947.
- Leng, F., Feng, N. & Lu, X., 2000. An experimental study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete. *Cement and Concrete Research*,

- 30(6), pp.989-992.
- Li, G. & Wu, X., 2005. Influence of fly ash and its mean particle size on certain engineering properties of cement composite mortars. *Cement and Concrete Research*, 35(6), pp.1128-1134.
- Macdonald, J.R. & Barsoukov, E., 2005. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications* Second Edi., WILEY-INTERSCIENCE.
- McCarthy, M.J. & Dhir, R.K., 2005. Development of high volume fly ash cements for use in concrete construction. *Fuel*, 84(11), pp.1423-1432.
- Ministerio, 2008. Instrucción para la recepción de cementos (RC-08). *Boletín Oficial del Estado*, pp.27794-27841.
- Ministerio de Fomento de España, 2010. *EHE-08 instrucción de Hormigón Estructural* 4^o EDICIÓN. Centro de Publicaciones Secretaría General Técnica Ministerio de Fomento, ed.,
- Montemor, M. et al., 2002. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. *Cement and Concrete Composites*, 24(1), pp.45-53.
- Montemor, M.F., Simoes, A.M.P. & Salta, M.M., 2000. Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS. *Cement and Concrete Composites*, 22(3), pp.175-185.
- Narmluk, M. & Nawa, T., 2011. Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures. *Cement and Concrete Research*, 41(6), pp.579-589.
- Ortega Álvarez, J.M., 2011. *Tesis Doctoral: Microestructura y durabilidad de morteros con cementos que contienen escorias de alto horno y cenizas volantes*. Universidad de Alicante.
- Ortega, J.M. et al., 2012. Influence of Environment on Durability of Fly Ash Cement Mortars. *ACI Materials Journal*, 109(6), pp.647-656.
- Ortega, J.M., Sánchez, I. & Climent, M.A., 2012. Influencia de diferentes condiciones de curado en la estructura porosa y en las propiedades a edades tempranas de morteros que contienen ceniza volante y escoria de alto horno. *Materiales de Construcción*, 63(310), pp.219-234.
- Papadakis, V.G., 1999. Effect of fly ash on Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*, 29(11), pp.1727-1736.
- Pastor, J.L. et al., 2016. Microstructure and durability of fly ash cement grouts for micropiles. *Construction and Building Materials*, 117, pp.47-57.
- Polder, R.B. & Peelen, W.H., 2002. Characterisation of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity. *Cement and Concrete Composites*, 24(5), pp.427-435.
- Poon, C.S., Lam, L. & Wong, Y.L., 2000. A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, 30(3), pp.447-455.
- Rasheeduzzafar, Ehtesham Hussain, S. & Al-Saadoun, S.S., 1991. Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, 21(5), pp.777-794.
- Rong, Z.D. et al., 2014. Effect of silica fume and fly ash on hydration and microstructure evolution of cement based composites at low water-binder ratios. *Construction and Building Materials*, 51, pp.446-450.

Cenizas volantes: transporte de cloruros y corrosión

- Sánchez de Rojas, M.I. & Frías, M., 1996. The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars. *Cement and Concrete Research*, 26(2), pp.203-213.
- Şahmaran, M., Yaman, İ.Ö. & Tokyay, M., 2009. Transport and mechanical properties of self consolidating concrete with high volume fly ash. *Cement and Concrete Composites*, 31(2), pp.99-106.
- Sakai, E. et al., 2005. Hydration of fly ash cement. *Cement and Concrete Research*, 35(6), pp.1135-1140.
- Sánchez, I. et al., 2008. Microstructural modifications in Portland cement concrete due to forced ionic migration tests. Study by impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 38(7), pp.1015-1025.
- Sánchez, I. et al., 2013. Moisture distribution in partially saturated concrete studied by impedance spectroscopy. *Journal of Nondestructive Evaluation*, 32(4), pp.362-371.
- Saraswathy, V. & Song, H.-W., 2007. Evaluation of corrosion resistance of Portland pozzolana cement and fly ash blended cements in pre-cracked reinforced concrete slabs under accelerated testing conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 104(2-3), pp.356-361.
- Schindler, A.K. & Folliard, K.J., 2005. Heat of hydration models for cementitious materials. *ACI Materials Journal*, 102(1), pp.24-33.
- Stoynov, Z., 1997. Differential impedance analysis - An insight into the experimental data. *Polish Journal of Chemistry*, 71(8), pp.1204-1210.
- Stoynov, Z., 1989. Structural spectral analysis of electrochemical impedance. *Electrochimica Acta*, 34(8), pp.1187-1192.
- Tangpagasit, J. et al., 2005. Packing effect and pozzolanic reaction of fly ash in mortar. *Cement and Concrete Research*, 35(6), pp.1145-1151.
- Taylor, H.F.W., 1997. *Cement Chemistry*, Thomas Telford.
- Temiz, H. & Karakeçi, A., 2002. An investigation on microstructure of cement paste containing fly ash and silica fume. *Cement and Concrete Research*, 32(7), pp.1131-1132.
- The European Cement Association, 2014. *Activity Report 2014*,
- The European Cement Association, 2013. The role of Cement in the 2050 Low Carbon Economy.
- Thomas, M.D.A. & Bamforth, P.B., 1999. Modelling chloride diffusion in concrete. *Cement and Concrete Research*, 29(4), pp.487-495.
- Torii, K., Taniguchi, K. & Kawamura, M., 1995. Sulfate resistance of high fly ash content concrete. *Cement and Concrete Research*, 25(4), pp.759-768.
- Uysal, M., Yilmaz, K. & Ipek, M., 2012. The effect of mineral admixtures on mechanical properties, chloride ion permeability and impermeability of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 27(1), pp.263-270.
- de Vera Almenar, G., 2006. *Tutorial Zfit*, Universidad de Alicante.
- Wang, Q., Feng, J. & Yan, P., 2012. The microstructure of 4-year-old hardened cement-fly ash paste. *Construction and Building Materials*, 29, pp.114-119.
- Xu, H., 2012. Impact of Low Calcium Fly Ash on Steel Corrosion Rate and Concrete- Steel Interface. *The Open Civil Engineering Journal*, 6(1), pp.1-7.

- Yu, Z. & Ye, G., 2013. The pore structure of cement paste blended with fly ash. *Construction and Building Materials*, 45, pp.30-35.
- Zeng, Q. et al., 2012. Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes. *Construction and Building Materials*, 27(1), pp.560-569.
- Zeng, Q. & Li, K., 2015. Reaction and microstructure of cement-fly-ash system. *Materials and Structures*, 48(6), pp.1703-1716.
- Zibara, H., 2001. *Binding of external chlorides by cement pastes*. University of Toronto.
- Zornoza, E., Payá, J. & Garcés, P., 2008. Chloride-induced corrosion of steel embedded in mortars containing fly ash and spent cracking catalyst. *Corrosion Science*, 50(6), pp.1567-1575.
- Zuquan, J. et al., 2007. Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash. *Cement and Concrete Research*, 37(8), pp.1223-1232.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 2

**EL EMPLEO DE ULTRASONIDOS COMO POSIBLE MÉTODO DE
DETECCIÓN DEL INICIO DE LA CORROSIÓN**

ÍNDICE CAPÍTULO 2

1. Introducción.....	106
1. 1. Fundamento de los ultrasonidos.....	107
1.1.1. Generalidades.....	107
1.1.2. Propiedades de las Ondas Ultrasónicas y Tipos.....	108
1.1.3. Los transductores y el efecto piezoeléctrico.....	109
1. 2. Uso de los ultrasonidos para la caracterización del hormigón: Métodos lineales.....	110
1. 3. Los ultrasonidos en la detección de fisuras: Efectos de segundo orden.	112
2. Objetivos	117
3. Metodología	119
3. 1. Ensayo de rotura a compresión.....	120
3.1.1. Preparación de la probeta	120
3.1.2. Realización de las medidas	120
3. 2. Ensayo de corrosión	122
3.2.1. Preparación de la probeta	122
3.2.2. Realización del ensayo	123
4. Resultados y Discusión.....	125
4.1. Ensayo de compresión.....	125
4.2. Ensayo de corrosión.....	128
5. Conclusiones Capítulo 2.....	133
6. Bibliografía Capítulo 2.....	135



Universitat d'Alacant

1. Introducción

Tal y como se ha comentado en el capítulo anterior, la corrosión de armaduras es uno de los mecanismos de deterioro más frecuentes en estructuras próximas al mar. El interés de su estudio no sólo reside en la prevención del daño sino también en la detección del mismo. Las técnicas tradicionales de detección de corrosión de armaduras embebidas en estructuras de hormigón armado se basan en la medición de parámetros electroquímicos. En concreto, los dos parámetros más ampliamente utilizados son la medida de la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) (Andrade et al. 2004) («ASTM C 876-91») y el potencial de corrosión (E_{corr}). Ahora bien, el empleo de las técnicas que permiten cuantificar estos dos parámetros presenta varios inconvenientes. En primer lugar, es necesario descubrir la armadura de la estructura lo que supone generar varios puntos de pequeño daño en la misma. En segundo lugar, ambos parámetros revelan información del estado de corrosión en el momento en el que se realiza la medida pero no permiten conocer el grado de daño acumulado en la estructura. Por este motivo, en los estudios de análisis de daño por corrosión en estructuras de hormigón armado, la obtención de I_{corr} y E_{corr} va siempre acompañada de un proceso de recopilación de información de la zona, así como de una inspección ocular que permita complementar y dar sentido a los parámetros electroquímicos. Asimismo, Yeih y Huang señalan en uno de sus trabajos (Yeih & Huang 1998) otra posible desventaja de estas

técnicas. Los autores afirman que las medidas electroquímicas pueden subestimar la corrosión local puesto que los parámetros electroquímicos representan la información global obtenida a partir de una media de la suma de toda la corrosión localizada encontrada en la superficie de la barra de acero medida. Además, estas técnicas electroquímicas no pueden detectar el daño causado en el hormigón por la corrosión del acero, que comienza con la microfisuración del hormigón de recubrimiento. Por todos estos motivos, es de interés buscar técnicas no destructivas que permitan mejorar o complementar las ya existentes. Además, tiene especial interés la obtención de técnicas capaces de detectar el daño en sus estadios iniciales de manera que las implicaciones económicas sean menores de cara a su reparación. En este aspecto, las técnicas ultrasónicas no lineales pueden resultar una herramienta muy útil.

Los trabajos que se presentan en este capítulo se desarrollaron en el marco del Proyecto "Detección temprana del daño por corrosión en hormigón armado mediante técnicas ultrasónicas no lineales" (BIA2013-50297-EXP) llevado a cabo en colaboración entre el Departamento de Ingeniería Civil y el Departamento de Física, Ingeniería de Sistemas y Teoría de la Señal de la Universidad de Alicante.

1. 1. Fundamento de los ultrasonidos

1.1.1. Generalidades

El ultrasonido puede definirse como una onda acústica de frecuencia superior a la del espectro auditivo del oído humano (20kHz aproximadamente). Este amplio rango suele acotarse en torno a los 100.000-50.000.000Hz para la mayoría de aplicaciones utilizadas (Figura 2. 1):

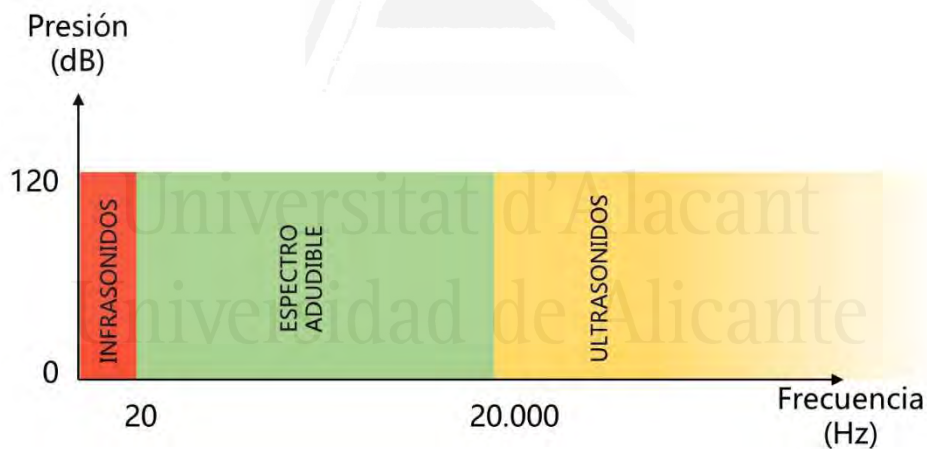


Figura 2. 1: Espectro del sonido según su frecuencia y presión sonora.

Para poder entender las aplicaciones de los equipos ultrasónicos, es necesario conocer algunos conceptos básicos relacionados con la teoría de ondas, y en concreto con la propagación de ondas mecánicas.

Una onda ultrasónica es una onda mecánica, la cual a su vez se define como la propagación de una deformación (o perturbación) en un medio elástico. Dada la relación entre tensión y deformación, la onda mecánica también puede considerarse como una propagación de esfuerzos. Las fuerzas interatómicas que existen entre las partículas adyacentes de un material hacen que un desplazamiento en un punto de dicho material, induzca un desplazamiento en los puntos vecinos de forma que se genera una propagación de ondas de esfuerzo-deformación. En el caso de las ondas de ultrasonido, el desplazamiento real generado es extremadamente pequeño. Además, son ondas longitudinales, lo que

Ultrasonidos y corrosión

implica que la dirección en la que vibran las partículas es la misma que aquella en la que se desplaza la onda. La Figura 2. 1 muestra la división establecida dentro de las ondas mecánicas, según el rango de frecuencia y atendiendo a la capacidad de percibir sonidos de los seres humanos.

1.1.2. Propiedades de las Ondas Ultrasónicas y Tipos

En este apartado se hará mención a las propiedades de las ondas ultrasónicas que son de interés en el campo de la caracterización de materiales mediante ultrasonidos.

Velocidad

La primera propiedad que debemos mencionar es la de la velocidad acústica o velocidad del ultrasonido, generalmente denotada por la letra C . Esta velocidad, en un material elástico perfecto y para unos valores de temperatura y presión dados, es constante y se calcula a partir de la frecuencia y la longitud de onda (2.1) La velocidad de propagación de los ultrasonidos en un material determinado es función de la densidad y elasticidad del dicho material.

$$C = f \cdot \lambda \quad 2.1$$

En esta ecuación, λ es la longitud de onda y f la frecuencia de la onda.

En un frente de ondas (como puede ser un pulso), se define dispersión como el fenómeno por el cual las diferentes ondas que componen el frente se separan por viajar a diferentes velocidades según sea su frecuencia. Una onda dispersiva (superposición de ondas de propagación con diferentes números de onda, $k = 2\pi/\lambda$) cambia de forma según la superposición progresa en el espacio ya que las componentes de distintas longitudes/frecuencias viajan a distintas velocidades. Las ondas acústicas son no dispersivas, es decir, conservan su forma a medida que se propagan y su velocidad coincide con la velocidad de grupo, C .

Amplitud de Onda

Otro parámetro característico de las ondas ultrasónicas es su amplitud, que a la vez está relacionado con la intensidad. Si la intensidad de una onda aumenta, aumenta también su amplitud. Al aplicar ultrasonidos a un material, por efecto de su interacción con el medio, la intensidad va disminuyendo según aumenta la distancia recorrida, lo que provoca a su vez una disminución de su amplitud.

Direccionalidad

La direccionalidad es una característica importante de las ondas ultrasónicas, que las diferencia del resto de sonidos. Esta propiedad supone que la onda ultrasónica, en lugar de propagarse en todas direcciones, lo hace formando un haz de pequeño tamaño que puede ser «enfocado». A partir de lentes acústicas, es posible focalizar el haz de ultrasonidos sobre la zona a que se pretenda estudiar.

Impedancia Acústica

La impedancia acústica puede definirse como la resistencia que opone un medio (un material) a que sus partículas sufran un cierto desplazamiento debido a la propagación de una onda acústica a través de él. Es decir, es una forma de disipación de energía. Puede calcularse como el producto de la densidad por la velocidad del sonido en el material del que se trate (2.2).

$$Z = \rho \cdot c$$

2.2

En esta ecuación, Z es la impedancia acústica, ρ la densidad del material y c la velocidad de la onda acústica en el material.

La frontera o límite entre dos materiales con diferentes impedancias acústicas recibe el nombre de interfaz acústica. Cuando una onda ultrasónica llega a una interface de este tipo, parte del sonido se refleja y otra parte se transmite a través de dicha interface.

Atenuación de las Ondas Ultrasónicas en los Sólidos

Cuando un haz de ondas ultrasónicas atraviesa un sólido, la presión acústica que este haz transmite se ve atenuada debido a diferentes fenómenos entre los que destacaremos la dispersión y la absorción. Es importante conocer dichos procesos puesto que se emplean en ciertas aplicaciones de los ultrasonidos. Asimismo, la atenuación juega un papel importante a la hora de elegir el tipo de transductor según la aplicación.

- *El fenómeno de Dispersión.*

La inmensa mayoría de los materiales no son estrictamente homogéneos sino que poseen interfaces o superficies límites en las que aparecen cambios bruscos de impedancia mecánica. Esto origina una separación de la onda en sus diferentes frecuencias.

- *El fenómeno de la Absorción:*

Este fenómeno consiste en la transformación de la energía ultrasónica en calor. Esto se traduce en una disminución de la vibración de las partículas al atravesar el sólido.

Finalmente, la atenuación es una pérdida de amplitud de la onda originada al atravesar esta un material. La ecuación 2.3 representa una manera de expresar la atenuación de una onda.

$$A = A_0 \cdot e^{-\alpha x}$$

2.3

En esta ecuación, A y A_0 representan la amplitud actual e inicial de la onda, respectivamente. El parámetro α recibe el nombre de coeficiente de atenuación y depende de diversos factores.

1.1.3. Los transductores y el efecto piezoeléctrico

La piezoelectricidad es una característica propia de determinados cristales, según la cual, al aplicar una carga mecánica a dichos cristales, éstos adquieren cierta polarización eléctrica. De esta manera, aparece una diferencia de potencial en las caras de los cristales y puede decirse que estos se cargan eléctricamente. Esta particularidad era recíproca, es decir, mediante la aplicación de un campo eléctrico a dichos materiales, es posible generar vibraciones mecánicas.

La segunda manera de entender este efecto supone el fundamento de la fabricación de transductores o altavoces. De esta forma, si se le aplica una carga eléctrica a un cristal con propiedades piezoeléctricas, se produce una deformación en el cristal proporcional a la diferencia de potencial aplicado. Si la diferencia de potencial aplicada es en corriente alterna, el cristal oscilará generando vibraciones elásticas. Si lo que se pretende es generar una onda ultrasónica, basta con someter al cristal a un voltaje sinusoidal, ya sea de forma continuada en el tiempo o en forma de pulsos. En este trabajo, los transductores han sido empleados para la generación de pulsos, estos es, de perturbaciones de corta

Ultrasonidos y corrosión

duración y de frecuencia determinada. Los transductores se diseñan para que emitan bajo unas frecuencias determinadas atendiendo a los cristales que los componen.

Los equipos de medida de ultrasonidos, emiten y reciben la señal de ultrasonidos a partir de elementos denominados transductores. Un transductor es un aparato capaz de convertir un tipo de energía en otro. En nuestro caso, los transductores empleados en este trabajo convierten energía eléctrica en energía mecánica en forma de ondas ultrasónicas y viceversa.

La sensibilidad del transductor es la relación entre la magnitud de salida (en nuestro caso eléctrica) y la que se pretende medir. En el caso más simple en el que esta relación es lineal, la sensibilidad se calcularía a partir de la tangente del ángulo θ tal y como muestra la Figura 2. 2.

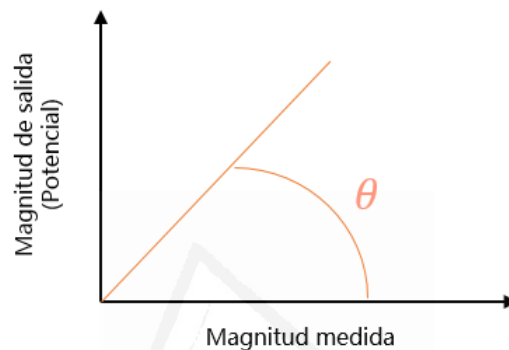


Figura 2. 2: Función de sensibilidad del transductor.

1. 2. Uso de los ultrasonidos para la caracterización del hormigón: Métodos lineales

Son diversas las técnicas basadas en ultrasonidos que se han venido empleando en los últimos años para la caracterización de materiales. De forma general, estas técnicas puede dividirse en dos grandes grupos: aquellas que se basan en variaciones lineales de parámetros relacionados con las ondas ultrasónicas, y las que analizan las no linealidades o efectos de segundo orden. El segundo grupo se estudiará en el apartado 1.3.

Respecto al primer grupo, y de forma muy genérica, las técnicas lineales de ultrasonidos para la caracterización del hormigón pueden dividirse en tres grupos según la característica ultrasónica considerada como fuente de cuantificación del daño:

- 1) Técnicas basadas en la medida de la Velocidad del Puslo Ultrasónico (VPU)
- 2) Técnicas basadas en la medida de la Atenuación de la onda recibida frente a la emitida
- 3) Técnicas basadas en el análisis de diferentes parámetros obtenidos de la señal reflejada (eco-pulsos)

La linealidad es la propiedad que tienen en común todas estas técnicas. De este modo, la frecuencia de la señal emitida es la misma que la de la señal recibida. El valor de la amplitud de la señal o su fase sí que pueden verse modificadas (Jhang 2009)

La medida de la velocidad del pulso ultrasónico viene empleándose desde hace años para la caracterización del hormigón. La primera norma UNE en relación a esta técnica data del año 1986. En la

actualidad, la norma europea que recoge este procedimiento es la UNE-EN 12504-4. Dicha norma se emplea para determinar la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos que atraviesan el hormigón endurecido. Esta norma no va más allá de la obtención y cálculo de la VPU; especifica que si se desea obtener una correlación entre la velocidad del pulso ultrasónico y la resistencia del hormigón, es necesario hacer una calibración mediante probetas. Ahora bien, trabajos anteriores (Leslie & Cheesman 1949)(Feldman 1977), afirman que es posible correlacionar los valores de velocidad del pulso ultrasónico obtenidos con la calidad del hormigón estudiado. A continuación, se presentan dos tablas (Tabla 2. 1) en las que se relaciona la velocidad del ultrasonido con la calidad atribuible al hormigón.

Tabla 2. 1: Relación entre VPU y calidad del hormigón según Leslie y Cheesman (1949)

Calidad del Hormigón	Velocidad del Pulso Ultrasónico (VPU) (m/s)
Excelente	>4572
Buena	3650-4570
Cuestionable	3050-3650
Pobre	2130-3048
Muy Pobre	<2130

En los últimos años se han publicado diferentes trabajos que han tratado de emplear los ultrasonidos para la evaluación de distintos tipos de daños en el hormigón a partir de la medida de la VPU.

Özerkan y Özgür (2007) trataron de evaluar la relación entre la VPU y la resistencia a compresión de probetas de mortero a diferentes edades. Concluyeron que la VPU disminuía según aumentaba la longitud entre transductores debido a la atenuación de la onda. Además, observaron que la relación lineal entre VPU y resistencia a compresión cambiaba con la edad. Dicha relación era difícil de encontrar en presencia de grietas u oquedades. Por otro lado, Del Río y sus colaboradores (2004) demostraron que la mencionada relación entre resistencia y VPU estaba altamente influida por dos factores; la relación agua:cemento y la cantidad del árido de la probeta. La VPU también se ha empleado para la caracterización microestructural del hormigón (Ye et al. 2004).

En cuanto a las técnicas basadas en la medida de la atenuación, encontramos por ejemplo el trabajo de Yeih y Huang (1998). En él, los autores sometieron las probetas a corrosión acelerada (disolución NaCl más corriente impresa) e intentaron relacionar parámetros electroquímicos de medida de la corrosión (Intensidad y Potencial de corrosión) con la variación en la atenuación de la señal.

Finalmente, también es posible encontrar estudios basados en la técnica de eco-pulsos para la detección de daños en materiales. Este es el caso del trabajo de Rodríguez y Biezma (2014). En este estudio, las autoras trataron de medir los daños en probetas de acero inoxidable mediante la medida de la amplitud de la onda reflejada o eco-pulso.

1. 3. Los ultrasonidos en la detección de fisuras: Efectos de segundo orden.

Tal y como se ha visto en el apartado anterior, las técnicas convencionales de medida con ultrasonidos son efectivas para la detección de defectos de cierta magnitud. Sin embargo, cuando se trata de pequeñas degradaciones muchas veces manifestadas con incipientes microfisuras, los métodos ultrasónicos lineales no son lo suficientemente sensibles como para detectarlas (Jhang 2000). En este caso, las técnicas de ultrasonidos no lineales son una mejor opción (Jhang 2009)(Solodov 1998)(Van Den Abeele et al. 2000) puesto que son capaces de detectar daños a cualquier nivel, incluidos los estadíos iniciales.

Cuando se aplica una perturbación ultrasónica de alta intensidad a un material que presenta imperfecciones, se generan una serie de sub-armónicos asociados a una serie de nuevas frecuencias que son múltiplos de la fundamental, esto es, de la frecuencia emitida (Jhang 2009) (Korenska et al. 2009)(A. A. Shah & Ribakov 2009b). La Figura 2. 3 ilustra este principio. En ella puede verse a la izquierda la señal emitida sobre el sólido que se desea caracterizar. A la derecha se observan dos espectros una vez realizada la transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform-FTT-). Cuando no se registran fenómenos de segundo orden (Figura 2. 3 a) la señal recibida tiene una frecuencia y amplitud únicas. Esta última, puede ser menor a la emitida como consecuencia de la atenuación. Ahora bien, en presencia de pequeñas imperfecciones como microfisuras, cuando la señal emitida es lo suficientemente energética, se generan una serie de sub-armónicos asociados a frecuencias que son múltiplos de la fundamental emitida, f_1 (Figura 2. 3 b).

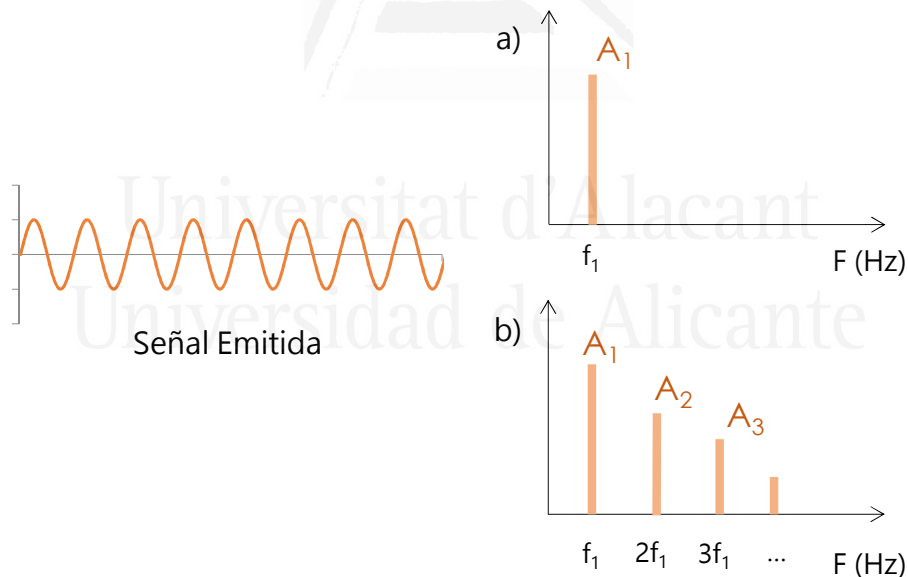


Figura 2. 3: Señal emitida (izquierda) y espectro de la señal recibida (derecha) en el caso de presencia de fenómenos de segundo orden (b) y en ausencia de los mismos (a).

La ecuación de onda cuando existe linealidad, es decir, en el caso de la Figura 2. 3 a, es una expresión en derivadas parciales tal y como se muestra en la expresión 2.4.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 u = c^2 \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] \quad 2.4$$

u : desplazamiento

t : tiempo

c : velocidad de desplazamiento de la onda

x, y, z : direcciones del desplazamiento según los ejes cartesianos

En el supuesto de desplazamiento unidimensional, como es el caso de las ondas ultrasónicas que atraviesan un sólido, la ecuación 2.4 puede expresarse según la siguiente expresión:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad 2.5$$

La solución de la ecuación de onda para las ondas ultrasónicas tendrá una expresión del tipo indicado por la ecuación 2.6.

$$u(x, t) = U \cdot \text{Sen}(kx \pm \omega t) \quad 2.6$$

U : amplitud

k : número de onda

ω : velocidad angular

Ahora bien, cuando aparecen fenómenos de segundo orden, es decir, no linealidades, la ecuación de onda que describe la propagación de la señal, ya no sigue la ley expresada en la ecuación 2.5. Cuando esto sucede, la ecuación de onda se expresa en función de una suma de no linealidades ε_i , (A. A. Shah & Ribakov 2009a) según se muestra en la expresión 2.7. Este parámetro no lineal depende de las constantes elásticas de orden superior del material (A. A. Shah & Ribakov 2009a).

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \left[1 + \varepsilon_2 \frac{\partial u}{\partial x} + \varepsilon_3 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \dots \right] \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad 2.7$$

ε_i : parámetro función de las constantes no lineales del material

En este caso, la solución de la ecuación de onda que permita obtener la función de onda no es sencilla y requiere de la aplicación de un método perturbativo. Dado que el objetivo de este capítulo es simplemente poner en práctica en probetas de hormigón armado, una técnica incipiente en el ámbito de la corrosión de armaduras a escala real, no se ahondará en profundidad en el desarrollo matemático de la solución de la ecuación de onda no lineal. Simplemente cabe destacar que los métodos perturbativos tratan de buscar una solución mediante iteraciones. En el caso de este trabajo, se ha demostrado (A. A. Shah & Ribakov 2009a; A. A. Shah & Ribakov 2009b; Jhang 2000)(Jeong et al. 2003) que la solución de la ecuación de onda no lineal puede expresarse a partir de la solución lineal a la que se le suman una serie de términos que se corresponden con los sub-armónicos generados (2.8). El método consiste en truncar dicha serie eligiendo un número de iteraciones que se aproxime lo suficientemente a la solución exacta. Introduciendo en la expresión general, la solución lineal y estableciendo una serie de condiciones, es posible llegar a la obtención de una solución aproximada de la ecuación de onda no lineal.

$$u(x, t) = u_1(x, t) + u_2(x, t) + u_3(x, t) + \dots u_n(x, t) \quad 2.8$$

$u_1(x, t) = U_1 \text{Sen}(kx \pm \omega t)$: Solución lineal de la ecuación de onda

$u_2(x, t)$ hasta $u_n(x, t)$ términos de órdenes superiores o perturbaciones

Ultrasonidos y corrosión

La relación, ε_i , entre las constantes no lineales puede relacionarse a su vez con el llamado parámetro no lineal, Γ_i . Dicha relación, para $i = 2$ se muestra en la ecuación 2.9.

$$\varepsilon_2 = -2\Gamma_2 \quad 2.9$$

Γ : parámetro no lineal

Los trabajos consultados demuestran que el análisis de los dos armónicos que siguen al fundamental, es suficiente para el análisis de pequeños daños en materiales. Por tanto, la ecuación de onda (2.7) y su solución (2.8) pueden reducirse a las expresiones 2.10 y 2.11 respectivamente, con sólo tres términos.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \left[1 - 2\Gamma_2 \frac{\partial u}{\partial x} + \varepsilon_3 \frac{\partial u}{\partial x} \right] \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad 2.10$$

$$u(x, t) = u_1(x, t) + u_2(x, t) + u_3(x, t) \quad 2.11$$

A partir de la aplicación del método perturbativo se llega a una serie de relaciones entre el parámetro no lineal, Γ_2 , y las amplitudes de los armónicos de la onda registrada (A. A. Shah & Ribakov 2009b; Jhang 2000) (2.12 y 2.13). El objetivo no es obtener el valor numérico de Γ_2 , sino la relación entre los fenómenos de segundo orden generados (A_2 y A_3) y el daño del material. Por tanto, la conclusión más interesante de la solución de la ecuación de onda no lineal de cara a este trabajo reside en las relaciones entre el armónico fundamental y los dos sub-armónicos consecutivos.

$$\Gamma_2 = f\left(\frac{A_2}{(A_1)^2}, x\right) \Rightarrow \frac{A_2}{(A_1)^2} = \frac{\Gamma_2 k^2 x}{4} \quad 2.12$$

$$\Gamma_2 = f\left(\frac{A_3}{(A_1)^3}, x^2\right) \Rightarrow \frac{A_3}{(A_1)^3} = \frac{(\Gamma_2)^2 k^4 x^2}{8} \quad 2.13$$

Dado que x (distancia de propagación) representa la distancia entre transductores, si ésta se mantiene constante, y que k también puede considerarse constante, las relaciones entre el armónico fundamental y el cuadrado y el cubo del segundo y tercer armónico respectivamente, permiten evaluar la no-linealidad generada.

Todo lo explicado en párrafos anteriores puede resumirse en las conclusiones del trabajo de Jhang (2000). Este autor, calculó el valor del parámetro no lineal para una única iteración a partir de la obtención de A_2 y A_1 , y relacionó su variación con la degradación progresiva de probetas de acero sometidas a rotura en tracción (Figura 2. 4).

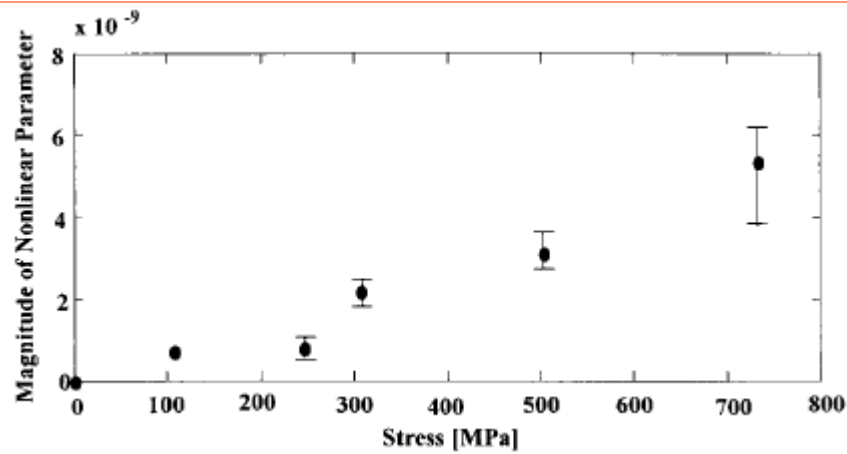


Figura 2. 4:: Relación entre la tensión aplicada y la magnitud del parámetro no lineal (Jhang 2000)

Concluyó que el parámetro no lineal, estaba relacionado con la evolución de la degradación de la probeta. En el caso concreto de la Figura 2. 4, la probeta de acero empleada tenía un límite elástico de 260 MPa. Puede observarse como rebasado este límite, el incremento del parámetro no lineal se acentúa progresivamente.

Asimismo, dicho autor incluyó en su trabajo medidas de VPU (Figura 2. 5) y de atenuación (Figura 2. 6) no observando relación entre la degradación de las probetas y estos dos parámetros lineales.

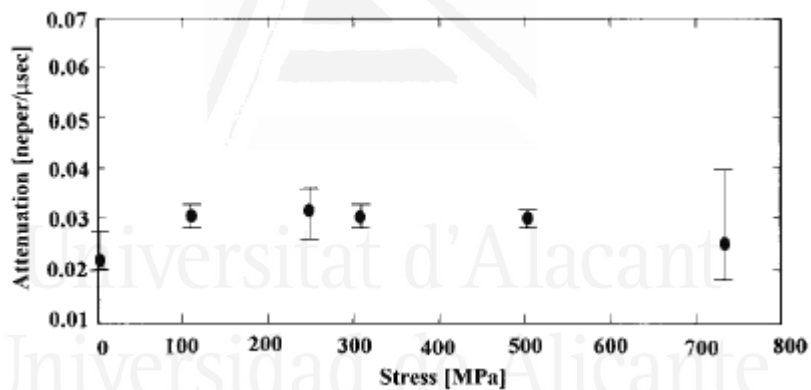


Figura 2. 5:: Relación entre la tensión aplicada y la atenuación de la señal recibida (Jhang 2000)

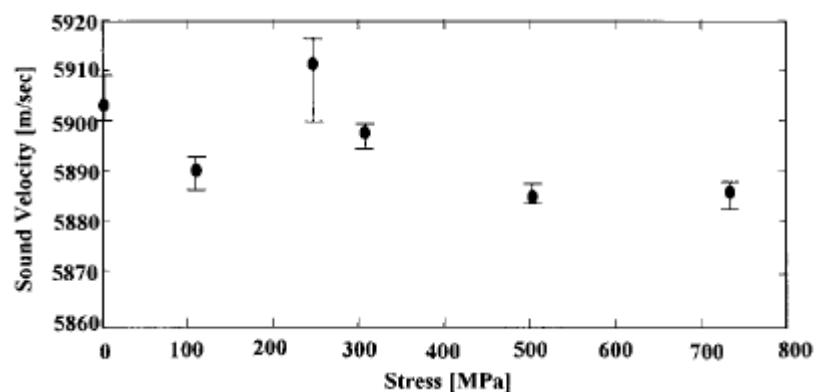


Figura 2. 6:: Relación entre la tensión aplicada y la VPU (Jhang 2000)

Dado pues, que la aparición de no linealidades se puede atribuir a la generación y variación de daños en materiales, el estudio de las citadas relaciones entre armónicos (2.12) y (2.13) se empleará en este capítulo para la detección de microfisuras en un material de base cemento.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

2. Objetivos

El interés en la búsqueda de técnicas no destructivas que complementen las ya existentes en el campo de la prevención de la corrosión de armaduras en hormigón armado y que además sean capaces de detectar el daño cuando éste es incipiente, nos lleva a la aplicación de técnicas ultrasónicas no lineales. En concreto, en este trabajo se han planteado una serie de objetivos que permitan corroborar la viabilidad de dicha técnica en probetas, previo paso a su aplicación en elementos estructurales.

Los objetivos planteados son:

- 1) Estudio de la variación del armónico fundamental y los sub-armónicos de segundo orden generados como consecuencia de la aparición de fisuras. La generación de fisuras en este caso será forzada de dos maneras diferentes: mediante la aplicación de una carga de compresión unidireccional y mediante la corrosión forzada de la armadura de refuerzo.
- 2) Evaluación de la influencia de la potencia de excitación de los transductores en la variación de la amplitud de los posibles sub-armónicos generados.

- 3) Análisis, si procede, de la relación entre el daño incipiente, es decir, generación de microfisuras, y la variación de la amplitud de los sub-armónicos generados.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

3. Metodología

A continuación se describe la metodología seguida para la realización de los ensayos relacionados con las medidas con ultrasonidos. Cabe destacar que, en este caso, al tratarse de una experiencia innovadora y de la que no se posee demasiada información sobre trabajos previos, no se han seguido pautas ya preestablecidas. Nos hemos basado en trabajos previos y en la experiencia de los dos grupos de investigación implicados en el trabajo de este capítulo para buscar la posible relación entre medidas de ultrasonidos y detección temprana de microfisuras por corrosión. Así pues, puede observarse como algunos parámetros cambian entre un ensayo y el otro con objeto de ir mejorando la respuesta de la señal recibida y poder así obtener mejores resultados. De igual forma, las medidas de corrosión aquí efectuadas tampoco atienden a ninguna normativa en concreto sino que simplemente se han empleado para poder contrastar los resultados obtenidos con la técnica de ultrasonidos.

3. 1. Ensayo de rotura a compresión

3.1.1. Preparación de la probeta

El objetivo de este ensayo no es otro que el de generar fisuras y comprobar si es posible detectarlas mediante el análisis de los fenómenos de segundo orden generados en las ondas de respuesta de los ultrasonidos aplicados. Para ello, se empleó una probeta de dimensiones 15 cm x 15 cm x 15 cm. Las características del hormigón se muestran en la Tabla 2. 2.

Tabla 2. 2: Dosificación de la probeta cúbica de hormigón.

Dosificación 1 m ³ Hormigón	Masa (Kg)
CEM I 32.5 N	237.5
Árido	948.25
Arena	843.75
Agua	118.75
Relación a:c	0.5
Plastificante (Sikament FF)	7.1 (3% masa cemento)

3.1.2. Realización de las medidas

Tal y como se ha comentado anteriormente, el objetivo de este ensayo fue el de generar fisuras y observar si la técnica de análisis de fenómenos de segundo orden en la señal de respuesta de los ultrasonidos emitidos era capaz de detectarlas. Por tanto, este ensayo no se realizó atendiendo a ninguna norma. Lo que se hizo fue colocar la probeta de hormigón en masa en una prensa y adherir a ella dos transductores PANAMETRICS X1021: uno trabajando como emisor y otro como receptor. Los transductores se colocaron enfrentados entre sí, es decir, en dos caras paralelas de la probeta (Figura 2. 7). Para asegurar un contacto adecuado entre el transductor y la superficie de hormigón, se aplicó una fina capa de vaselina entre ambas superficies. La prensa empleada fue una SUZPECAR 8CMP con capacidad máxima de 150 toneladas y precisión 100kp.



Figura 2. 7: Esquema de montaje del ensayo.

La metodología seguida fue la siguiente:

1. Aplicación de un escalón de carga.
2. Mantenimiento (manual) de la carga aplicada durante el tiempo necesario para poder realizar la medida con ultrasonidos.
3. Emisión de señales mediante la excitación de los ultrasonidos.
4. Almacenamiento de datos

Este proceso de cuatro pasos se repitió de manera continuada hasta que se alcanzó la rotura de la probeta. Para poder establecer los escalones de carga, nos basamos en la experiencia de ensayos de rotura de probetas similares. Sabido que la carga de rotura esperada estaría comprendida entre 45-50 toneladas, se establecieron 9 escalones de carga. Tal y como muestra la Tabla 2. 3, el último incremento de carga (escalón 10) se corresponde con la consecución de la rotura de la probeta.

Tabla 2. 3: Escalones de carga aplicados durante el ensayo.

	Carga aplicada (T)	Carga Aplicada (MPa)
Escalón 1	0 - 4.6	0 - 2.04
Escalón 2	4.6 - 9.2	2.04 - 4.09
Escalón 3	9.2 - 13.7	4.09 - 6.09
Escalón 4	13.7 - 18.3	6.09 - 8.13
Escalón 5	18.3 - 23	8.13 - 10.22
Escalón 6	23 - 27.5	10.22 - 12.22
Escalón 7	27.5 - 32	12.22 - 14.22
Escalón 8	32 - 36.6	14.22 - 16.27
Escalón 9	36.6 - 41.2	16.27 - 18.31
Rotura	41.2 - rotura	18.31 - rotura

La señal de excitación de los transductores fue un tono de corta duración (40 kHz) con amplitudes comprendidas entre 80 y 160 Vpico¹. Se emitieron señales con diferentes intensidades o voltajes (160 Vpp², 200Vpp, 240 Vpp, 280 Vpp, 320 Vpp) para observar si este parámetro podía tener influencia en los resultados. Por tanto fue necesario emplear una fuente de tensión para administrar la diferencia de potencial requerida. La adquisición y generación de señales se realizó mediante la tarjeta PCI-6120 de National Instruments, formada por 4 entradas analógicas con frecuencia de muestreo 1 MS/s y dos salidas de 16 bits y 2,5 MS/s. Este dispositivo, conectado a un PC, permitió almacenar y procesar la información capturada en el ensayo a través del software Labview.

¹ Voltios Pico: Módulo de la señal senoidal de voltaje aplicada.

² Voltios Pico a Pico: diferencia entre el valor de intensidad del pico máximo positivo y el máximo negativo.

3. 2. Ensayo de corrosión

3.2.1. Preparación de la probeta

Para el segundo ensayo sí fue necesario elaborar una probeta para tal fin. Se decidió optar por mortero en lugar de hormigón dado que se trataba de la primera experiencia en este ámbito y el mortero es más homogéneo que el hormigón y por tanto es esperable que nos dé resultados menos variables. Además, se perseguía la entrada rápida de cloruros y para ello el mortero es más adecuado al ser más poroso que el hormigón. Para su elaboración se empleó la dosificación propuesta por la norma UNE-EN 196-1:2005.

Tabla 2. 4: Dosificación de la probeta de mortero armada.

Material	Masa (g)
CEM I 32.5 N	450
Arena	1350
Agua	225
Relación a:c	0.5
Relación arena:cemento	3:1

Las dimensiones de la probeta fueron 8 cm x 8 cm x 30 cm. La distancia entre la superficie exterior del acero y la superficie de hormigón expuesta a la contaminación fue de 2.5 cm. El acero empleado fue una Barra-8 x 6000 - B-500 SD UNE 36065:2011 – UNE-EN 10080:2006 de diámetro 12 mm. Estos detalles quedan recogidos en la Figura 2. 8



Figura 2. 8: Esquema de la probeta de mortero armada fabricada.



Figura 2. 9: Fotografía del llenado del molde para la confección de la probeta de mortero armada.

Para la fabricación de la probeta fue necesario elaborar un molde con las medidas requeridas (Figura 2. 9) al que se le practicaron dos agujeros en los laterales de manera que pudiese colocarse el acero horizontalmente manteniendo el recubrimiento de 2.5 cm constante a lo largo de toda la longitud de la probeta.

3.2.2. Realización del ensayo

Para acelerar el proceso de corrosión de la barra y poder así tener resultados en un periodo de tiempo razonable, se tomaron dos medidas:

- 1) Se contaminó la probeta con cloruros. Para ello se construyó un recipiente sobre la cara superior de la probeta y se rellenó con una disolución de NaCl al 3%.
- 2) Se sumergió una placa de cobre en el recipiente con la disolución y se estableció una diferencia de potencial constante de 10 V entre la placa de cobre y el acero de la probeta.

La primera medida hace que una vez que los cloruros lleguen a la barra, esta se corroa debido al daño en la capa pasiva que dicho ión produce. La segunda medida tiene dos consecuencias. La primera es la aceleración del transporte de los cloruros de la disolución por atracción hacia el acero corrugado que actúa como polo positivo. La segunda es la corrosión de la barra por la imposición de un potencial que acelera las reacciones de oxidación de la barra. Los electrones de las capas más externas de los átomos de hierro Fe se ven atraídos por la carga positiva de la fuente y se genera así la reacción de oxidación $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$.

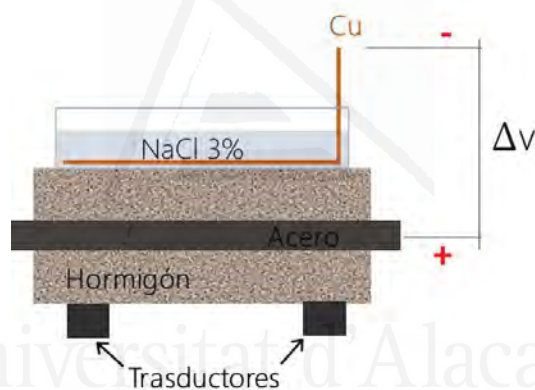


Figura 2. 10: Esquema de montaje del ensayo.

A lo largo del ensayo se realizaron dos tipos de medidas:

- 1) Medida con ultrasonidos.
- 2) Medida del potencial del acero en circuito abierto. Para ello, se apagaba la fuente y se dejaba transcurrir una hora antes de la medida del potencial.

Para la medida de ultrasonidos se emplearon los mismos transductores que en el ensayo anterior, PANAMETRICS X1021. Se emplearon dos, uno actuando como emisor y otro como receptor y se colocaron en la superficie inferior de la probeta tal y como puede verse en la Figura 2. 10 y Figura 2. 11.

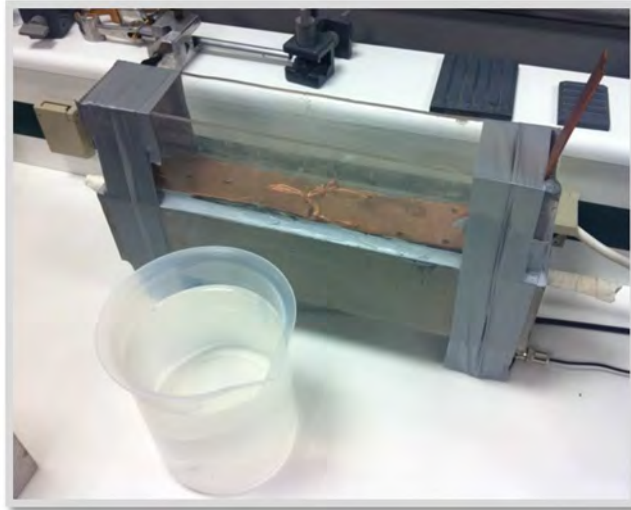


Figura 2. 11: Imagen del ensayo de corrosión en marcha.

A diferencia del ensayo anterior, en este caso los transductores no se encontraban enfrentados entre sí, sino que por necesidades de la disposición experimental se ubicaron ambos en la misma cara de la probeta. Se aplicó una fina capa de vaselina para asegurar una correcta adherencia entre la superficie del hormigón y la del transductor.

Las medidas del potencial de corrosión de la barra de acero se realizaron empleando un electrodo de referencia Ag/AgCl así como un multímetro. El polímetro se conectaba a la barra de acero y al electrodo de referencia. Este último, a su vez, se apoyaba sobre la superficie de hormigón húmeda para la realización de la medida. Era necesario la colocación de un material humedecido y moldeable (celulosa) entre la superficie de hormigón y el electrodo de referencia de manera que se asegurase el buen contacto entre ambos.

Tras cada medida de potencial y con la fuente apagada, se realizaron las medidas con los ultrasonidos. En este caso se aplicaron los siguientes voltajes para la perturbación del ultrasonido: 120 Vpp, 160 Vpp, 200 Vpp, 240 Vpp, 280 Vpp, 320 Vpp, 360 Vpp y 400 Vpp. Al igual que para el ensayo anterior, la adquisición y generación de señales se realizó mediante la tarjeta PCI-6120 de National Instruments. Los datos se procesaron y analizaron a través del software Labview.



Universitat d'Alacant

4. Resultados y Discusión

4.1. Ensayo de compresión.

Tras emitir la señal preestablecida Figura 2. 12, la respuesta que recoge el equipo es una señal en intensidad como la que se muestra en la Figura 2. 13.

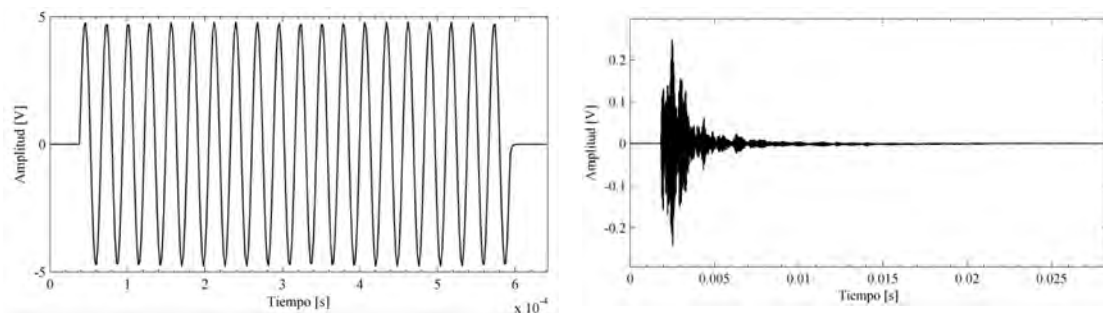


Figura 2. 12: Señal emitida por el transductor emisor.

Figura 2. 13: Señal recibida por el transductor actuando como receptor

A esta señal registrada se le aplica la transformada de Fourier para poder pasar de una señal Amplitud-tiempo a otra que represente Amplitud-frecuencia (Figura 2. 14). De esta manera, y tras un proceso previo de eliminación de ruido, se extraen los valores del armónico principal y sus armónicos parciales. Estos últimos son armónicos cuyas frecuencias son múltiplos enteros del armónico principal.

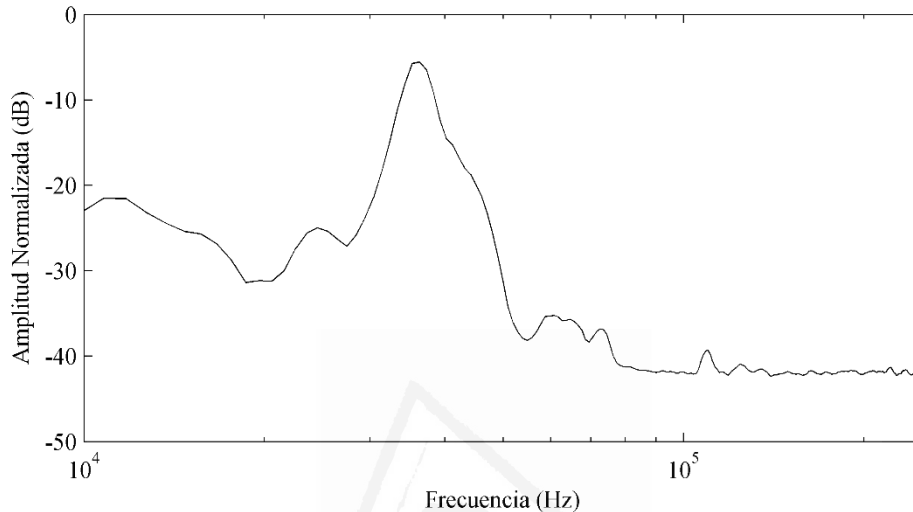


Figura 2. 14: Transformada de Fourier para una de las señales recibidas.

Para cada medida tendremos un espectro Amplitud-Frecuencia y por tanto es posible estudiar su evolución en el tiempo. Se emplearán los cambios en las relaciones entre el armónico principal y los armónicos de segundo orden (2.14 y 2.15), propuestos en otros trabajos (Woodward et al. 2008)(A. A. Shah & Ribakov 2009b). En concreto, en el eje de abscisas se representa la sucesión de medidas y en el de ordenadas la diferencia entre la relación de armónicos (2.16) para el instante t_i y t_{i-1} dividido por la relación entre armónicos para el instante t_i tal y como muestra la expresión 2.17.

$$\frac{A_3}{A_1^3} \quad 2.14$$

$$\frac{A_2}{A_1^2} \quad 2.15$$

La expresión 2.16 representa las relaciones entre armónicos para las diferentes medidas realizadas con ultrasonidos.

$$\left[\frac{A_2}{A_1^2} \right]_{m1} \quad \left[\frac{A_2}{A_1^2} \right]_{m2} \quad \left[\frac{A_2}{A_1^2} \right]_{m3} \quad \dots \quad \left[\frac{A_2}{A_1^2} \right]_{mn} \quad 2.16$$

En este caso:

$m1$: primera medida

$m2$: medida 2

$m3$: medida 3

mn : medida enésima

$$\frac{\left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{mi} - \left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{m1}}{\left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{m1}} \quad 2.17$$

Donde:

mi: medida i-ésima

La Figura 2. 15 muestra las diferencias porcentuales entre la relación de armónicos de cada medida respecto a la primera medida.

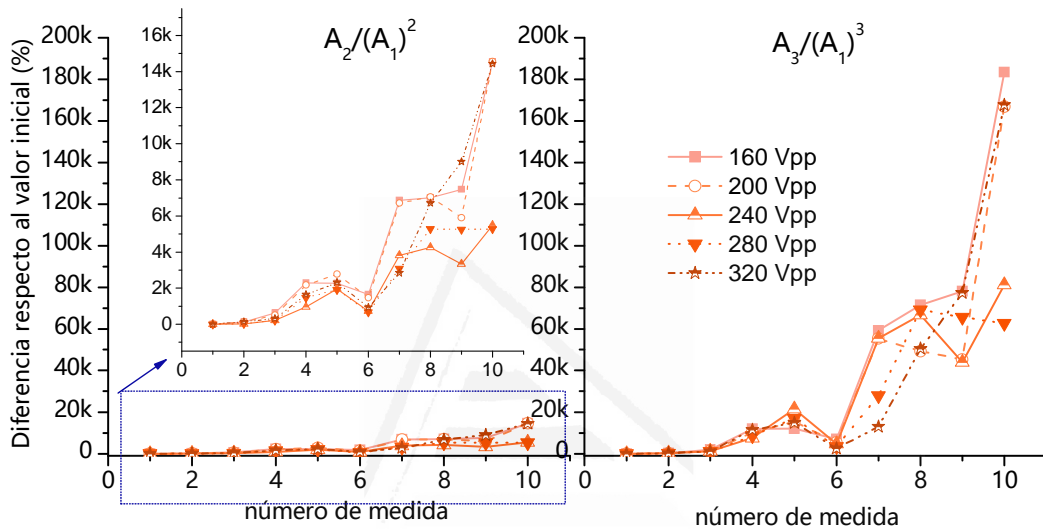


Figura 2. 15: Evolución temporal de las relaciones entre armónicos frente al número de medida.

En la gráfica anterior, se representa en el eje Y las diferencias entre cada medida y la primera realizada, d_i , tal y como muestran las ecuaciones 2.18-2.21. En el eje X se muestran las medidas realizadas numeradas del 1 al 10.

$$d_1 = 0 \quad 2.18$$

$$d_2 = \frac{\left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{m2} - \left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{m1}}{\left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{m1}} \quad 2.19$$

$$d_3 = \frac{\left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{m3} - \left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{m1}}{\left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{m1}} \quad 2.20$$

$$d_n = \frac{\left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{mn} - \left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{m1}}{\left[\frac{A_2}{A_1^2}\right]_{m1}} \quad 2.21$$

Ultrasonidos y corrosión

Si analizamos la Figura 2. 15 a la par que los datos de rotura (Tabla 2. 5) del ensayo, podemos intuir que efectivamente existe una relación entre las microfisuras o fisuras generadas por el incremento de carga y las relaciones entre el armónico principal (A_1) y sus parciales (A_2 y A_3). Por tanto, sí parece que esta técnica de análisis de fenómenos de segundo orden en la respuesta de ultrasonidos puede aportar información sobre la generación de fisuras o microfisuras en el material de base cemento estudiado.

Tabla 2. 5: Escalones de carga aplicados durante el ensayo.

	Carga aplicada (T)	Carga Aplicada (MPa)	% Carga Aplicada
Escalón 1	0 - 4.6	0 - 2.04	9.58
Escalón 2	4.6 - 9.2	2.04 - 4.09	19.17
Escalón 3	9.2 - 13.7	4.09 - 6.09	28.54
Escalón 4	13.7 - 18.3	6.09 - 8.13	38.13
Escalón 5	18.3 - 23	8.13 - 10.22	47.92
Escalón 6	23 - 27.5	10.22 - 12.22	57.29
Escalón 7	27.5 - 32	12.22 - 14.22	66.67
Escalón 8	32 - 36.6	14.22 - 16.27	76.25
Escalón 9	36.6 - 41.2	16.27 - 18.31	85.83
Rotura	41.2 - 48.0	18.31 - 21.33	100.00

Los resultados aquí obtenidos están en concordancia con los obtenidos por Sha y Rivakob (2009). En su trabajo, los autores encuentran que la relación $A_2/(A_1)^2$ comienza a ascender a partir de un 40% de la carga de rotura. En nuestro caso, se observa la misma tendencia. Inclusive, podría decirse que ya para valores del 30%-35% existe cierto aumento de la relación entre armónicos. Esto, no sólo corrobora la reproducibilidad de esta técnica no lineal sino que además deja ver que la magnitud del daño detectado es pequeña puesto que estamos hablando de fisuras generadas para cargas inferiores al 50% de la de rotura. Por otro lado, dichos autores comprobaron que a mayor intensidad de excitación de la onda, mayores variaciones de los sub-armónicos se obtenían, lo que coincide con los resultados aquí presentados. Cabe destacar también, el hecho de que la relación del sub-armónico de tercer orden, $A_3/(A_1)^3$ es más sensible a la generación de daño, en concordancia con trabajos previos (A. A. Shah & Ribakov 2009b; Korenska et al. 2009) y también en los resultados del presente estudio. La exactitud en los valores exactos del porcentaje de variación de los cocientes en los diferentes trabajos podría deberse a variables del tipo relación agua:cemento, composición del hormigón, humedad de la probeta, intensidad de excitación aplicada a la señal, etc.

4.2. Ensayo de corrosión.

Analizados los resultados obtenidos en el ensayo de compresión, se decidió proceder a generar fisuras en una probeta pero esta vez ya por corrosión, puesto que el objetivo final planteado era estudiar la posible aplicación de esta técnica de ultrasonidos a la detección temprana de fisuras originadas por fenómenos de corrosión en barras de acero embebidas en hormigón. .

De forma análoga a lo descrito para el ensayo de corrosión, se muestra a continuación la señal emitida por el equipo a través del transductor (Figura 2. 16) así como la respuesta registrada (Figura 2. 17). A partir de esta respuesta en voltaje, se aplica la transformada de Fourier para poder pasar de una señal Amplitud-tiempo a otra que represente Amplitud-frecuencia (Figura 2. 18). Para cada medida se obtiene un espectro Amplitud-Frecuencia y por tanto es posible estudiar su evolución en el tiempo. En concreto, se han empleado los cambios en las relaciones entre el armónico principal y los armónicos de segundo orden tal y como se ha llevado a cabo en el análisis de los resultados del ensayo de compresión.

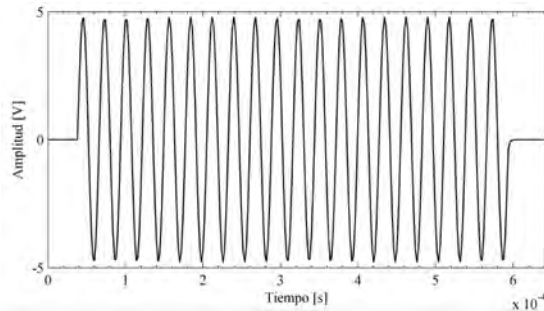


Figura 2. 16: Señal emitida por el transductor emisor.

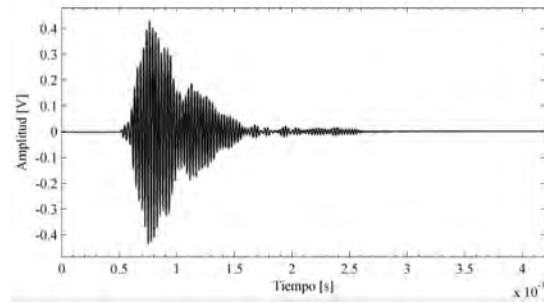


Figura 2. 17: Señal emitida por el transductor actuando como receptor

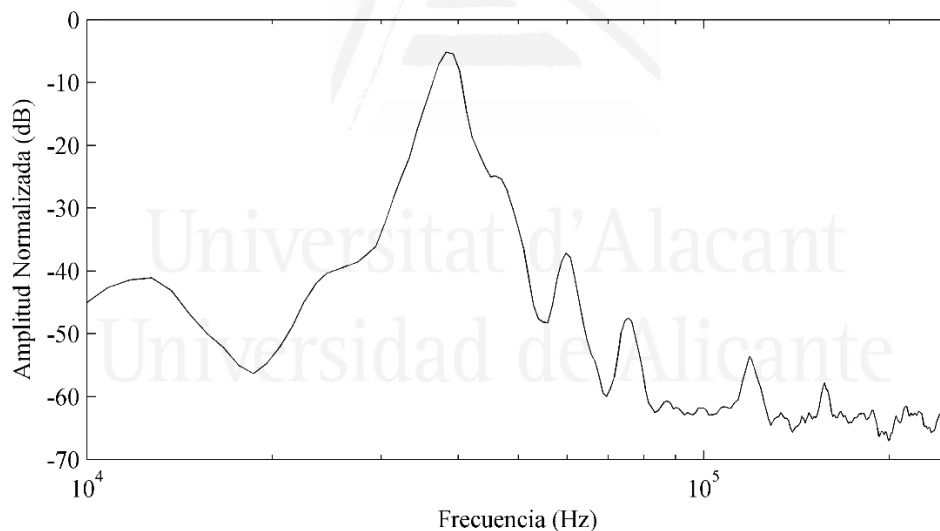


Figura 2. 18: Transformada de Fourier para una de las señales recibidas.

La Figura 2. 19 muestra la evolución temporal de las diferencias entre armónicos consecutivos. En concreto, el eje X representa el número de medida, que a su vez tiene una relación directa con el tiempo. En este caso se ha decidido representar el número de medida y no el tiempo en horas o días puesto que no se considera relevante la duración del ensayo sino el desarrollo de fisuras y su reflejo en los armónicos de segundo orden. El eje Y representa el porcentaje de variación entre la relación de armónicos para el número de medida que corresponda tomando como referencia la relación entre armónicos de la primera medida realizada (2.18 - 2.21). Para ambas relaciones entre armónicos se observan dos fenómenos:

- 1) Existe un aumento progresivo de las relaciones entre armónicos según va avanzando el ensayo. Llega un momento en el que estas relaciones aumentan de forma muy notoria y

Ultrasonidos y corrosión

posteriormente pasan a estabilizarse. Este hecho podría relacionarse con la rotura de la probeta. Una vez que se han formado fisuras suficientemente grandes, el aire entra a formar parte muy notable del medio a medir, y en ese caso es posible que esta técnica deje de ser efectiva.

- 2) La evolución creciente de las relaciones entre armónicos a medida que van generándose microfisuras es más notoria cuando mayor es el voltaje de la señal emitida, lo que está en consonancia con publicaciones previas (A. A. Shah & Ribakov 2009b).
- 3) De nuevo se observa en estos resultados como la relación $A_3/(A_1)^3$ es algo más sensible a la generación de daño (A. A. Shah & Ribakov 2009b; Korenska et al. 2009)

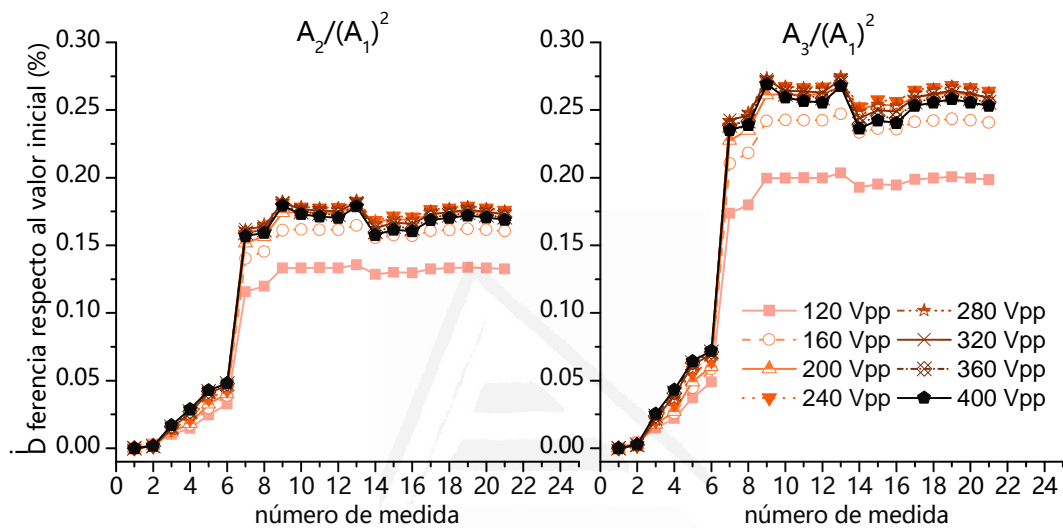


Figura 2. 19: Evolución temporal de las relaciones entre armónicos frente al número de medida.

Si estos resultados se interpretan conjuntamente con los datos de potenciales de corrosión que se registraron a lo largo del ensayo (Figura 2. 20), se observa un paso drástico de la zona de bajo riesgo de corrosión a la de alto riesgo de corrosión en las primeras seis medidas. Eso se corresponde con el primer aumento de las relaciones entre armónicos (Figura 2. 19). A partir de la medida número nueve, el potencial de la barra de acero se mantiene más estable aunque sigue en zona de alto riesgo de corrosión. Esta tendencia es similar a observada en la Figura 2. 19 izquierda y Figura 2. 19 derecha. De todo esto se deduce que los fenómenos de segundo orden registrados a través de la técnica de ultrasonidos sí son capaces de ofrecer información sobre la fisuración del mortero a medida que el acero embebido en él se va corroyendo.

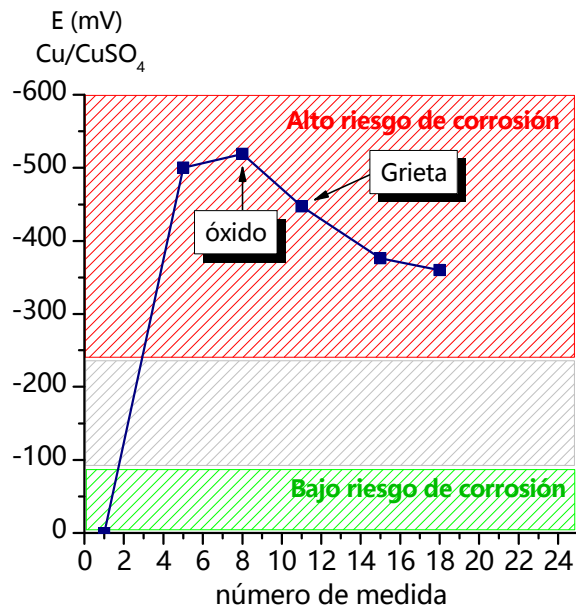


Figura 2. 20: Evolución temporal de los valores de potencial.

La Figura 2. 21 y Figura 2. 22 muestran dos fotografías tomadas a lo largo del ensayo. La primera se realizó el día de medida número 8. Este día se observó la salida de óxido a través de la interface acero-mortero. La segunda imagen se tomó el día de medida número 11 y muestra la aparición de una grieta longitudinal paralela al acero corrugado. Este tipo de fisuración es característica del daño por corrosión.

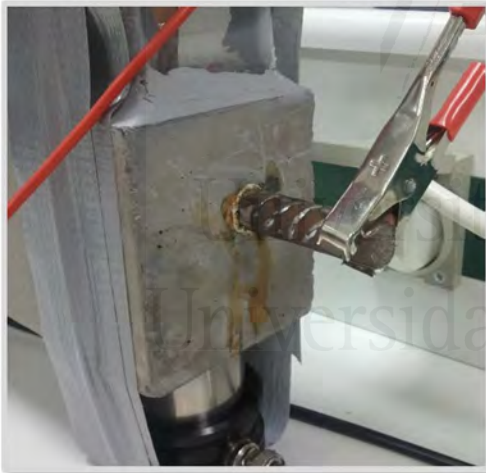


Figura 2. 21: Imagen del lateral de la probeta durante el ensayo.



Figura 2. 22: Imagen de la fisura longitudinal originada.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

5. Conclusiones Capítulo 2

Tras la realización de los dos ensayos explicados en este capítulo, se extraen las siguientes conclusiones:

- El estudio de los fenómenos de segundo orden generados en las medidas de ultrasonidos, es decir, la evolución de los armónicos parciales, permite detectar la presencia de fisuras por compresión del hormigón.
- El análisis de la evolución de los armónicos de segundo orden permite detectar la presencia de microfisuras por corrosión en condiciones de corrosión acelerada por campo eléctrico en una probeta de mortero.
- Las variación de las relaciones $A_2/(A_1)^2$ y $A_3/(A_1)^3$ funcionan correctamente como indicadores de la correlación entre la aparición de microfisuras y la variación de los fenómenos de segundo orden de la señal ultrasónica de respuesta.
- El voltaje de la señal emitida influye directamente en la respuesta registrada. Intensidades de salida entre 120 Vpp y 400 Vpp ofrecen respuestas adecuadas en los

Ultrasonidos y corrosión

materiales aquí empleados: hormigón en masa (fisuras por compresión) y mortero armado (rotura por corrosión).

- La relación $A_3/(A_1)^3$ parece mostrar mayor sensibilidad al daño que la $A_2/(A_1)^2$.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

6. Bibliografía Capítulo 2

Van Den Abeele, K.E. -a., Johnson, P. a. & Sutin, A., 2000. Nonlinear Elastic Wave Spectroscopy (NEWS) Techniques to Discern Material Damage, Part II: Single-Mode Nonlinear Resonance Acoustic Spectroscopy. *Research in Nondestructive Evaluation*, 12(1), pp.17-30.

AENOR ed., 2006. *UNE-EN 12504-4*,

Andrade, C. et al., 2004. *RILEM TC 154-EMC: Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method*,

Anón, 1999. *ASTM C 876-91. Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*,

Anón, 2005. *UNE-EN 196-1:2005 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*,

Feldman, R.F., 1977. CBD-187. Non-Destructive Testing of Concrete. En National Research Council Canada.

Ultrasonidos y corrosión

- Gözde Özerkan, N. & Özgür Yaman, İ., 2007. Evaluation of Cement Mortars By Ultrasound. En *4th Middle East NDT Conference and Exhibition, Kingdom of Bahrain, Dec 2007*. pp. 1-11.
- Jeong, H. et al., 2003. A nondestructive method for estimation of the fracture toughness of CrMoV rotor steels based on ultrasonic nonlinearity. *Ultrasonics*, 41(7), pp.543-549.
- Jhang, K.-Y., 2000. Applications of nonlinear ultrasonics to the NDE of material degradation. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 47(3), pp.540-548.
- Jhang, K.-Y., 2009. Nonlinear ultrasonic techniques for non-destructive assessment of micro damage in material: A Review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 10(1), pp.123-135.
- Korenska, M. et al., 2009. Assessment of reinforcement corrosion using nonlinear ultrasonic spectroscopy. En *5th International Workshop of NDT in Progress 2009*. pp. 1689-1699.
- Leslie, J.R. & Cheesman, W.J., 1949. An ultrasonic method of studying deterioration and cracking in concrete structures. *ACI Journal Proceedings*, 46.
- Del Río, L.M. et al., 2004. Characterization and hardening of concrete with ultrasonic testing. *Ultrasonics*, 42(1-9), pp.527-530.
- Rodríguez, C. & Biezma, M.V., 2014. Detección de la corrosión por picadura en aceros inoxidables empleando ultrasonidos. *Revista de Metalurgia*, 50(1), p.e005.
- Shah, A.A. & Ribakov, Y., 2009a. Non-destructive evaluation of concrete in damaged and undamaged states. *Materials and Design*, 30(9), pp.3504-3511.
- Shah, A.A. & Ribakov, Y., 2009b. Non-linear ultrasonic evaluation of damaged concrete based on higher order harmonic generation. *Materials & Design*, 30(10), pp.4095-4102.
- Solodov, I.Y., 1998. Ultrasonics of non-linear contacts: propagation, reflection and NDE-applications. *Ultrasonics*, 36(1-5), pp.383-390.
- Woodward, C. et al., 2008. EVALUATING REBAR CORROSION USING NONLINEAR ULTRASOUND. En *AIP Conference Proceedings*. AIP, pp. 1314-1319.
- Woodward, C. & Amin, M.N., 2008. Evaluating rebar corrosion using nonlinear ultrasound. *AIP Conference Proceedings*, 975(2008), pp.1314-1319.
- Ye, G. et al., 2004. Study on the development of the microstructure in cement-based materials by means of numerical simulation and ultrasonic pulse velocity measurement. *Cement and Concrete Composites*, 26(5), pp.491-497.
- Yeih, W. & Huang, R., 1998. Detection of the Corrosion Damage in Reinforced Concrete Members By Ultrasonic Testing. *Cement and Concrete Research*, 28(7), pp.1071-1083.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 3

**SEGUIMIENTO DEL INGRESO DE CLORUROS EN UNA ESTRUCTURA
PORTUARIA DEL MEDITERRÁNEO ESPAÑOL**

ÍNDICE CAPÍTULO 3

1.	Introducción.....	141
1.1.	Vida útil de una estructura.....	142
1.1.1.	Generalidades.....	142
1.1.2.	Difusión de cloruros en hormigón.....	144
1.1.2.1.	Leyes de Fick y Modelos de Transporte.....	144
1.1.2.2.	Obtención del coeficiente de difusión de cloruros en estructuras en ambiente marino.....	147
1.1.3.	Modelos de Predicción de Vida Útil.....	148
1.1.3.1.	Modelos deterministas.....	148
1.1.3.2.	Modelos probabilísticos.....	151
1.1.3.3.	El caso particular de las estructuras en ambiente marino: el modelo del Profesor de Vera.....	152
1.2.	Características de la zona portuaria estudiada.....	154
1.2.1.	Localización.....	154
1.2.2.	Campañas previas.....	157
2.	Objetivos.....	159
3.	Metodología.....	161
3.1.	Recopilación de datos de las campañas anteriores.....	162
3.1.1.	Caracterización del hormigón.....	162
3.1.1.1.	Resistencia mecánica a compresión.....	162
3.1.1.2.	Densidad porosidad y absorción de agua.....	162
3.1.1.3.	Calidad del hormigón según la VPU.....	165
3.1.1.4.	Profundidad de Carbonatación.....	165
3.1.1.5.	Contenido de cemento.....	166
3.1.1.6.	Resistencia al ingreso de cloruros.....	166
3.1.2.	Datos climáticos y orientación.....	169
3.1.3.	Perfiles de concentración de cloruros.....	172
3.1.4.	Resumen de los datos recopilados y relación con la calidad del hormigón y su durabilidad.....	176
3.1.4.1.	Relacionados con la calidad del hormigón.....	176
3.1.4.2.	Relacionados con la durabilidad del hormigón.....	177

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

3. 2. Datos de la tercera campaña	178
3.2.1. Extracción de testigos.....	178
3.2.2. Obtención de muestras para el análisis de cloruros.....	179
3.2.3. Elaboración de los perfiles de concentración y obtención del Dns.....	179
3. 3. Predicción de la Vida Útil de la estructura a partir del modelo probabilista del Profesor de Vera.....	181
3.3.1. Modelo Raíz Cuadrada del tiempo	181
3.3.2. Modelo Función Error.....	182
3.3.3. Modelo Aporte de Flujo Constante	184
4. Resultados y Discusión.....	187
4.1. Perfiles de concentración de cloruros. Determinación del Dns.....	187
4.1.1. Relación entre los parámetros de transporte y la orientación o los factores climáticos.....	192
4.2. Predicción de la vida útil de la estructura mediante un modelo probabilístico.	194
4.2.1. Elección de las Funciones de Probabilidad de cada variable.....	195
4.2.2. Cálculo de la Función de Probabilidad	196
5. Conclusiones Capítulo 3.....	201
6. Bibliografía Capítulo 3.....	203

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

1. Introducción

A lo largo de los dos capítulos anteriores se ha hablado de la importancia que tiene la corrosión de armaduras en el campo de la construcción de hormigón, y en especial, si ésta se lleva a cabo en zonas próximas al mar. Dos serán los temas que se abordarán en este capítulo en referencia a dicha problemática. En primer lugar, el mecanismo de transporte que lleva a los agentes externos a alcanzar las armaduras dando comienzo así la corrosión, depende de las condiciones en las que se encuentre la estructura. Son muchos los trabajos (Costa & Appleton 1999a)(Song et al. 2008)(Pang & Li 2016)(Pack et al. 2010) que se han centrado en el mecanismo de difusión como principal factor dominante en este transporte. Ahora bien, eliminados otros fenómenos como la capilaridad, absorción, etc., y centrándonos en la difusión por diferencia de concentraciones, el parámetro por excelencia empleado para medir la facilidad que presenta el hormigón para que a través de él difunda una especie, es el llamado coeficiente de difusión, D . Este parámetro puede presentar ciertas diferencias según el método de ensayo a través del cual se obtenga. Si nos centramos en un único método de ensayo como es su obtención a través de la realización de perfiles de concentración de la especie que difunde, dicho coeficiente varía con el tiempo (Costa & Appleton 1999a)(Nokken et al. 2006). Si esto es así, la común simplificación de que dicho coeficiente se considera constante para el cálculo de la solución de la Segunda Ley de Fick que nos permite

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

obtenerlo, no sería estrictamente correcta. Por otro lado, este coeficiente se emplea en numerosas ocasiones para caracterizar el hormigón que posteriormente se utilizará en la obra de manera que los ensayos que permiten obtener su valor se realizan en condiciones de laboratorio. Sin embargo, las condiciones que existen en obra no son generalmente las de laboratorio, con lo cual podría esperarse que los resultados obtenidos en este segundo caso fuesen diferentes. Esto recibe suma importancia cuando el valor del coeficiente de difusión pretende ser empleado para estimar la vida útil de una estructura. Cuando esto es así, tanto su variación en el tiempo como la diferencia entre el valor de laboratorio con el valor obtenido in situ son dos factores importantes a tener en cuenta. En este trabajo, se ha llevado a cabo una campaña de toma de datos en el Puerto de Alicante que complementa dos campañas anteriores ya realizadas. El análisis conjunto de todos los datos recopilados permitirá conocer si existen variaciones significativas del coeficiente de difusión con el tiempo. Además, un pequeño estudio de factores micro climáticos como la orientación, el oleaje incidente o los vientos intentará dar a conocer si alguno de estos factores influye en el valor del Dns. Finalmente, a modo de ejemplo, se emplearán los datos obtenidos a lo largo de las tres campañas para estimar la vida en servicio de la estructura portuaria estudiada a partir de un modelo de estimación de vida útil semi probabilístico.

1. 1. Vida útil de una estructura

1.1.1. Generalidades

Según la EHE-08 (Ministerio de Fomento de España 2010), se define Vida Útil de la estructura como el «periodo de tiempo, a partir de la fecha en la que finaliza su ejecución, durante el que debe mantenerse el cumplimiento de las exigencias». Este término a veces se sustituye por el de «vida en servicio» o «periodo de servicio». Dicha instrucción especifica que durante ese periodo de tiempo deberán cumplirse los requisitos de seguridad, funcionalidad estructural, higiene, salud y protección del medio ambiente.

En el caso de España, existen unos valores de vida útil mínima que deberán constar en el proyecto según el tipo de estructura de la que se trate (Tabla 3. 1)

Tabla 3. 1: Valores mínimos de vida útil de proyecto (Ministerio de Fomento de España 2010)

Tipo de Estructura	Vida Útil
Estructuras de carácter temporal	3 – 10 años
Elemento reemplazables que no forman parte de la estructura principal (barandillas, apoyos de tuberías, etc.)	10 – 25 años
Edificios (o instalaciones) agrícolas o industriales y obras marítimas	15 – 50 años
Edificios de viviendas y oficinas y estructuras de ingeniería civil (excepto obras marítimas) de repercusión económica baja o media	50 años
Edificios de carácter monumental o de importancia especial	100 años
Puentes y otras estructuras de ingeniería civil de repercusión económica alta	100 años

El cumplimiento de la vida útil de proyecto (t_g) se efectúa a partir del cálculo de la vida útil estimada (t_l). Esta última representa el valor de vida útil que se prevé que tendrá la estructura si esta se ve atacada por el factor agresivo considerado. En el caso que nos ocupa (estructuras de hormigón armado en ambiente marino), el factor desencadenante del fin de la vida útil sería el ion cloruro. Es necesario pues, estimar el tiempo que la estructura sería capaz de mantener sus características funcionales, de seguridad

y estéticas cuando está presente dicho ion. Una vez obtenido el valor, se ha de verificar que el valor de vida útil estimado es mayor que el valor de vida útil de proyecto multiplicado por un factor de seguridad (mayor que la unidad):

$$t_L > \gamma_t \cdot t_d \quad 3.1$$

Donde:

t_L : Valor estimado de vida útil

t_d : Valor de cálculo de vida útil

γ_t : Coeficiente de seguridad (1.10)

En una estructura de hormigón armado, el final de la vida útil puede llegar a darse por diferentes motivos. Cualquier fenómeno que comprometa el mantenimiento de la seguridad estructural, de su funcionalidad, etc., puede suponer el final de la vida útil de la estructura. Tal y como indica el informe 365 del «American Concrete Institute» (ACI) (ACI Committee 365 2000), el final de la vida en servicio de la estructura puede considerarse alcanzado cuando:

- existe inseguridad estructural debida a la degradación de los materiales o al exceso de carga
- existe una degradación severa del material, debida por ejemplo a la corrosión de armaduras al alcanzarse la concentración crítica a la profundidad del recubrimiento.
- las exigencias de mantenimiento superan los recursos disponibles
- la estética de la estructura es inaceptable
- la capacidad funcional no supe la demanda

En el caso de estructuras de hormigón armado expuestas a un ambiente marítimo, es muy común reconocer como factor determinante de la vida útil al fenómeno de la corrosión de las armaduras debida al ataque por cloruros (Alghamdi & Ahmad 2014)(Safehian & Ramezani pour 2013). Es pues el transporte de cloruros a través del hormigón el fenómeno que cobra mayor importancia de cara a la estimación de la vida útil de una estructura en ambiente marino.

Tal y como se comentó en el capítulo primero, son varios los mecanismos que pueden intervenir en el transporte del ion cloruro a través del hormigón: difusión, absorción capilar, permeación, convección e incluso migración si la entrada es forzada por campo eléctrico. En una estructura expuesta a la atmósfera marina, lo esperable es que sean varios de estos mecanismos los que actúen de manera conjunta. Ahora bien, de cara al cálculo de la vida útil, la consideración de varios sistemas de transporte actuando simultáneamente dificulta considerablemente los cálculos. Por ello, muchos autores establecen uno de ellos como predominante y simplifican el transporte del ion cloruro a través del hormigón atendiendo a ese único mecanismo predominante. En el caso de estructuras en ambiente marino es la difusión el fenómeno que de forma general, se establece como mecanismo predominante en el transporte de iones a través del hormigón (Thomas & Bamforth 1999) (Costa & Appleton 1999a; Costa & Appleton 1999b) (Song et al. 2008)(Pang & Li 2016).

1.1.2. Difusión de cloruros en hormigón

A lo largo del texto es posible encontrar distintas simbologías para referirse al coeficiente de difusión. Esto se debe a que se han intentado respetar los símbolos empleados por los autores en las distintas publicaciones a las que se hace referencia.

1.1.2.1. Leyes de Fick y Modelos de Transporte

La difusión es un mecanismo según el cual, establecida una diferencia de concentraciones, se produce un desplazamiento de la materia con objeto de intentar igualar dicha diferencia. En el caso de una estructura de hormigón en contacto con agua de mar, existe una diferencia de concentración de cloruros entre dos disoluciones: el agua de mar y el electrolito de los poros. Esto da lugar a la difusión del ion cloruro desde la disolución de agua de mar hasta el interior del hormigón a través de su red de poros. Si la estructura no se encuentra en contacto directo con el mar pero simplemente está expuesta a un ambiente marino, este mecanismo puede darse de igual manera. En este caso, la diferencia de concentraciones se genera entre las gotas de agua de mar que se van depositando en la superficie de hormigón y el electrolito de los poros de su interior. Cuando esto ocurre, el hormigón no suele estar saturado de humedad y pueden aparecer otros mecanismos de transporte.

La facilidad con la que el ion cloruro difunde a través de la red de poros del hormigón se mide a partir del llamado coeficiente de difusión, D . Una manera sencilla de comprender el sentido físico de este parámetro es a través de las conocidas Leyes de Fick (Crank 1975). La Primera Ley de Fick afirma que el flujo de materia, J , que atraviesa una superficie S , es proporcional al gradiente de concentración (3. 2). La constante de proporcionalidad entre el flujo y el gradiente de concentración se conoce como coeficiente de difusión.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad 3. 2$$

Donde:

J : Flujo de materia (Kg/m²·s)

C : Concentración de la especie que difunde (cloruro) (Kg/m³)

D : Constante de proporcionalidad o Coeficiente de Difusión (m²/s)

La primera Ley de Fick sólo se cumple para condiciones de estado estacionario, lo que implica que la concentración no varía con el tiempo y que el flujo es constante. Cuando aparece un gradiente de concentración y los iones empiezan a difundir, el sistema se encuentra en estado no estacionario, es decir, la concentración va variando con el tiempo hasta llegar a alcanzar el equilibrio. En este caso, es necesaria la aplicación de la Segunda Ley de Fick para poder conocer el valor de la concentración. Dicha ley viene dada por la ecuación 3. 3.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 3. 3$$

La resolución de esta ecuación en derivadas parciales devuelve el valor de la concentración. Para su resolución, suelen asumirse las siguientes condiciones de contorno:

$$C(0, t) = C_{sup} \quad 3.4$$

$$C(\infty, t) = 0 \quad 3.5$$

$$C(x, 0) = 0 \quad 3.6$$

$$\frac{dD}{dt} = 0 \Rightarrow D = cte \quad 3.7$$

Donde, C_s es la concentración de cloruros en la superficie del hormigón.

Bajo estas premisas, la solución de la Segunda Ley de Fick viene dada por la siguiente expresión:

$$C(x, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad 3.8$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad 3.9$$

Se puede tener en cuenta la cantidad de cloruros existente en la muestra como consecuencia de los materiales empleados para su confección, conocida como concentración inicial ($C(\infty, t) = C_0$), la expresión anterior pasa a tomar la forma siguiente:

$$C(x, t) = C_s + (C_0 - C_s) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad 3.10$$

En esta expresión (3. 10), C_0 representa la concentración de cloruros de fondo.

En la solución de la Ley de Fick aquí propuesta, el coeficiente de difusión se considera constante, es decir, invariable con el tiempo. Sin embargo, ya se ha comentado que este parámetro varía con el tiempo. Una de las maneras de modelizar esta variabilidad (Boddy et al. 1999)(Tang & Gulikers 2007)(Stanish & Thomas 2003) es la siguiente:

$$D(t) = D_{ref} \cdot \left(\frac{t_{ref}}{t} \right)^m \quad 3.11$$

Esta expresión (3. 11) permite obtener el coeficiente de difusión en un instante determinado a partir de un valor de coeficiente de difusión, D_{ref} , obtenido en un instante t_{ref} . La tasa de cambio del coeficiente de difusión con el tiempo se mide a partir de m que es un parámetro a determinar a partir de resultados empíricos. Por tanto, el valor del coeficiente de difusión, D , que aparece en la expresión 3. 10 se corresponde con un valor medio obtenido dentro del periodo estudiado. Para evitar confusiones, hay autores que lo denominan "Coeficiente de Difusión Medio", D_{AVG} . Lo general es denominar al valor del Coeficiente de Difusión que se obtiene de la ecuación 3. 10 Coeficiente de Difusión Aparente, D_a (Tang & Gulikers 2007). Aunque existen diferentes propuestas para expresar la dependencia de coeficiente de difusión con el tiempo, la conclusión principal de todas ellas es que éste disminuye con el paso del tiempo.

Un fenómeno parecido le ocurre a la concentración superficial, C_{sup} , la cual también puede considerarse variable con el tiempo. En este caso, también existen diversas expresiones que intentan ejemplificar dicha variabilidad (Pack et al. 2010)(Petcherdchoo 2013). La mayoría de ellas coinciden en que la concentración superficial aumenta con el tiempo de exposición.

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

Cabe destacar, que si se desea tener en cuenta la dependencia con el tiempo de $C_{\text{sup}}(t)$ o $D(t)$, lo correcto sería plantear estas dependencias en las condiciones de contorno establecidas de forma previa a la resolución de la ecuación diferencial 3. 3 (Crank 1975)(Tang & Gulikers 2007).

En cualquier trabajo científico, el objetivo es interpretar los resultados experimentales y en algunos casos además, encontrar expresiones matemáticas que los modelicen. En el caso del coeficiente de difusión, existen diferentes modelos matemáticos que han intentado representar y dar explicación a los resultados experimentales. El más ampliamente utilizado es el definido a partir de la solución a la Segunda Ley de Fick según la Ec. 3. 10. Este modelo es válido asumiendo que la concentración superficial y el coeficiente de difusión son constantes en el tiempo. A pesar de que su empleo está muy extendido, hay autores que han propuesto otros modelos que intentan resolver las hipótesis de partida que este modelo obliga a asumir y que en la mayoría de casos no se cumplen.

Un ejemplo de ello lo encontramos en el modelo propuesto por da Costa y colaboradores (Da Costa et al. 2013). Estos investigadores estudiaron una estructura de hormigón ubicada a 12 km de distancia de la costa en Río Grande, Brasil. A la vista de la dispersión en los resultados de coeficiente de difusión obtenidos a partir del ajuste de perfiles de concentración a la solución función error de la Segunda Ley de Fick, decidieron proponer un modelo que tuviera en consideración dos fenómenos simultáneamente, la difusión y la convección. Según dichos autores, esta es una forma de tener en cuenta el efecto del transporte de iones por capilaridad ya que según enuncian, cuando el hormigón absorbe agua que contiene cloruros debido a la succión capilar, los iones son transportados a través del flujo convectivo de la solución de los poros.

En un intento de dar un paso más allá, algunos autores han propuesto modelos que tengan en cuenta varios mecanismos dentro del transporte de cloruros. Este es el caso de Boddy y colaboradores (Boddy et al. 1999), quienes desarrollaron desde la Universidad de Toronto, un modelo multimecanístico, el cual tiene en cuenta la difusión y sus variaciones en el tiempo y la convección. Esta última incluye la absorción capilar, el efecto mecha y la permeación. Al margen de los mecanismos de transporte, permite también considerar en él la temperatura, la capacidad de ligar cloruros. El modelo parte de la expresión 3. 12, la cual es suma de tres factores. El primero está relacionado con la difusión, el segundo con el flujo convectivo de materia y el tercero con la capacidad de ligar cloruros.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - \bar{v} \frac{dC}{dx} + \frac{\rho dS}{n dt} \quad 3. 12$$

Donde:

C : Cloruros libres en disolución a una profundidad x tras un tiempo t

S : Cloruros ligados

D : Coeficiente de difusión

ρ : Densidad del hormigón

n : Porosidad

\bar{v} : Velocidad lineal media (a su vez función de la conductividad hidráulica y de la presión piezométrica)

El modelo permite obtener un perfil de concentración de cloruros a una edad futura de manera que es posible calcular el tiempo estimado de inicio de la corrosión si se conoce el valor de recubrimiento y la concentración crítica de cloruros.

Por último, cabe destacar que no todos los modelos existentes parten de desarrollos matemáticos teóricos. Existen trabajos en los que se han tratado de desarrollar modelos de obtención del coeficiente de difusión a partir de datos empíricos. En estos modelos la relación agua/material cementicio, la temperatura o la cantidad de adición son los parámetros de entrada (Saetta et al. 1993) (Farahani et al. 2015).

Ahora bien, incluso el modelo más sofisticado presenta una serie de hipótesis de partida o condiciones de contorno que deben asumirse como pueda ser el aporte infinito de líquido que va penetrando en la red de poros del hormigón, o la no existencia de gradiente de temperatura transversal en el hormigón, entre otras.

1.1.2.2. Obtención del coeficiente de difusión de cloruros en estructuras en ambiente marino

Ya se ha visto que existe un amplio abanico de opciones a la hora de determinar el valor del coeficiente de difusión según la complejidad que se esté dispuesto a asumir, así como en función de los datos disponibles y de la capacidad de desarrollar ensayos in situ. De entre todas estas posibilidades, ha de elegirse aquella que mejor represente la situación analizada.

El caso más sencillo es el de asumir que la entrada de cloruros se produce exclusivamente por el mecanismo de difusión. En ese caso, el cálculo de D se lleva a cabo a partir de la determinación de perfiles de concentración de cloruros. Ello implica la extracción de testigos, toma de muestras y análisis del contenido de cloruros a diferentes profundidades. A partir de este perfil de concentración experimental se realiza un ajuste iterativo de los puntos a la expresión 3. 10. de la solución de la Segunda Ley de Fick y se obtiene el coeficiente de difusión en estado no estacionario, C_{nss} , así como la concentración superficial C_s . Tal y como explican Thomas y Bamforth (Thomas & Bamforth 1999), el valor de D obtenido representa el promedio entre el periodo comprendido desde el inicio de la exposición hasta el momento de la toma de muestra. El valor de C_s se corresponde con el existente en el momento de la toma de la muestra (Thomas 1999).

Un ejemplo de ello se muestra en la Figura 3. 1. Los puntos previos al pico en torno a la profundidad de 30 mm no son considerados para la realización del ajuste. Es habitual encontrar estos picos en los testigos experimentales expuestos a agua de mar (Viqueira Pérez 2009). Los primeros centímetros más próximos a la superficie sufren periodos de mojado y secado por el sol. Como resultado de ello, los perfiles toman esta forma. Existen dos maneras diferentes de realizar el ajuste justificando la eliminación de los primeros puntos. Esto responde a los criterios de Andrade y Nilsson que se explicarán más adelante.

El procedimiento para la obtención del coeficiente de difusión puede variar según el modelo matemático elegido como representante del transporte del ion a través del hormigón. Sin embargo, el objetivo final en cualquier caso, será emplear los puntos experimentales para ajustarlos a la expresión elegida de manera que pueda obtenerse el valor del coeficiente de difusión.

El estudio de la bibliografía pone de manifiesto que a pesar de que existen trabajos que intentan tener en cuenta más de un mecanismo de transporte, la opción más extendida es la de considerar sólo uno de ellos, el de difusión. Puesto que esta es la tendencia que se sigue, y para poder continuar con la labor que realizó el Doctor Viqueira a lo largo de las campañas anteriores en el Puerto de Alicante, en este trabajo también se aceptará esta premisa. Ahora bien, no hemos de olvidar que los resultados del

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

primer capítulo marcan la capilaridad como factor muy determinante de la llegada del primer frente de cloruros a la barra.

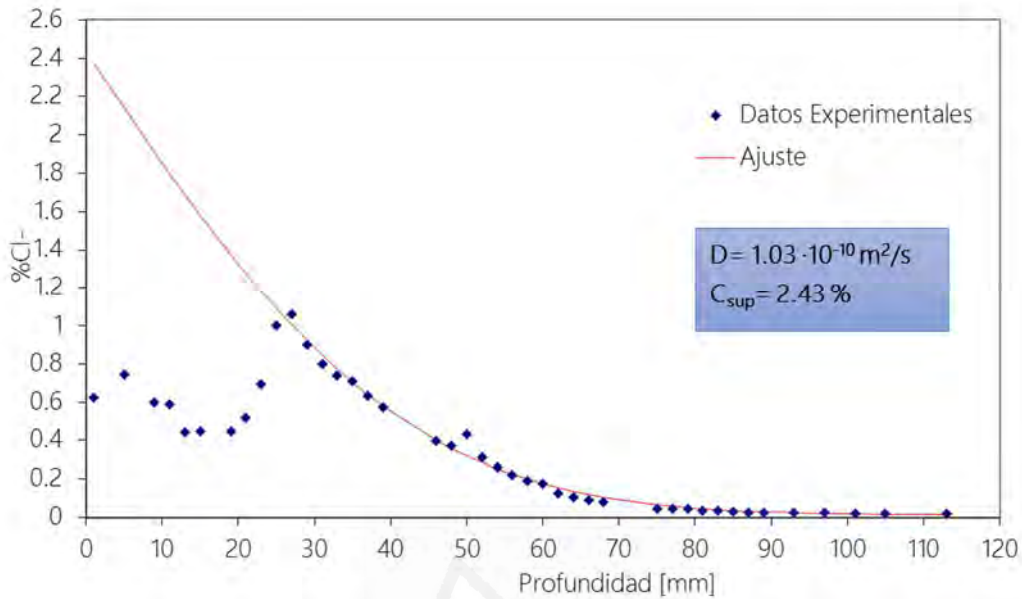


Figura 3. 1: Ejemplo de ajuste de un perfil de concentración experimental a la Solución de la Segunda ley de Fick según la función error.

Además de la dependencia del coeficiente de difusión con el tiempo que ya se ha comentado, este coeficiente también puede depender de otros factores. Song et al. (2008) emplearon valores experimentales de coeficiente de difusión obtenidos de estructuras reales y demostraron la dependencia de este parámetro con la relación agua/cemento del hormigón, el tiempo de curado o la zona climática a la que pertenecía la estructura.

Respecto a la influencia de D por el ambiente de exposición, otros autores han observado una relación entre la salinidad y el viento (Lee & Moon 2006). Más concretamente, Moricllo et al. (2000) y Meira et al. (2006) demostraron que para una zona costera concreta, la salinidad depende de la persistencia y velocidades de los vientos de la zona.

1.1.3. Modelos de Predicción de Vida Útil

1.1.3.1. Modelos deterministas

Modelo Raíz Cuadrada del tiempo

El modelo de la raíz cuadrada del tiempo (Andrade 1994) relaciona el tiempo, t , que tarda la concentración crítica de cloruros en atravesar una distancia x (3. 13.). En esta expresión, k es un parámetro relacionado con la velocidad de penetración de los cloruros y se considera de valor constante.

$$x = k\sqrt{t} \quad 3. 13$$

Si se desea, por tanto, calcular el tiempo estimado de inicio del proceso de corrosión de las armaduras a partir de este modelo, de una estructura a partir de este modelo, entendiéndose que éste se

produce cuando se alcanza la concentración crítica de cloruros a la profundidad del recubrimiento, basta con sustituir x por el espesor del recubrimiento, r , y despejar t (3. 14).

$$t = \frac{r^2}{k^2} \quad 3. 14$$

Vemos que este modelo no emplea de manera explícita el coeficiente de difusión, pero éste podría considerarse incluido implícitamente dentro del parámetro k .

Modelo Función Error

El modelo de la función error parte de la solución de la Segunda Ley de Fick plasmada en la ecuación 3. 10. Si se sustituye $C(x, t)$ por el valor de concentración crítica, C_{cr} , x por el recubrimiento r y se despeja t , se obtiene el tiempo estimado que tardaría la concentración crítica de cloruros en alcanzar la armadura, produciéndose así el inicio de la corrosión (3. 15).

$$t = \frac{r^2}{4 \cdot D \cdot \operatorname{inv} \operatorname{erf}^2 \left(\frac{C_s - C_{cr}}{C_s - C_0} \right)} \quad 3. 15$$

Este modelo supone asumir las mismas hipótesis de partida que implica la utilización de la solución mediante la función error.

Modelo propuesto por la EHE-08

La Instrucción de Hormigón Estructural (Ministerio de Fomento de España 2010) define en su Anejo 9 el Estado Límite de Durabilidad definido como «el fallo producido al no alcanzarse la vida útil de proyecto de la estructura, como consecuencia de que los procesos de degradación del hormigón o de las armaduras alcancen el grado suficiente como para que impidan que la estructura se comporte de acuerdo a las hipótesis con las que ha sido proyectada». Para su comprobación, dicha instrucción propone un procedimiento que designa de carácter semiprobabilista. Según este procedimiento, debe cumplirse la expresión 3. 1 definida en el apartado 1.1.1 *Generalidades*. Si se tiene en cuenta sólo el proceso de degradación de las armaduras por corrosión, el valor estimado de vida útil, t_L , se calcula como la suma de dos periodos, el de iniciación, t_i , más el de propagación, t_p (3. 16). La instrucción propone la expresión 3. 17 para calcular el tiempo necesario para que se dé la concentración crítica de cloruros, C_{cr} , a la altura del recubrimiento, d , y que equivaldría al tiempo de iniciación de la corrosión.

$$t_L = t_i + t_p \quad 3. 16$$

$$t_i = \left(\frac{d}{K_{Cl}} \right)^2 \Rightarrow d = K_{Cl} \sqrt{t} \quad 3. 17$$

Esta expresión es análoga a la establecida para el modelo de la Raíz Cuadrada del Tiempo. Las diferencias estriban en que en este caso, la EHE-08 propone una expresión analítica para obtener el parámetro K_{Cl} . Este parámetro recibe el nombre de coeficiente de penetración de cloruros y puede obtenerse según la expresión 3. 18.

$$K_{Cl} = \alpha \sqrt{12 \cdot D(t)} \left(1 - \sqrt{\frac{C_{cr} - C_b}{C_s - C_b}} \right) \quad 3. 18$$

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

Donde:

α : Factor de conversión de unidades (56157)

C_{cr} : Concentración crítica de cloruros, expresada en % en peso de cemento.

C_s : Concentración de cloruros en la superficie del hormigón, expresada en % en peso de cemento. Este depende de las condiciones externas. A falta de valores obtenidos por ensayos en estructuras reales en las proximidades, pueden tomarse una serie de valores tabulados por la EHE-08 en función de la clase de exposición y de la distancia a la costa.

C_b : Contenido de cloruros aportado por las materias primas.

$D(t)$: Coeficiente de difusión efectivo de cloruros, para la edad t expresado en cm^2/s . Este coeficiente varía con la edad del hormigón según la expresión 3. 18.

$$D(t) = D(t_0) \left(\frac{t_0}{t} \right)^n \quad 3. 19$$

En esta expresión, $D(t_0)$ es el coeficiente de difusión de cloruros a la edad t_0 . Su valor puede obtenerse a partir de ensayos de difusión (en cuyo caso t_0 sería la edad a la que se ha ensayado el hormigón) o bien emplear una serie de valores tabulados que ofrece la EHE para tres tipos de cementos y cinco relaciones a/c diferentes. Por último, n es el factor de edad, que puede tomarse, a falta de valores específicos obtenidos mediante ensayos sobre el hormigón del que se trate, como 0,5.

Este modelo propone la adopción de valores de D obtenidos a partir de ensayos experimentales. Sin embargo, a veces las condiciones de los ensayos difieren demasiado de las de exposición real. En algunos casos, se ofrece la posibilidad de adoptar valores tabulados si no se dispone de información de ensayos. Esto es una solución práctica que facilita los cálculos.

Modelo Flujo Constante

El último modelo que se presenta en este apartado es el llamado de flujo constante. Este modelo ha sido propuesto en trabajos previos (Uji et al. 1990)(K.Y. et al. 2009) (ACI Committee 365 2000). Fue aplicado por primera vez por el profesor de Vera y colaboradores en 2014 (de Vera et al. 2014) para la predicción del avance de los cloruros a partir de datos de perfiles de una estructura. Supone una alternativa al empleo de la tradicional solución a la segunda Ley de Fick para el caso de estructuras en ambiente marino.

El fundamento matemático se basa en dos ecuaciones: principio de conservación de masas (3. 20) y la primera Ley de Fick de la difusión (3. 21 o 3. 21)

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} = 0 \quad 3. 20$$

$$J(x, t) = -D \frac{dC(x, t)}{dx} \quad 3. 21$$

Se establece la misma condición inicial que para el modelo de la solución habitual (función error) de la segunda ley de Fick: $C_0 = C(x, 0)$. Esto implica la existencia de una cantidad de cloruros inicial constante de valor C_0 .

Las condiciones de contorno necesarias para la resolución de las ecuaciones diferenciales vienen determinadas por la condición de exposición en ambiente marino. La primera de ellas supone asumir un

flujo de cloruros constante, J , que va llegando a la superficie del hormigón expuesto a través de las gotas de agua provenientes del mar (3. 22). La segunda, también asumida en la solución de la función error, implica que a una distancia lo suficientemente lejana a la superficie expuesta los cloruros no han llegado y por tanto la concentración en ese punto se corresponde con la inicial, C_0 (ecuación 3. 23).

$$-D \left. \frac{dC(x,t)}{dx} \right|_{x=0} = J \quad 3. 22$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x,t) = C_0 \quad 3. 23$$

La solución de las ecuaciones 3. 20 y 3. 21 se expresa según la siguiente expresión:

$$C(x,t) = C_0 + 2J \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} - \frac{Jx}{D} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad 3. 24$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad 3. 25$$

En este caso la predicción del tiempo de vida útil se llevaría a cabo sustituyendo en la ecuación 3. 24 $C(x,t)$ por C_{cr} y x por la profundidad del recubrimiento, r (3. 26). En este caso el valor de t que se busca no se puede despejar analíticamente, sino que habría que resolverlo con ayuda de herramientas matemáticas.

$$C_{cr} = C_0 + 2J \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \cdot e^{-\frac{r^2}{4Dt}} - \frac{Jr}{D} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad 3. 26$$

Una de las ventajas que presenta este modelo respecto a los anteriores es la consideración implícita de que la concentración superficial varía con el tiempo. Otros estudios (Meira 2010) han puesto de manifiesto la posibilidad de relacionar esta concentración superficial de cloruros con parámetros de la exposición real a la que se encuentra la estructura como los obtenidos a través de la vela de cloruros. Ahora bien, este modelo tampoco tiene en cuenta la variación del coeficiente de difusión con el tiempo. La segunda ventaja de este modelo es que no precisa hacer suposiciones sobre la evolución en el valor de concentración superficial, C_s , y su evolución futura.

1.1.3.2. Modelos probabilísticos

Existen numerosos modelos probabilistas o semi-probabilistas que tratan de estimar el valor de vida útil de estructuras de hormigón armado. No es el objeto de esta tesis doctoral realizar una comparativa entre ellos o una valoración de idoneidad. Por tanto, simplemente se expondrá el fundamento común de la mayoría de ellos.

El fundamento matemático principal se basa en el concepto de probabilidad de fallo, P_f , definida por el Eurocódigo 0 (2003) como «la probabilidad de fallo del modo de fallo considerado y dentro de un periodo de referencia apropiado». A partir de ella se define la probabilidad de supervivencia, P_s (ecuación 3. 27).

$$P_s = (1 - P_f) \quad 3. 27$$

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

De esta forma, si $P_f > P_0$, entonces se considera que la estructura es insegura. En este caso, P_0 se corresponde con un valor de probabilidad objetivo preestablecido previamente. Por tanto, se debe cumplir que:

$$P_f < P_0 \quad 3.28$$

La guía para el diseño de estructuras de hormigón en términos de durabilidad, DuraCrete (DuraCrete 2000), indica que la probabilidad de fallo es una función dependiente del tiempo, que se define, dentro del intervalo $[0, T]$ considerado, como:

$$P_f = 1 - P[g(x, t) > 0] \quad 3.29$$

Donde $g(x, t)$ recibe el nombre de función de estado límite y se define a partir de otras dos funciones tal y como muestra la expresión 3.30.

$$g(x, t) = R(t) - S(t) \Rightarrow P[g(x, t) > 0] = P[R(t) - S(t) > 0] \quad 3.30$$

$$g(x, t) = P[R(t) > S(t)] \quad 3.31$$

Teniendo en cuenta que $R(t)$ se define como la resistencia de la estructura a soportar el efecto dañino o carga $S(t)$, entonces $g(x, t)$ refleja la probabilidad de la estructura de resistir al daño. Finalmente:

$$P_f = 1 - P[g(x, t) > 0] = 1 - P[R(t) > S(t)] \quad 3.32$$

El desarrollo hasta aquí expuesto es común en la mayoría de modelos probabilísticos o semi-probabilísticos propuestos. Es en el cálculo de la probabilidad de fallo donde pueden encontrarse diferencias entre ellos. Este hecho se tratará en el apartado siguiente particularizando para el caso de las estructuras en ambiente marino.

1.1.3.3. El caso particular de las estructuras en ambiente marino: el modelo del Profesor de Vera.

El desarrollo probabilístico explicado en el apartado anterior no está definido en exclusiva para el daño por corrosión, sino de manera totalmente general. De hecho, la función de estado límite permite representar cualquier tipo de daño que pueda producirse en la estructura. Ahora bien, dada la complejidad de la estimación de la vida útil de una estructura, es necesario asumir una serie de simplificaciones tal y como ya se ha comentado previamente. En el caso de estructuras en ambiente marino es común aceptar que la vida útil viene determinada por la corrosión de las armaduras debida al ataque por cloruros. En este sentido, Bertolini (Bertolini 2011) define la probabilidad de fallo como la probabilidad de que la concentración a la profundidad del recubrimiento sea igual o mayor a la crítica (3.33).

$$P_f = P[C_{cr} - C(x, t) < 0] < P_0 \quad 3.33$$

A partir de esta definición de probabilidad de fallo ampliamente empleada, la dificultad reside en la obtención de la expresión $C(x, t)$ como distribución probabilística. El Model Code for Service Life Design (International Federation for Structural Concrete (fib) 2010) indica que la expresión $C(x, t)$ debe ser cuantificada mediante un estudio probabilístico. Sabido que existen diversas propuestas, aquí nos centraremos en la del Doctor de Vera, dado que será la que aplicaremos a nuestros datos experimentales.

Dicho modelo asume las siguientes simplificaciones:

- 1.- La vida útil queda definida por el inicio de la corrosión de las armaduras, el cual se produce cuando se alcanza, a la altura del recubrimiento, la concentración crítica de cloruros ($C(r, t) = C_{cr}$).
- 2.- El único mecanismo de transporte considerado es la difusión, por considerarse éste predominante, tal y como han hecho otros autores.

El procedimiento propuesto sería el siguiente:

En primer lugar, ha de buscarse una expresión determinista, $y = f(x_1, x_2, x_3, x_4)$, que permita calcular el tiempo de despasivación, t_i , (nótese que $y = t_i$), a partir de la premisa citada anteriormente que implica que la despasivación tiene lugar una vez alcanzada la concentración crítica a la altura del refuerzo. La elección de dicha expresión dependerá de las condiciones de contorno que mejor representen la situación que se desea evaluar. Esto, en resumen, supone buscar una expresión para $C(r, t)$. Conseguida ésta, y para el caso $x = \text{recubrimiento}$, tendremos una expresión (3. 34) en la cual t_i representará el valor estimado de vida útil.

$$P_f = P[C_{cr} - C(r, t_i) < 0] < P_0 \quad 3. 34$$

Seguidamente, han de definirse cuáles son las variables que se considerarán aleatorias y cuáles no, dentro de la expresión anterior (3. 34).

El objetivo final, es encontrar la función de probabilidad de la variable «vida útil o tiempo de despasivación», t_i , puesto que en este caso son equivalentes. Sin embargo, esta variable viene de la combinación de varias funciones de probabilidad lo que hace compleja su obtención. Para ello se ha formulado una metodología matemática basada en el empleo de variables auxiliares que al final permite obtener la distribución de probabilidad deseada, $\varphi(y) = \varphi(t_i)$, a partir de la siguiente expresión:

$$\varphi(y) = \iiint \varphi_1(g(y, x_2, x_3, x_4,)) \cdot \varphi_2(x_2) \cdot \varphi_3(x_3) \cdot \varphi_4(x_4) \cdot \left| \frac{\partial g(y, x_2, x_3, x_4,)}{\partial y} \right| dx_2 \cdot dx_3 \cdot dx_4 \quad 3. 35$$

La ecuación 3. 35 está formulada para el supuesto de que la vida útil esté definida por cuatro variables probabilísticas (y, x_2, x_3, x_4), pero puede extrapolarse al número de variables que se desee, siempre teniendo presente que a mayor número de variables, mayor complejidad en la resolución de la integral. En dicha expresión:

$\varphi(y)$: es la función densidad de probabilidad de la variable dependiente y (ó t_i) («tiempo de despasivación» o «vida útil») que se pretende calcular. También puede expresarse como $\varphi(t_i)$.

x_1, x_2, x_3, x_4 : son las variables aleatorias cuyas funciones de probabilidad son conocidas

g : es una función que relaciona las variables independientes de manera que $x_1 = g(y, x_2, x_3, x_4)$

$\varphi_1(x_1), \varphi_2(x_2), \varphi_3(x_3), \varphi_4(x_4)$: son las funciones de densidad de probabilidad de las variables x_1, x_2, x_3 y x_4 respectivamente

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

El cálculo de esta integral se realiza a partir de métodos de aproximación integrados en el software Matlab. En los apartados posteriores se particulariza el cálculo del tiempo de despasivación para tres supuestos concretos de funciones deterministas: modelo de la raíz cuadrada del tiempo, modelo de la función error y modelo de flujo constante.

1. 2. Características de la zona portuaria estudiada

1.2.1. Localización

Este trabajo se ha llevado a cabo en el Puerto de Alicante, ubicado en la provincia de Alicante (Comunidad Valenciana) entre el Cabo de Huertas al Norte y el Cabo de Santa Pola al sur tal y como muestra la Figura 3. 2. En concreto, el seguimiento de la difusión de cloruros en hormigón ha tenido lugar a partir de la toma de muestras de testigos extraídos del muelle número 17 (Figura 3. 3). Este muelle tiene una superficie de 26700 m². En la actualidad, no está dedicado a un uso concreto sino que se trata de un muelle multiuso o polivalente en el que destacan actividades de carga y descarga de graneles. El puerto se construyó en 1984 y aunque ha ido sufriendo modificaciones, este muelle se ha visto poco afectado por ellas.



Figura 3. 2: Localización de la zona de estudio.



Figura 3. 3: Localización del muelle 17 dentro del Puerto de Alicante.

Según los datos de proyecto (Viqueira Pérez 2009), el muelle 17 se construyó en 1984 a partir de la fabricación de cajones de hormigón armado que posteriormente se rellenaron con hormigón pobre las celdas ubicadas en la cara en contacto con el mar y con tierra el resto de las celdas (Figura 3. 4). Sobre el cajón se ejecutó un espaldón que no es más que un muro perimetral que suele ubicarse en este tipo de construcciones para evitar los rebases de agua. El hormigón empleado para el cajón armado fue un H-200 con cemento puzolánico PUZ-I-350 según el Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos de 1975. Según dicho pliego la categoría (350) indica la resistencia a compresión a 28 días en Kp/cm^2 . El antiguamente denominado hormigón H-200 equivaldría hoy a un H-20 (20 N/mm^2 de resistencia a compresión a los 28 días). Siguiendo la misma designación, el hormigón de las celdas ubicadas en la cara más próxima al mar fue un H-100. El recubrimiento mínimo estipulado en proyecto fue de 30 mm. La superestructura del espaldón se realizó con un hormigón en masa H-175 de cemento P-350.

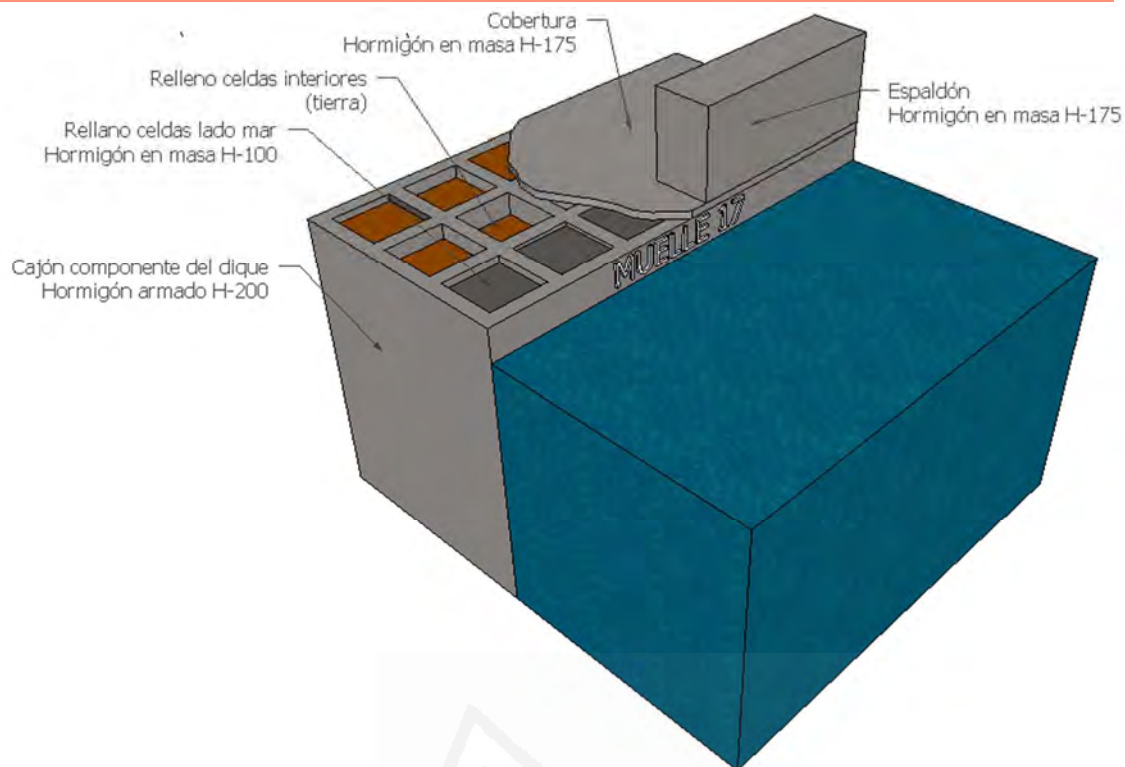


Figura 3. 4: Esquema del cajón de hormigón que compone el muelle 17.

El estudio que aquí se presenta forma parte de un seguimiento que se inició en 1997. Desde ese año hasta el 2014 se han llevado a cabo tres campañas de toma y análisis de datos por parte de la Universidad de Alicante. Dichas campañas han tratado de evaluar el comportamiento frente a la difusión del ion cloruro del hormigón del muelle 17 tratando de relacionarlo con parámetros como las variaciones climáticas o la orientación. Dado que se trata pues de un estudio en el tiempo, éste se ha visto influido por las obras de ampliación de la zona de Poniente (Figura 3. 5, color cian). Esta ampliación supuso que ciertos puntos de muestra de la primera campaña ya no pudieran volver a ser tomados en la segunda campaña.

Universidad de Alicante

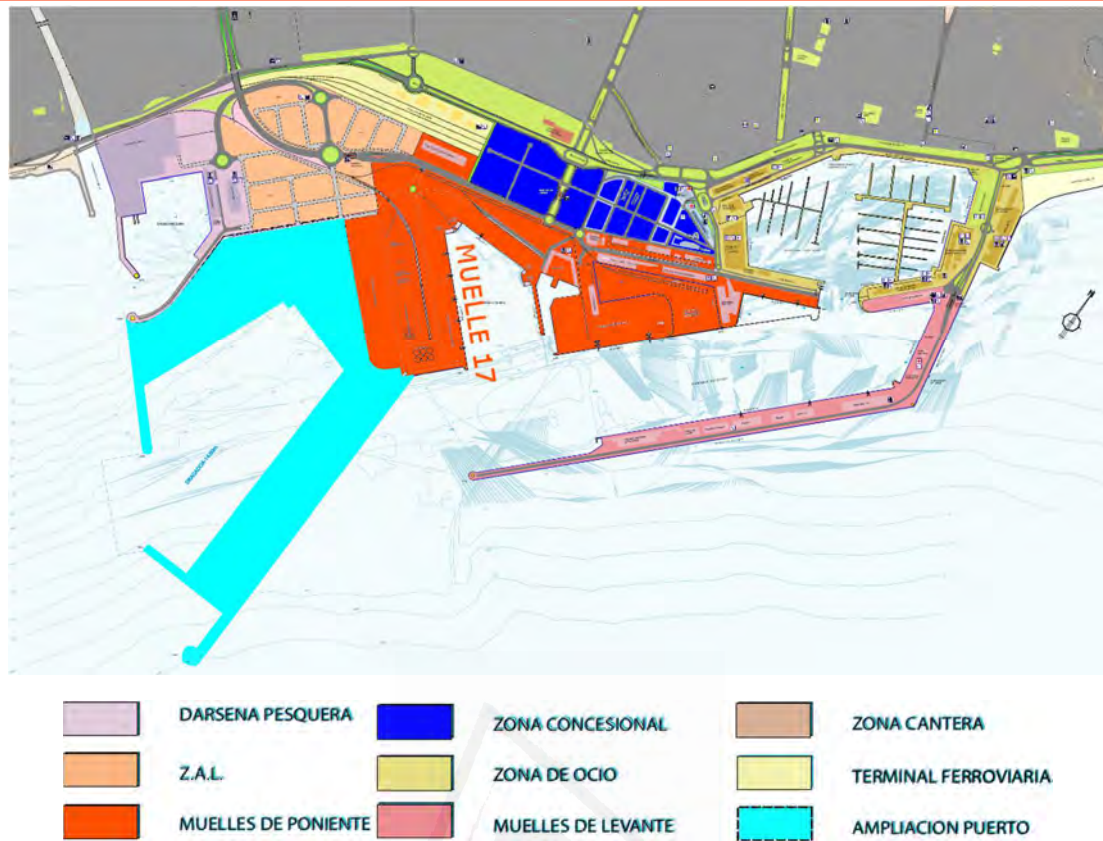
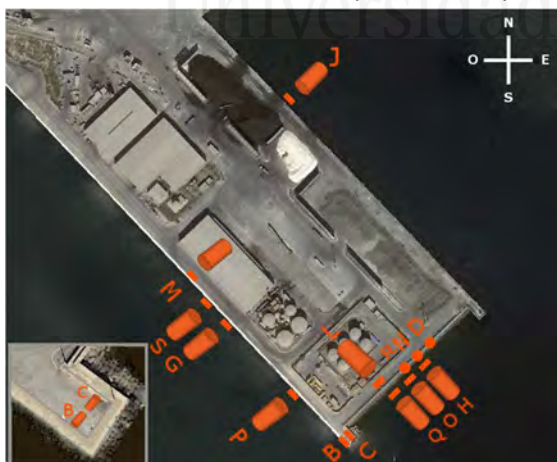


Figura 3. 5: Esquema de las zonas del Puerto de Alicante (2015) realizado a partir del plano general elaborado por la Autoridad Portuaria de Alicante (Anón 2015).

1.2.2. Campañas previas

Tal y como se ha comentado previamente, este trabajo supone un seguimiento de un estudio que comenzó en 1997.

PRIMERA CAMPAÑA (1997-1998)



SEGUNDA CAMPAÑA (2004)



Figura 3. 6: Imagen en planta de los testigos extraídos durante la primera (izquierda) y segunda (derecha) campaña elaborada a partir de una captura de Google Earth..

Durante los años 1997 y 1998 se llevó a cabo la primera campaña de toma de testigos (Viqueira Pérez 2009). A lo largo de esta campaña se extrajeron 12 cilindros de hormigón correspondientes a

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

diferentes orientaciones y en diferentes puntos del muelle de manera que pudiesen contemplarse factores como orientación y localización. Las obras acontecidas en el puerto hicieron que durante la segunda campaña llevada a cabo en 2004 (Figura 3. 6 derecha), no se pudiesen extraer el mismo número de puntos que en la primera, de manera que los testigos de los puntos S, G y P no pudieron ser tomados. Finalmente, en 2014 se llevó a cabo la tercera campaña. Esta vez las obras de ampliación ya habían finalizado y ello obligó a recortar de nuevo en el número de testigos extraídos quedando esta vez anulados los testigos de los puntos M, B y C. Los resultados obtenidos en las dos campañas previas se muestran en el apartado de Metodología.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

2. Objetivos

En este capítulo, los objetivos que se plantean no tratan de resolver incertidumbres sino de completar el trabajo que realizó el Doctor Viqueira en el muelle 17 del Puerto de Alicante.

1.- El primer objetivo es realizar el seguimiento del muelle 17 del Puerto de Alicante con objeto de analizar la evolución de la penetración de cloruros en las estructuras de hormigón del muelle 17, mediante la obtención de los perfiles de concentración de cloruros correspondientes a los mismos puntos de muestreo estudiados en campañas anteriores. El análisis de los perfiles de cloruros mediante los modelos matemáticos pertinentes permitirá determinar los valores de los parámetros del transporte más relevantes, destacando entre ellos el coeficiente de difusión de cloruros.

El estudio de la bibliografía revelan la importancia de llevar a cabo ensayos in situ para la obtención de los parámetros que entran en juego en el cálculo de la vida útil de una estructura. En concreto, Stanish y Thomas (2003) afirman que en caso de emplear un valor de coeficiente de difusión (medio) obtenido de ensayos, ha de asumirse que las condiciones en servicio son las mismas que las existentes durante los ensayos que dan como resultado el valor de D empleado. Esto supone por ejemplo que la edad a la cual el hormigón se expone a los cloruros es la misma en la estructura real que en el

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

ensayo, o que la concentración de cloruros es constante a lo largo de la vida en servicio de la estructura. Por tanto, si lo que se pretende es hacer un seguimiento de una estructura, la mejor opción es realizar ensayos con testigos de la misma. Por otro lado, Marchand y Samson (2009) ponen de manifiesto la dependencia del valor del coeficiente de difusión con las condiciones externas, lo que apoya lo expuesto.

2.- El segundo objetivo es encontrar, si las hubiese, posibles relaciones entre los parámetros de transporte y las condiciones de exposición (orientación, viento, oleaje, etc.). Al tratarse de condiciones microclimáticas muy concretas, pues estamos hablando de diferencias dentro de una misma estructura, los posibles resultados de otros autores en otras estructuras, no serían de ayuda en este caso particular.

3.- El tercer y último objetivo de este capítulo es complementar el seguimiento del muelle 17 con la estimación de su vida útil a partir de la aplicación de un modelo semiprobabilístico que emplea los datos experimentales para la obtención de las funciones de probabilidad.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

3. Metodología

En este apartado se describe la metodología seguida para la obtención de los perfiles de concentración de cloruros y los correspondientes parámetros de transporte de los testigos extraídos en el Puerto de Alicante, así como todo el proceso de extracción de los mismos. Gran parte de este bloque está dedicado a la recopilación de los datos de las dos campañas anteriores así como de datos de caracterización del hormigón de la estructura.

3. 1. Recopilación de datos de las campañas anteriores

A lo largo de las tres campañas lo que se ha estudiado ha sido el espaldón de escollera del muelle 17. Aunque se trata de una estructura de hormigón en masa, su estudio permite dar información sobre distintas variables que afectan al proceso de ingreso de cloruros. De esta forma es posible extrapolar la variabilidad de este fenómeno a una estructura similar pero elaborada con hormigón armado. El hecho de que esta estructura sea de hormigón en masa hace que su calidad sea inferior que la de los hormigones armados que habitualmente se emplean en los estudios de transporte de cloruros. Esto dificultó la comparativa de los resultados de la Tesis del Doctor Viqueira (Viqueira Pérez 2009) con otros trabajos similares.

El estudio del transporte iónico a través del hormigón a varias edades, permite detectar las variaciones temporales de los parámetros de transporte. Además, la obtención de datos correspondientes a diferentes edades permite comprobar la validez de los modelos matemáticos que pretenden describir y predecir el avance del frente de cloruros a través del hormigón.

Previo cálculo de los perfiles de concentración de las probetas extraídas en esta tercera campaña, se presenta un resumen de los resultados más destacados de los ensayos de caracterización del hormigón del espaldón del muelle.

3.1.1. Caracterización del hormigón

3.1.1.1. Resistencia mecánica a compresión

Para la obtención de la resistencia a compresión, se ensayaron testigos de 10 cm de diámetro (aproximadamente) y 20 cm de longitud según la norma UNE 83304:1984. Los resultados se muestran en la Tabla 3. 2 y se corresponden con una edad del hormigón de 13 años.

Tabla 3. 2: Resultados de Resistencia a compresión (Viqueira Pérez 2009).

Testigo	Diámetro (cm)	Área (cm ²)	Carga de Rotura (kp)	Kp/cm ²
B	9.63	72.835	18240	250.429
C	9.63	72.835	23200	318.528
G.2	9.63	72.835	23400	321.274
G.3	9.63	72.835	14440	198.256
J	9.63	72.835	8040	110.386
G.4	9.63	72.835	22600	310.290

Estos testigos fueron extraídos del espaldón que se elaboró con un hormigón en masa H-175. Se observa en los resultados que todos los testigos superan los 175 kp/cm² de resistencia salvo el J.

3.1.1.2. Densidad porosidad y absorción de agua

La densidad, porosidad y absorción de agua se analizaron tanto en la primera como en la segunda campaña. Para el caso de la densidad, entre la primera y segunda campaña se publicó la norma UNE-EN 12390-7:2001. Por tanto, se transformó la nomenclatura de los resultados de la primera campaña a la estipulada por dicha norma. Dichos resultados se muestran en la Tabla 3. 3.

Tabla 3. 3: Resultados de densidad del hormigón (Viqueira Pérez 2009)

DENSIDAD DEL HORMIGÓN DEL ESPALDÓN (kg/m ³)						
Testigo	Hormigón en condiciones de recepción		Hormigón Saturado		Hormigón Seco	
	Cálculo por desplazamiento de volumen de agua	Cálculo por medida de las dimensiones de la muestra	Cálculo por desplazamiento de volumen de agua	Cálculo por medida de las dimensiones de la muestra	Cálculo por desplazamiento de volumen de agua	Cálculo por medida de las dimensiones de la muestra
PRIMERA CAMPAÑA (13 AÑOS DE EDAD)						
JB			2310		2100	
B			2330		2140	
M			2310		2130	
C			2320		2110	
G			2340		2150	
SEGUNDA CAMPAÑA (20 AÑOS DE EDAD)						
Testigo						
CC entero		2280				
CC-5	2290	2280	2330	2310	2210	2190
CC-4	2300	2290	2330	2320	2200	2190
CC-3	2300	2280	2340	2320	2160	2140
MM entero		2280				
MM-5	2290	2270	2340	2320	2200	2190
MM-4	2300	2290	2350	2340	2210	2200
MM-3	2290	2310	2340	2350	2170	2180
LL entero		2310				
LL-4	2300	2300	2370	2360	2220	2220
LL-3	2340	2300	2390	2390	2260	2260
BB entero		2270				
BB-5	2290	2280	2360	2350	2200	2190
BB-4	2270	2250	2320	2310	2140	2120
JJ entero		2210				
JJ-4	2240	2230	2310	2300	2130	2120
HH entero		2270				
HH-4	2300	2280	2370	2340	2210	2190

A partir de estos resultados, se ha tomado un valor de densidad medio de 2150 kg/m³ a partir de los resultados correspondientes a la medida en condiciones secas.

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

El coeficiente de absorción es una medida del porcentaje de agua (en masa) absorbida por los poros accesibles del hormigón hasta que la muestra se satura. Se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$A(\%) = \frac{(m_{saturada} - m_{seca}) \cdot 100}{m_{seca}} \quad 3.36$$

Finalmente la porosidad se obtuvo de dos maneras, mediante la expresión 3.36 y a partir de ensayos de porosimetría de intrusión de mercurio.

$$P(\%) = \frac{(m_{saturada} - m_{seca}) \cdot 100}{(m_{saturada} - m_{balanza\ hidrostática})} \quad 3.37$$

Respecto a los resultados de PIM, esta técnica queda explicada en el capítulo primero por lo que aquí simplemente presentaremos los resultados obtenidos.

Los resultados de coeficiente de absorción y porosidad en testigos durante la segunda campaña de toma de muestras, se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Valores de absorción y porosidad (Viqueira Pérez 2009)

Testigo	COEFICIENTE DE ABSORCIÓN (%)	POROSIDAD (%)
CC- 5	5.50	12.167
CC- 4	6.02	13.267
CC- 3	8.22	17.827
Media	6.58	14.42
MM- 5	6.06	13.376
MM- 4	6.61	14.615
MM- 3	7.92	17.219
Media	6.86	15.07
LL- 4	6.53	14.543
LL- 3	5.71	12.952
Media	6.12	13.75
BB- 5	7.24	15.971
BB- 4	8.70	18.639
Media	7.97	17.31
JJ- 4	8.81	18.773
HH- 4	7.01	15.525
Promedio	7.23	15.81

Respecto a los resultados de PIM, se obtuvo un valor de mercurio retenido de 55.29%. Los resultados derivados de la agrupación de poros por tamaños se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3. 5: Porcentaje de poros según tamaño (Viqueira Pérez 2009)

POROS	Diámetro (θ)	Volumen (%)
DE GEL	$\phi < 10$ nm	6.9
CAPILARES	10 nm $< \phi < 1000$ nm	82.4
MACROPOROS	1000 nm $< \phi$	10.7

La mayor parte de poros son de tipo capilar, es decir, aquellos que tienen influencia en el transporte de cloruros.

3.1.1.3. Calidad del hormigón según la VPU

Este ensayo consiste en medir la velocidad de propagación de una onda ultrasónica a través del hormigón. Trabajos previos demostraron la relación entre la VPU y la calidad del hormigón. A continuación se muestran los resultados obtenidos para los testigos extraídos de las dos campañas (Viqueira Pérez 2009):

Resultados de la primera campaña: 3716 m/s $< VPU_{\text{testigos}} < 4610$ m/s

Resultados de la segunda campaña: 3974 m/s $< VPU_{\text{testigos}} < 4678$ m/s

Los resultados para ambas campañas son muy similares y se corresponden con un hormigón de buena calidad.

Tabla 3. 6: Relación entre VPU y calidad del hormigón (Leslie & Cheesman 1949)

VELOCIDAD (m/s)	CALIDAD DEL HORMIGÓN
>4.500	Excelente
$3.600-4.500$	Bueno
$3.000-3.600$	Cuestionable
$2.100-3.000$	Pobre
<2.100	Muy Pobre

3.1.1.4. Profundidad de Carbonatación

Se determinó la profundidad de carbonatación de los testigos mediante el rociado de los mismos con fenoltaleína. Las zonas carbonatadas (no alcalinas) no experimentan tinción con fenoltaleína. Sin embargo, las zonas no carbonatadas (que permanecen alcalinas) cambian a color púrpura.

La Tabla 3. 7 muestra los resultados de profundidad de carbonatación obtenidos para ambas campañas. Asumiendo que el frente de carbonatación en el hormigón sigue una ley parabólica definida según la ecuación 3. 38, se puede obtener el coeficiente k , indicativo de la velocidad de avance.

$$x = k\sqrt{t}$$

3. 38

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

Tabla 3. 7: Valores de profundidad de carbonatación (Viqueira Pérez 2009)

	Testigo	Profundidad media (mm)	Orientación (%)	K (mm/año ^{1/2})
PRIMERA CAMPAÑA (13 años)	S	25.40	Sur-Oeste	7.045
	R	25.10	Horizontal	6.961
	Q	23.70	Sur-Este	6.573
	P	16.50	Sur-Oeste	4.576
SEGUNDA CAMPAÑA (20 años)	BB	37.20	Nord-Este	8.318
	JJ	36.80	Nord-Este	8.229
	LL	30.70	Nord-Oeste	6.865
	MM	29.70	Nord-Este	6.641
	CC	28.40	Sur-Este	6.350
	HH	25.50	Sur-Este	5.702

Las orientaciones Nord-Este son las que presentan mayores valores de carbonatación.

3.1.1.5. Contenido de cemento

La cuantificación del cemento de los testigos se realizó en los ensayos pertenecientes a la segunda campaña. El método empleado fue el desarrollado por el Doctor Servando Chinchón y sus colaboradores en el Departamento de Construcciones Arquitectónica de la Universidad de Alicante (Chinchón et al. 2004).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. 8 expuestos en kilos de cemento por metro cúbico de hormigón. Según los datos de proyecto, el espaldón del cual se extrajeron los testigos, se elaboró con cemento P-350. Teniendo en cuenta esto, y los resultados de la Tabla 3. 8, se tomó un valor de dosificación del hormigón de 250 kg/m³, valor acorde a las dosificaciones empleadas en la época.

Tabla 3. 8: Contenido de cemento (Viqueira Pérez 2009)

Dosificación en cemento (Kg/m ³)	
Probeta A	245
Probeta B	156
Probeta C	260

3.1.1.6. Resistencia al ingreso de cloruros

A) A partir de parámetros distintos al coeficiente de difusión

ASTM C 1202-97: STANDARD TEST METHOD FOR ELECTRICAL INDICATION OF CONCRETE'S ABILITY TO RESIST CHLORIDE ION PENETRATION

Este ensayo consiste en colocar la probeta cilíndrica de espesor alrededor de 5cm entre dos disoluciones, una de NaOH 0.3M y la otra de NaCl 3.0% en masa. Se establece una diferencia de potencial de 60v y se mide la carga circulada por el circuito a lo largo de las 6 horas que dura el ensayo. Finalmente la norma establece la relación entre la carga que ha atravesado la probeta en ese tiempo y el grado de penetrabilidad del ion cloruro (Tabla 3. 9).

Tabla 3. 9: Relación entre la carga que pasa y la penetrabilidad del ión cloruro

Carga que pasa (Culombios)	Penetrabilidad del ion cloruro
> 4000	ALTA
2000 – 4000	MODERADA
1000 – 2000	BAJA
100 – 1000	LLMUY BAJA
< 100	DESPRECIABLE

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. 10.

Tabla 3. 10: Resultados ensayo ASTM C-97 (Viqueira Pérez 2009)

Probeta	Testigo del que ha sido extraída	Carga atravesada (Culombios)
1	MM	8052.5
2	LL	6871.1
3	LL	5294.9

B) Cálculo del coeficiente de difusión mediante métodos indirectos

Se midió la resistividad eléctrica del material como método indirecto para la obtención del coeficiente de difusión. Se ensayaron 12 probetas de la segunda campaña mediante el GECOR 8 de Geocisa y mediante un potencióstato modelo 362 de Princeton Applied Research. Las probetas se saturan de agua previamente. Finalmente, mediante la siguiente expresión, se calcula el D_{ef} (Andrade et al. 2000):

$$D_{ef} = \frac{A}{\rho} \quad 3. 39$$

D_{ef} : Coeficiente de difusión efectivo (en condiciones de estado estacionario)

A: constante de valor $2 \cdot 10^{-10}$ ($\Omega \cdot m^3 \cdot s^{-1}$)

ρ : resistividad ($\Omega \cdot m$)

Los resultados muestran una clase de durabilidad baja (Tabla 3. 11)

Tabla 3. 11: Valores de resistividad y Ds (Viqueira Pérez 2009)

	Medido con Potencióstato	Medido con GECOR 8
Valor Medio de Resistividad (k Ω .cm)	6.168	6.154
Valor Medio de Ds (m ² /s)	3.430E-12	3.422E-12

C) Determinación del coeficiente de difusión a partir de métodos de difusión natural

NT BUILD 443 (1995): CONCRETE, HARDENED: ACCELERATED CHLORIDE PENETRATION

Se realizaron ensayos de difusión natural según norma NT BUILD 443. Dicho ensayo consiste en cortar tres probetas cilíndricas de diámetro 10 cm y espesor 7 cm no contaminadas por cloruros y con una edad superior a 28 días. Se saturan por inmersión en Ca(OH)₂ hasta masa constante. Posteriormente se dejan secar y se sella la superficie lateral y una de las caras paralelas. Se introducen las probetas en disolución de NaCl (165 ±1g/l). Transcurridos 35 días se extraen las probetas de la disolución y se extraen

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

muestras para componer perfiles de concentración. Se obtiene el Dns por ajuste de los perfiles a la solución habitual de la Segunda Ley de Fick (solución de la función error).

Tabla 3. 12: Resultados ensayo NT BUILD 443 (Viqueira Pérez 2009)

	Cs (%)	D (m ² /s)
CC-5	1.006	37.0E-12
CC-4	1.118	38.8E-12
MM-5	1.345	38.4E-12

Estos resultados se corresponden con una clase de durabilidad potencial baja.

D) Estimación del coeficiente de difusión a partir de ensayos de migración

NT BUILD 492 (1999): CONCRETE, MORTAR AND CEMENT-BASED REPAIR MATERIALS: CHLORIDE MIGRATION COEFFICIENT FROM NON-STEADY-STATE MIGRATION EXPERIMENTS

Se realizaron también ensayo de migración forzada según la norma NT BUILD 492. Este ensayo consiste en colocar una de las caras de las probetas en contacto con una disolución de NaCl 10%, y la otra en contacto con una disolución de NaOH 0.3M. Mediante el empleo de electrodos y de una fuente de corriente continua, se establece una diferencia de potencial entre ambas caras de las probetas de manera que las superficies en contacto con el NaOH actúan como ánodo y las superficies en contacto con el NaCl actúan como cátodo. De esta manera se genera una migración forzada de los cloruros desde el cátodo hasta el ánodo. Transcurrido un número de horas determinado, se detiene el ensayo, se rompen las probetas y se mide la penetración del frente de cloruros mediante la tinción con AgNO₃ y se calcula el D_{nsm} mediante la expresión 3. 40.

$$D_{ns} = \frac{0.0239 \cdot (273 + T)L}{(V - 2)t} \left(x_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + T)L \cdot x_d}{V - 2}} \right) \quad 3. 40$$

D_{nsm} : Coeficiente de migración de cloruros

V : potencial aplicado

x_d : valor medio de la penetración del frente de cloruros

L : espesor de la probeta

T : temperatura

Los resultados se muestran en la Tabla 3. 13:

Tabla 3. 13: Resultados ensayo NT BUILD 443 (Viqueira Pérez 2009)

	Dns (m ² /s)
BB-5	> 36.6E-12
JJ-4	> 36.5E-12
HH-4	> 23.6E-12

UNE 83987:2009 *DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE LOS IONES CLORURO EN EL HORMIGÓN ENDURECIDO. MÉTODO MULTIRÉGIMEN.*

Finalmente también se obtuvo el Dns mediante el denominado método multirégimen según norma UNE 83987:2009 desarrollado por el equipo de la profesora Carmen Andrade del IETcc-CSIC

(Castellote et al. 2011). De forma análoga al anterior ensayo de migración forzada, se colocan las dos caras paralelas de la probeta en contacto con dos disoluciones, una de NaCl 1 M y la otra de agua destilada y se establece una diferencia de potencial. En este caso las probetas tienen un espesor menor (1-2 cm) y lo que se registra es la conductividad de la disolución de agua destilada. Según los cloruros atraviesan la probeta y llegan a la disolución de agua destilada dicha conductividad va aumentando. Mediante una relación entre la conductividad y la concentración de cloruros es posible obtener el coeficiente de difusión en estado estacionario y no estacionario según las siguientes expresiones:

$$D_s = \frac{RTJ_{Cl}L}{Z_{Cl}C_{Cl}v_{Cl}F\Delta E} \quad 3.41$$

$$D_{ns} = \frac{2L^2}{\tau v^2} \left(v \coth\left(\frac{v}{2}\right) - 2 \right) \quad 3.42$$

Los resultados se muestran en la Tabla 3. 14

Tabla 3. 14: Resultados ensayo UNE 83987:2009 (Viqueira Pérez 2009)

	D _{ns} (m ² /s)	D _s (m ² /s)
CC-3	17.2E-12	6.82E-12
MM-3	12.8E-12	3.03E-12
BB-4	23.2E-12	2.85E-12

3.1.2. Datos climáticos y orientación

El puerto de Alicante está expuesto a un clima árido de estepa fría según la clasificación de Köppen (IM & AEMET 2011). La Tabla 3. 15 muestra un resumen de los valores climáticos anuales medios para el periodo 1981-2010 obtenidos en la estación meteorológica ubicada en Alicante según la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET).

Tabla 3. 15: Resumen de datos climatológicos anuales medios para el periodo 1981-2010 de la estación meteorológica de Alicante (AEMET).

Temperatura media anual (°C)	18.3
Media anual de las temperaturas máximas diarias (°C)	23.3
Media anual de las temperaturas mínimas diarias (°C)	13.2
Precipitación anual media (mm)	311
Humedad relativa media (%)	66
Número medio anual de días de precipitación superior o igual a 1 mm	37.5
Número medio anual de días de nieve	0
Número medio anual de días de tormenta	13.8
Número medio anual de días de niebla	1.9
Número medio anual de días de helada	0.9
Número medio anual de días despejados	95.2
Número medio anual de horas de sol	2851

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

Por otro lado, la Rosa de Vientos y de Oleaje de la zona portuaria estudiada se muestran en la Figura 3. 7 y Figura 3. 8 respectivamente. Respecto a los vientos, los más significativos son los que provienen de dirección Nord-Este y Sur-Oeste. El oleaje con mayor relevancia proviene del Este, Sur-Este y Sur.

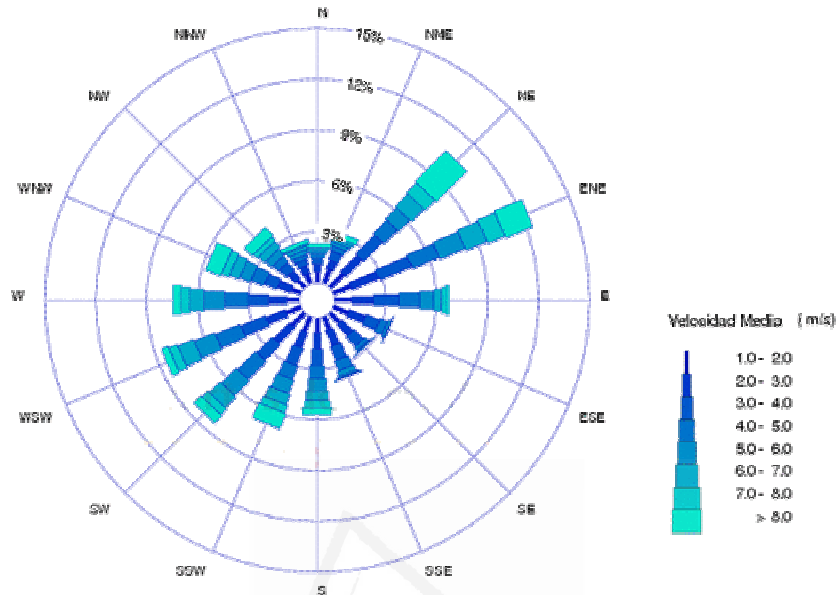


Figura 3. 7: Rosa de Vientos (velocidades medias) obtenida del punto SIMAR 613061069 (Puertos del Estado) para el periodo de tiempo 2012-2016.

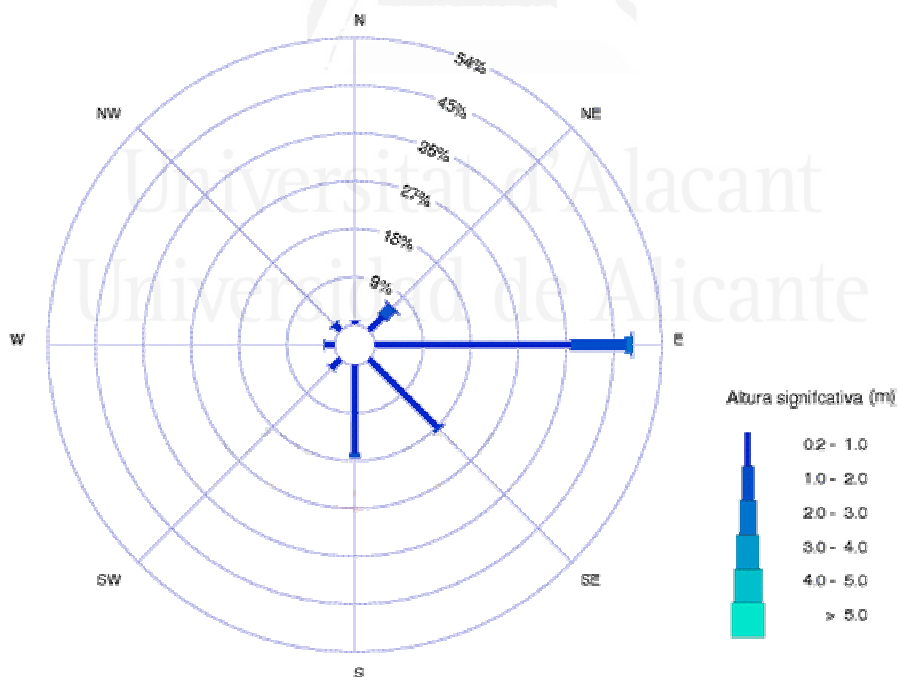


Figura 3. 8: Rosa de Oleaje (altura de ola significativa) obtenida de la Boya Costera de Alicante 1616 (Puertos del Estado) para el periodo de tiempo 2006-2014

El Doctor Viqueira comprobó que las variaciones de temperatura, humedad absoluta y relativa tenían un comportamiento senoidal que iba repitiéndose en el tiempo con lo cual los valores de un año natural completo podrían considerarse representativos de cualquier año.

Según la Instrucción de Hormigón Estructural española (Ministerio de Fomento de España 2010), los testigos han sido extraídos de elementos estructurales clasificados en un ambiente de exposición IIIa. Según dicha instrucción, pertenecen a este grupo «zonas aéreas de diques, pantalanés, y otras obras de defensa litoral» así como «instalaciones portuarias».

Por último, cabe mencionar que los testigos se extrajeron contemplando diferentes orientaciones de manera que este parámetro pudiera tenerse en cuenta. La Figura 3. 9 muestra un esquema de los testigos extraídos del muelle 17 durante la primera campaña.



Figura 3. 9: Imagen en planta de los testigos extraídos durante la primera campaña elaborada a partir de una captura de Google Earth. En la esquina izquierda se muestra una ampliación en detalle de la toma de los testigos B y C. Las marcas rectangulares indican testigos extraídos sobre paramento vertical. Las marcas circulares indican testigos extraídos sobre paramento horizontal.

Tal y como se ha comentado en la introducción, las obras de ampliación del muelle 17 hicieron que en las campañas posteriores no pudiesen extraerse testigos de la totalidad de puntos estudiados en la primera campaña. Este hecho puede deducirse al observar la Figura 3. 10.

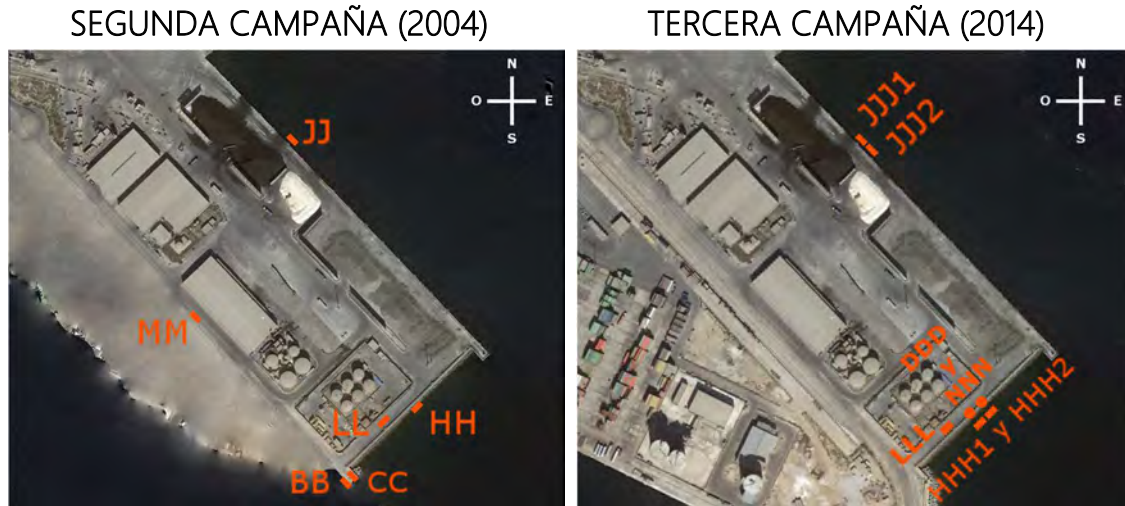


Figura 3. 10: Imagen en planta de los testigos extraídos durante la segunda (izquierda) y tercera (derecha) campañas elaborada a partir de una captura de Google Earth. Las marcas rectangulares indican testigos extraídos sobre paramento vertical. Las marcas circulares indican testigos extraídos sobre paramento horizontal.

Uno de los parámetros a analizar fue la influencia de la orientación respecto al transporte de cloruros a través del hormigón. Por este motivo, se extrajeron testigos, no sólo de diferentes puntos de la estructura sino también bajo distintas orientaciones. La Tabla 3. 16 muestra un resumen de las orientaciones de los testigos extraídos y los vientos influyentes en ellos. Además de la influencia del viento proveniente del mar como agente transportador de iones cloruro, también es necesario tener en cuenta si la ubicación del testigo es tal que le permite recibir salpicaduras. En este caso los testigos más propensos a sufrir salpicaduras son los extraídos de los puntos P, S, G, Q, O, H, J, marcados en cursiva en la tabla.

Tabla 3. 16: Resumen de las campañas realizadas. En cursiva se resaltan aquellos testigos que por su orientación quedan expuestos a salpicaduras de agua de mar.

Testigo			Parámetro	Vientos influyentes
1ª Campaña	2ª Campaña	3ª Campaña		
<i>J, M, B</i>	<i>JJ, MM, BB</i>	<i>JJJ1, JJJ2</i>	Vertical	NE procedente del mar
<i>S, G, P, C</i>	CC	-	Vertical	SO procedente del mar
<i>Q, O, H</i>	<i>HH</i>	<i>HHH1, HHH2</i>	Vertical	SE procedente del mar
L	LL	LLL1, LLL2	Vertical	NO
<i>N, D</i>	-	<i>NNN, DDD</i>	Horizontal	-

3.1.3. Perfiles de concentración de cloruros

Finalmente, tanto en la primera campaña como en la segunda, se extrajeron testigos de diámetro 10 cm mediante una máquina sacatestigos. Las longitudes fueron variables puesto que las zonas más superficiales de los testigos se emplearon para la elaboración de los perfiles de concentración y las zonas más interiores se emplearon para el resto de ensayos comentados.

El análisis químico de cloruros de las muestras de los testigos extraídos, se realizó de dos maneras diferentes. En la primera campaña se empleó la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). El análisis se llevó a cabo en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja en Madrid. Para ello, se realizó un calibrado previo de los resultados de FRX mediante muestras que habían sido analizadas por valoración

potenciométrica de cloruros por el método de Gran. En la segunda campaña, el análisis de cloruros se realizó mediante el método de Gran (Climent et al. 1999)(Climent et al. 2004).

Una vez obtenidos los perfiles de concentración, se realiza un ajuste por mínimos cuadrados de los valores experimentales a la función solución de la segunda ley de Fick (3. 43- 3. 44) y se obtiene un valor ajustado de D_{ns} y C_s .

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_0) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad 3. 43$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du \quad 3. 44$$

A continuación se muestran los resultados de los perfiles de concentración de cloruros obtenidos de la primera y segunda campaña superpuestos a modo de comparativa por el Dr. Viqueira. Dado que hay puntos que no se pudieron medir en la segunda campaña respecto a la primera, solo se presentan los puntos comunes entre la primera y segunda campaña.

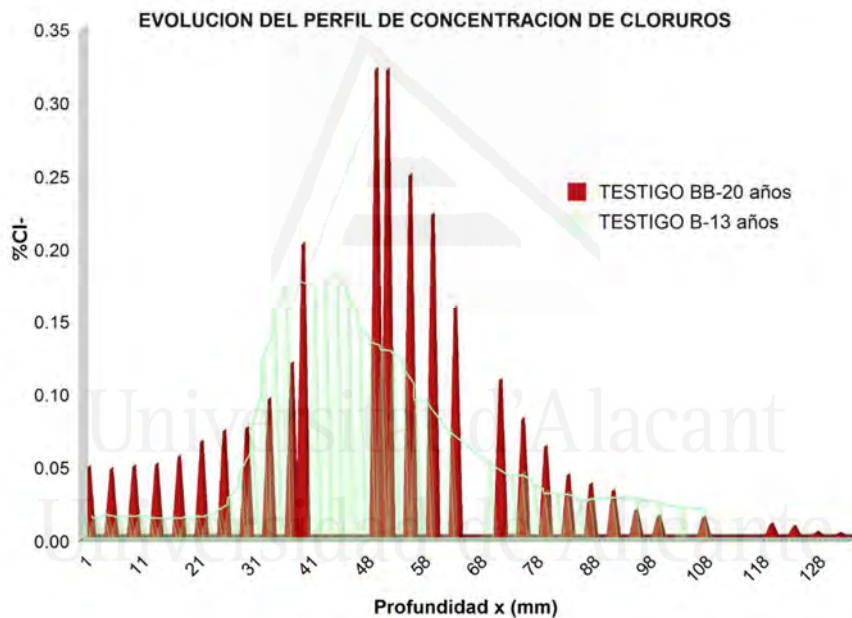


Figura 3. 11: Perfiles de concentración de cloruros de la primera y segunda campaña de dos testigos tomados del punto B.

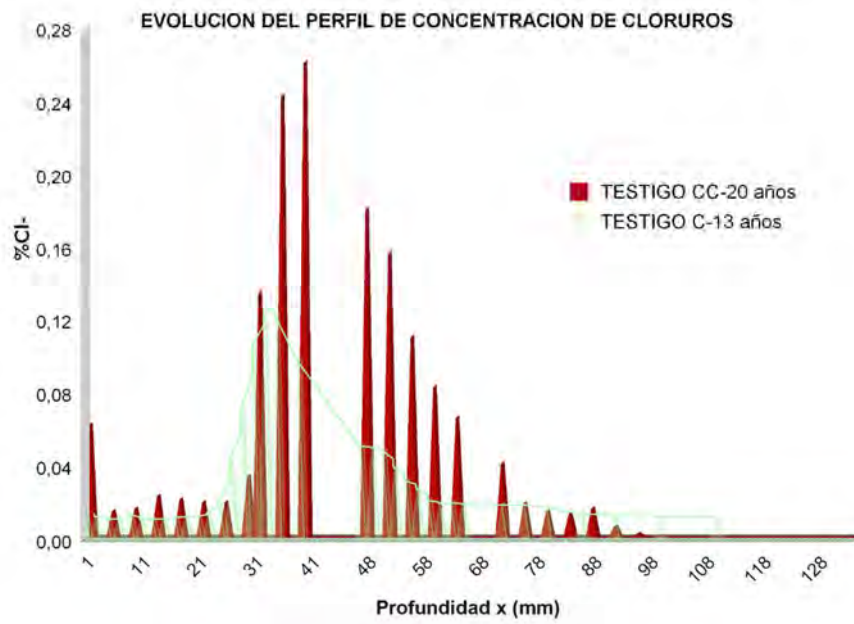


Figura 3. 12: Perfiles de concentración de cloruros de la primera y segunda campaña de dos testigos tomados del punto C.

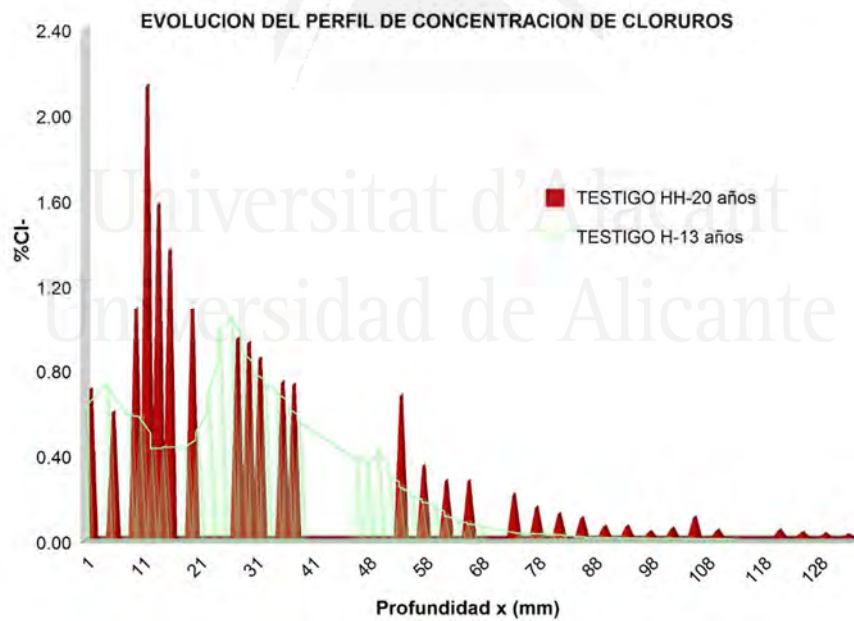


Figura 3. 13: Perfiles de concentración de cloruros de la primera y segunda campaña de dos testigos tomados del punto H

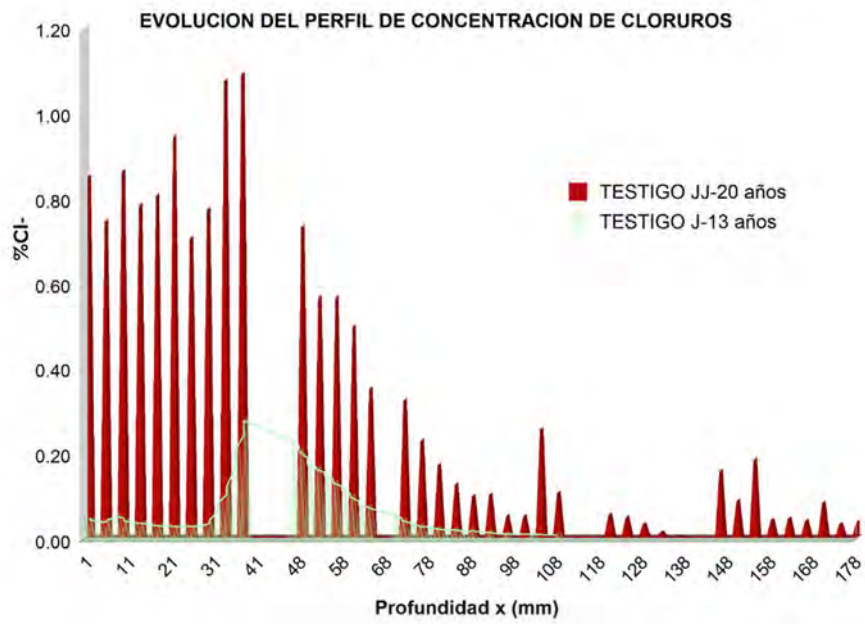


Figura 3. 14: Perfiles de concentración de cloruros de la primera y segunda campaña de dos testigos tomados del punto J



Figura 3. 15: Perfiles de concentración de cloruros de la primera y segunda campaña de dos testigos tomados del punto L

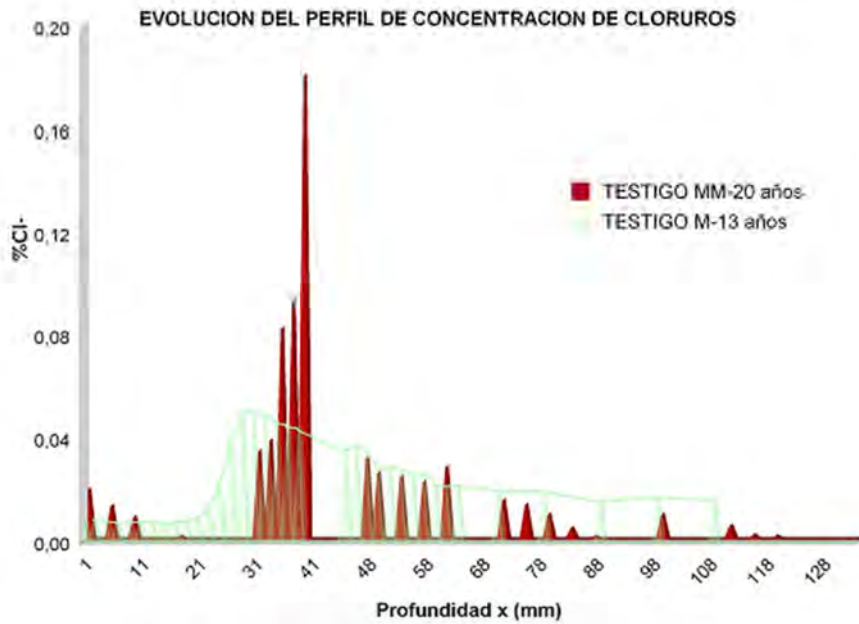


Figura 3. 16: Perfiles de concentración de cloruros de la primera y segunda campaña de dos testigos tomados del punto M

Tabla 3. 17: Valores de Coeficiente de Difusión (Viqueira Pérez 2009)

		Dns ($10^{-12}m^2/s$)	
Orientación		Primera campaña (13 años)	Segunda Campaña (20 años)
P, PP	Sur-Oeste	2.265	-
G, GG	Sur-Oeste	0.582	-
B, BB	Nord-Este	1.948	0.971
H, HH	Sur-Este	1.288	1.181
J, JJ	Nord-Este	1.482	1.483
M, MM	Nord-Este	1.392	0.125
C, CC	Sur-Oeste	0.764	0.770
L, LL	Nord-Oeste	0.868	0.753
D, DD	Horizontal	1.932	-

PUNTOS DE MUESTREO

Si se observan los puntos de muestreo comunes a ambas campañas (enmarcados en la Tabla 3.17) vemos que hay coincidencia entre los puntos donde se obtiene un mayor Dns (J, JJ) y donde se obtiene el menor (C y L).

3.1.4. Resumen de los datos recopilados y relación con la calidad del hormigón y su durabilidad

3.1.4.1. Relacionados con la calidad del hormigón

Resistencia compresión:

Resistencia característica nominal del hormigón en masa: 175kp/cm². De las 6 probetas ensayadas, 5 superan este valor. Sólo una no lo hace (110.4 kp/cm²).

Cuantificación de cemento: 250 kg/m³.

Densidad: 2150 kg/m³.

Porosidad (PIM): 82.4% de poros (volumen) son capilares.

Velocidad Ultrasonidos: Calidad del Hormigón Buena.

3.1.4.2. Relacionados con la durabilidad del hormigón

Viqueira resumió los datos obtenidos y la clase de durabilidad a la que se asocia mediante la siguiente tabla (Baroghel-Bouny 2002):

Tabla 3. 18: Relación entre los ensayos realizados y la clase de durabilidad.

Durabilidad "potencial"	Clases de Durabilidad				
	Muy baja	Baja	Media	Alta	Muy alta
Porosidad accesible al agua (%)	>16	14 a 16	12 a 14	9 a 12	6 a 9
Resistividad eléctrica (kΩ·cm) R1	<5	5 a 10	10 a 25	25 a 50	>50
Coefficiente de difusión efectivo D _s (·10 ⁻¹² m ² /s) R1	>8	2 a 8	1 a 2	0.1 a 1	<0.1
Coefficiente de difusión aparente D _{NS} (·10 ⁻¹² m ² /s) determinado por ensayos de migración M4	>50	10 a 50	5 a 10	1 a 5	<1
Coefficiente de difusión aparente D _{NS} (·10 ⁻¹² m ² /s) determinado por ensayos de migración M6	>50	10 a 50	5 a 10	1 a 5	<1
Coefficiente de difusión aparente D _{NS} (·10 ⁻¹² m ² /s) determinado por ensayos de difusión D2	>50	10 a 50	5 a 10	<5	
Tipo de hormigón (orientativo)		H25 a H35	H30 a H60	H55 a H80	>H80

Por último, la penetrabilidad del ion cloruro, que no queda resumida en la tabla anterior, se correspondería con un valor alto.

Tabla 3. 19: Relación entre la carga que pasa y la penetrabilidad del ión cloruro (ASTM C 1202-91)

Carga que pasa (Culombios)	Penetrabilidad del ion cloruro
> 4000	ALTA
2000 – 4000	MODERADA
1000 – 2000	BAJA
100 – 1000	LLMUY BAJA
< 100	DESPRECIABLE

3. 2. Datos de la tercera campaña

3.2.1. Extracción de testigos

Los testigos se extrajeron mediante un equipo HILTI DD-160 E, corona de diamante de 10 cm de diámetro y hasta longitudes de entre 20 y 30 cm. Nada más extraer los testigos (Figura 3. 17), estos se secan cuidadosamente y se guardaron en bolsas herméticas para evitar cambios en el transporte de cloruros.



Figura 3. 17: Fotografías de una de las extracciones de los testigos de la tercera campaña en el muelle 17 del Puerto de Alicante.

Dichas bolsas precintadas se llevaron al laboratorio. Una vez allí, las probetas se parafinaron para su mejor conservación y se cortaron en varias partes de manera que el espesor fuera el adecuado para el equipo de toma de muestras.



Figura 3. 18: Fotografías de una de las probetas parafinada en la máquina de corte STRUERS Discotom-65..

La Tabla 3. 20 resume la orientación de los testigos extraídos.

Tabla 3. 20: Orientación de los testigos extraídos en la tercera campaña (años 2014)

Testigo	HHH	LLL	JJJ	NNN
Orientación	Sur-Este	Nord-Oeste	Nord-Este	Horizontal

3.2.2. Obtención de muestras para el análisis de cloruros

Se extrajeron muestras en polvo de 1 cm de grosor mediante Profile Grinder de Germann Instruments que permite la extracción de muestras en polvo de espesor controlado con una precisión de 0.5 mm. El equipo consta de tres piezas independientes que trabajan conjuntamente. La primera de ellas consiste en un taladro Bosch GGS 7C que presenta una broca corona diamantada y con muescas de ventilación. Este taladro va unido a la segunda pieza, un cilindro dotado de un sistema de rosca mediante el cual se regula la profundidad de avance del pulido. Es decir, para conseguir una muestra en polvo de 1 cm, es necesario ir pulverizando la superficie del hormigón a intervalos de profundidad milimétricos y esto se consigue mediante el mencionado sistema cilíndrico de giro. Por último, la tercera pieza es un «plato» que sujeta la probeta y fija a su vez el diámetro de la muestra en polvo que se pretende sacar. El conjunto plato-probeta se fija a la mesa de trabajo mediante sargentas. La toma de muestras se ha realizado siguiendo las recomendaciones RILEM (Vennesland et al. 2013).



Figura 3. 19: Fotografía del Profile Grinder ..

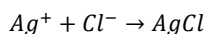
3.2.3. Elaboración de los perfiles de concentración y obtención del Dns

Para la elaboración de los perfiles de concentración se llevó a cabo un análisis de cloruros. Para ello, fue necesario realizar un tratamiento químico previo de las muestras. Este tratamiento consiste en lo siguiente:

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

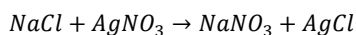
- 1) Se toma una masa conocida (aproximadamente un gramo) de las muestras pulverizadas mediante el profile grinder y se mete en estufa a 100°C para eliminar la posible humedad que puedan contener las muestras.
- 2) Transcurridas 24 horas en estufa, se extraen las muestras y se procede al análisis en sí. Para ello, el primer paso consiste en incorporar a la muestra en polvo secada (previa pesada en balanza analítica), 15 ml de disolución de ácido nítrico, HNO₃, al 4.4M. Esta disolución permite disolver prácticamente toda la muestra de hormigón y poner los iones cloruro (tanto libres como combinados) en disolución.
- 3) A continuación, se calienta la mezcla hasta su ebullición con objeto de facilitar esta separación de los compuestos del hormigón mencionada en el punto anterior. Para evitar pérdidas por evaporación, los recipientes se tapan durante este proceso que dura un minuto desde que empiezan a aparecer las burbujas que indican el comienzo de la ebullición.
- 4) El paso siguiente es enfriar los vasos con las muestras para lo cual éstas se colocan en una bandeja cuyo fondo contiene agua destilada.
- 5) Una vez las muestras se han enfriado hasta temperatura ambiente, se recogen las gotas condensadas en las tapas (que también forman parte de la muestra) y se llevan las muestras hasta un pH adecuado (en torno a 2). Esto es necesario para que el equipo que realiza el análisis pueda trabajar en condiciones óptimas y sin sufrir daños. Para obtener el pH adecuado se emplea una bureta automática cargada con una disolución de NaOH 2M:
- 6) Finalmente, se llevan las muestras ya acondicionadas, al equipo de valoración automática de cloruros (METROHM 794 Basic Titrimo), y se procede al análisis en sí mismo.

En este caso, el análisis que lleva a cabo el equipo es por valoración potenciométrica del punto final por el método de la segunda derivada (Climent et al. 2004). Este método se emplea para conocer la concentración de cloruros existente en la muestra a partir de una disolución de concentración conocida, llamada disolución valorada. En nuestro caso, la concentración valorada es de nitrato de plata, AgNO₃ 0.01M..



El equipo va vertiendo cantidades controladas de AgNO₃ y va midiendo el potencial de la disolución de manera que es posible representar una gráfica Potencial-Volumen de AgNO₃. El potencial varía porque es sensible al ión Ag⁺. Según el nitrato de plata va reaccionando con el cloruro, la cantidad de iones Cl⁻ disminuye y esto hace cambiar al potencial. El punto en el que se ha consumido todo el cloruro existente en la muestra, viene determinado por el punto de inflexión en la curva potencial-volumen. Llegado ese momento, se obtiene por tanto el volumen de nitrato de plata (de concentración conocida) necesario para hacer reaccionar a todo el cloruro existente en la muestra.

Conocido el volumen de AgNO₃ empleado y su concentración, conocemos los moles de AgNO₃ que han sido necesarios para reaccionar con todo el NaCl de la muestra. Por estequiometría de la reacción sabemos que un mol de Cl⁻ reacciona con un mol de Ag⁺ para dar AgCl. Por tanto, conocidos los moles de AgNO₃, podemos saber los moles de Cl⁻ que había en la muestra (relación 1-1).



$$\begin{aligned} & \text{Concentración de AgNO}_3 \left[\frac{\text{moles}}{\text{litro}} \right] \times \text{Volumen de AgNO}_3 \text{ gastado en la reacción [litros]} = \\ & = \text{moles de de AgNO}_3 \text{ gastados en la reacción} \equiv \text{moles de de Cl}^- \text{ participantes en la reacción} \end{aligned}$$

A partir de los gramos de cloruro que han reaccionado, asumiendo que reaccionan todos los existentes, podemos obtener los gramos de cloruros que había en la muestra analizada:

$$\text{cantidad de Cl}^- [\text{mol}] \times \text{masa molecular Cl}^- \left[\frac{\text{gramos}}{\text{mol}} \right] = \text{masa de Cl}^- \text{ de la muestra [gramos]}$$

Finalmente, el dato que se emplea para la composición de los perfiles de concentración, es la cantidad de cloruro respecto a la masa de hormigón de la muestra, es decir:

$$\% \text{ de Cl}^- \text{ de la muestra} = \frac{\text{gramos de Cl}^-}{\text{gramos de muestra}} \times 100$$

La representación gráfica Porcentaje de cloruros- Profundidad, es lo que se conoce como perfil de concentración de cloruros. A partir de ella, se eliminan los puntos anteriores al valor de concentración máxima y se emplea el resto para realizar el ajuste a la solución de la segunda ley de Fick.

3.3. Predicción de la Vida Útil de la estructura a partir del modelo probabilista del Profesor de Vera.

El modelo probabilístico aquí empleado se emplea para calcular el tiempo de inicio de la corrosión del acero de una estructura de hormigón armada ubicada en una zona próxima al mar.

Asumiendo que el final de la vida útil la marca la corrosión de las armaduras, es necesario especificar qué grado de corrosión es el considerado como límite para considerar que la vida en servicio queda finalizada. El criterio que toma el modelo del Profesor De Vera, considera que el final de la vida útil de la estructura queda determinado cuando se alcanza la concentración crítica de cloruros a la altura de la armadura.

Tal y como se comentó en la *Introducción*, este modelo parte de una expresión determinista a partir de la cual se llega a una expresión semi probabilista. En los apartados posteriores se particulariza el cálculo del tiempo de despasivación para tres supuestos concretos de funciones deterministas: modelo de la raíz cuadrada del tiempo, modelo de la función error y modelo de flujo constante.

3.3.1. Modelo Raíz Cuadrada del tiempo

En este apartado se detalla el cálculo de la distribución de probabilidad de la variable «tiempo de despasivación», $\varphi(t_i)$, a partir de la expresión determinística Raíz Cuadrada del Tiempo para definir t_i . (3. 45):

$$x = k\sqrt{t} \quad 3. 45$$

Cuando la concentración crítica de cloruros llega hasta la armadura, la profundidad de dicha concentración, x , se corresponde con el recubrimiento, r . En este instante, se considera alcanzado el final de la vida útil de la estructura y por tanto $t = t_i$. La expresión anterior pasa a ser:

$$r = k\sqrt{t_i} \quad 3.46$$

Si se despeja el tiempo de despasivación se obtiene 3.47

$$t_i = \frac{r^2}{k^2} \quad 3.47$$

En esta expresión, las variables k y r pueden considerarse como probabilísticas o determinísticas. En el caso de que k se considere determinista y sólo r sea una variable aleatoria probabilística de distribución de probabilidad conocida, la expresión 3.47 quedaría reducida a la forma:

$$\varphi(y) = \varphi_1(g(y)) \cdot \left| \frac{\partial g(y)}{\partial y} \right| \quad 3.48$$

Donde:

$$y = f(x) \quad 3.49$$

$$x = g(y) \quad 3.50$$

Si

$$y = t_i \quad 3.51$$

$$x = k \quad 3.52$$

$$y = t_i \quad 3.53$$

$$t_i = f(k) = r^2/k^2 \quad 3.54$$

$$k = g(t_i) = r/\sqrt{t_i} \quad 3.55$$

Entonces esta expresión general (3.47) para una única variable aleatoria, en el caso de la raíz cuadrada del tiempo, queda expresada según la ecuación 3.56:

$$\varphi(t_i) = \varphi_k(g(t_i)) \cdot \left| \frac{\partial g(t_i)}{\partial t_i} \right| = \varphi_k(k) \cdot \left| \frac{\partial k}{\partial t_i} \right| = \varphi_k\left(\frac{r}{\sqrt{t_i}}\right) \cdot \frac{1}{2} r \cdot t_i^{-3/2} \quad 3.56$$

En el caso de que tanto k como r sean consideradas variables aleatorias, la expresión anterior pasa a ser la 3.57.

$$\varphi(t_i) = \frac{1}{2\sqrt{t_i}} \int k \cdot \varphi_r\left(\frac{k}{\sqrt{t_i}}\right) \cdot \varphi_k(k) \cdot dk \quad 3.57$$

3.3.2. Modelo Función Error

En el caso del modelo de la función error, lo que se propone es emplear la misma metodología general pero partiendo de la expresión determinista que manifiesta el transporte de cloruros a través del hormigón a partir de la solución de la Segunda Ley de Fick (3.58).

$$C(x, t) = C_s + (C_0 - C_s) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad 3. 58$$

Según los criterios aquí preestablecidos, el final de la vida útil se da cuando $C(r, t) = C_{\text{critica}}$. Cuando esto ocurre, la expresión anterior se convierte en la ecuación 3. 59:

$$C(r, t) = C_{\text{critica}} = C_s + (C_0 - C_s) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt_i}}\right) \quad 3. 59$$

Al igual que hicimos para el caso de la raíz cuadrada del tiempo, despejamos la variable t_i de la expresión anterior:

$$t_i = \frac{c^2}{4 \cdot D \cdot \operatorname{inv\,erf}^2\left(\frac{C_s - C_{cr}}{C_s - C_0}\right)} \quad 3. 60$$

En esta expresión,

inv erf : es la inversa de la función error definida previamente

C_s : es la concentración superficial de cloruros

C_{cr} : es la concentración crítica de cloruros de valor conocido

C_0 : es la concentración inicial, que se corresponde con la concentración de cloruros que hay en el hormigón previa contaminación del mismo

A continuación, es necesario definir las funciones f y g tal y como hicimos en el caso anterior. Para ello, es imprescindible dejar claro qué variables serán consideradas como probabilísticas. Se presentan por tanto varias posibilidades, entre las cuales planteamos dos:

A) Sólo D y C_s son consideradas como variables aleatorias.

En este caso, las funciones f y g quedan definidas de la siguiente manera:

$$t_i = f(D, C_s) = \frac{c^2}{4 \cdot D \cdot \operatorname{inv\,erf}^2\left(\frac{C_s - C_{cr}}{C_s - C_0}\right)} \quad 3. 61$$

$$D = g(t_i, C_s) = \frac{c^2}{4 \cdot t_i \cdot \operatorname{inv\,erf}^2\left(\frac{C_s - C_{cr}}{C_s - C_0}\right)} \quad 3. 62$$

En la expresión 3. 62 tanto D como C_s podrían considerarse variables independientes. Se ha tomado C_s pero es indistinto, podría haberse tomado D .

La función densidad de probabilidad de la variable "fin de la vida útil" queda reducida a la siguiente expresión:

$$\varphi(t_i) = \int \varphi_D(g(t_i, C_s)) \cdot \varphi_{C_s}(C_s) \cdot \left| \frac{\partial g(t_i, C_s)}{\partial t_i} \right| dC_s \quad 3. 63$$

En esta expresión, φ_D y φ_{C_s} son las funciones de densidad de probabilidad (conocidas) de las variables D y C_s respectivamente.

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

B) D, C_s, C_{cr} y r son consideradas como variables aleatorias.

En este caso, las funciones f y g quedan definidas de la siguiente manera:

$$t_i = f(D, C_s, C_{cr}, r) = \frac{c^2}{4 \cdot D \cdot \text{inv erf}^2 \left(\frac{C_s - C_{cr}}{C_s - C_0} \right)} \quad 3.64$$

$$C_{cr} = g(t_i, C_s, D, r) = C_s + (C_0 - C_s) \cdot \text{erf} \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt_i}} \right) \quad 3.65$$

La función densidad de probabilidad de la variable "fin de la vida útil" sería por tanto:

$$\varphi(t_i) = \iiint \varphi_{C_{cr}}(g(t_i, C_s, D, r)) \cdot \varphi_{C_s}(C_s) \cdot \varphi_D(D) \cdot \varphi_r(r) \cdot \left| \frac{\partial g(t_i, C_s, D, r)}{\partial t_i} \right| dC_s \cdot dD \cdot dr \quad 3.66$$

En esta expresión, $\varphi_{C_{cr}}$, φ_{C_s} , φ_D y φ_r son las funciones de densidad de probabilidad (conocidas) de las variables C_{cr} , C_s , D y C_s respectivamente.

3.3.3. Modelo Aporte de Flujo Constante

EL modelo del flujo constante se plantea para casos en los que hay un aporte constante de masa de cloruros a la superficie de hormigón, $J(x, t)$, como puede ser el caso del aporte constante por salpicaduras en las paredes de un muelle. Según este modelo, la expresión que representa la concentración de cloruros a una profundidad x y en el instante t es la siguiente:

$$C(x, t) = C_0 + 2J \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \frac{Jx}{D} \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad 3.67$$

En esta expresión, $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$

De forma análoga a los casos anteriores, el final de la vida útil se da cuando $C(r, t) = C_{crítica}$. Cuando esto ocurre, la expresión anterior se convierte en la 3.68:

$$C_{cr} = C(r, t_i) = C_0 + 2J \sqrt{\frac{t_i}{\pi D}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt_i}\right) - \frac{Jr}{D} \cdot \text{erfc}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt_i}}\right) \quad 3.68$$

En este caso, no es sencillo despejar la variable t_i de la expresión anterior, pero podría obtenerse su valor numéricamente.

Para obtener la expresión densidad de probabilidad de t_i es necesario hacer una distinción según el número de variables aleatorias que se deseen tomar.

A) Sólo D y J son consideradas como variables aleatorias.

En este caso, las función g queda definidas de la siguiente manera:

$$J = g(t_i, D) = \frac{C_{cr} - C_0}{2 \cdot \sqrt{\frac{t_i}{\pi D}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt_i}\right) - \frac{r}{D} \text{erfc}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt_i}}\right)} \quad 3.69$$

La función densidad de probabilidad de la variable "fin de la vida útil" queda reducida a la siguiente expresión:

$$\varphi(t_i) = \int \varphi_J(g(t_i, D)) \cdot \varphi_D(D) \cdot \left| \frac{\partial g(t_i, D)}{\partial t_i} \right| dD \quad 3.70$$

En esta expresión, φ_J y φ_D son las funciones de densidad de probabilidad (conocidas) de las variables J y D respectivamente.

B) D, J, C_{cr} y r son consideradas como variables aleatorias.

En este caso, la función g queda definida de la siguiente manera:

$$C_{cr} = g(t_i, D, J, r) = C_0 + 2J \sqrt{\frac{t_i}{\pi D}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt_i}\right) - \frac{Jr}{D} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt_i}}\right) \quad 3.71$$

La función densidad de probabilidad de la variable "fin de la vida útil" sería por tanto:

$$\varphi(t_i) = \iiint \varphi_{C_{cr}}(g(t_i, D, J, r)) \cdot \varphi_D(D) \cdot \varphi_J(J) \cdot \varphi_r(r) \cdot \left| \frac{\partial g(t_i, D, J, r)}{\partial t_i} \right| dD \cdot dJ \cdot dr \quad 3.72$$

En esta expresión, $\varphi_{C_{cr}}$, φ_D , φ_J y φ_r son las funciones densidad de probabilidad (conocidas) de las variables C_{cr} , D , J y r respectivamente.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

4. Resultados y Discusión

4.1. Perfiles de concentración de cloruros. Determinación del Dns.

De la totalidad de testigos extraídos en la tercera campaña, 4 de ellos fueron empleados para la obtención del perfil de concentración de cloruros y su posterior ajuste a la solución habitual de la Segunda ley de Fick mediante la función error. De este ajuste, es posible obtener el valor del coeficiente de difusión y la concentración superficial. Para ello, es necesario previamente eliminar del ajuste los puntos previos al pico de concentración máxima.

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

A continuación se presentan los perfiles de concentración obtenidos para esta tercera campaña.

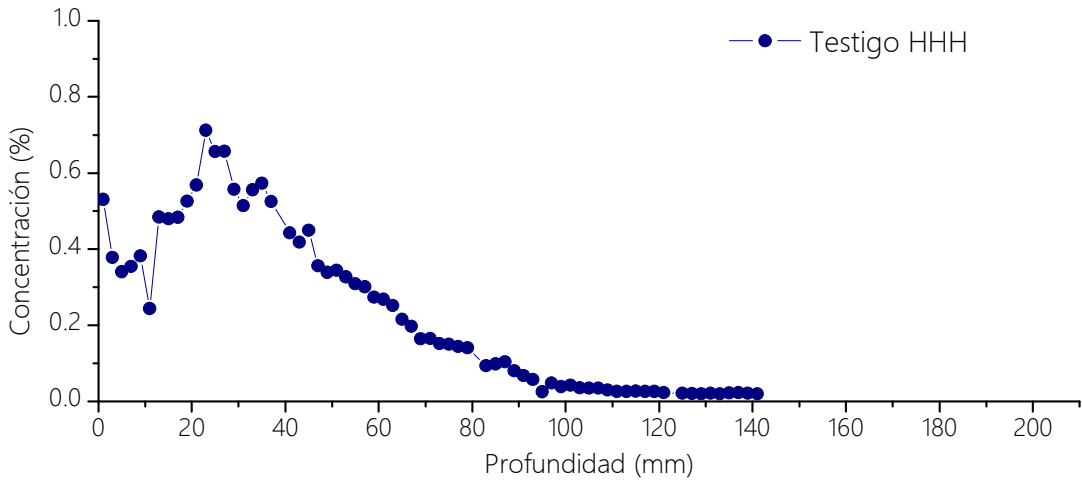


Figura 3. 20: Perfil de concentración de cloruros del testigo HHH de la tercera campaña (2014).

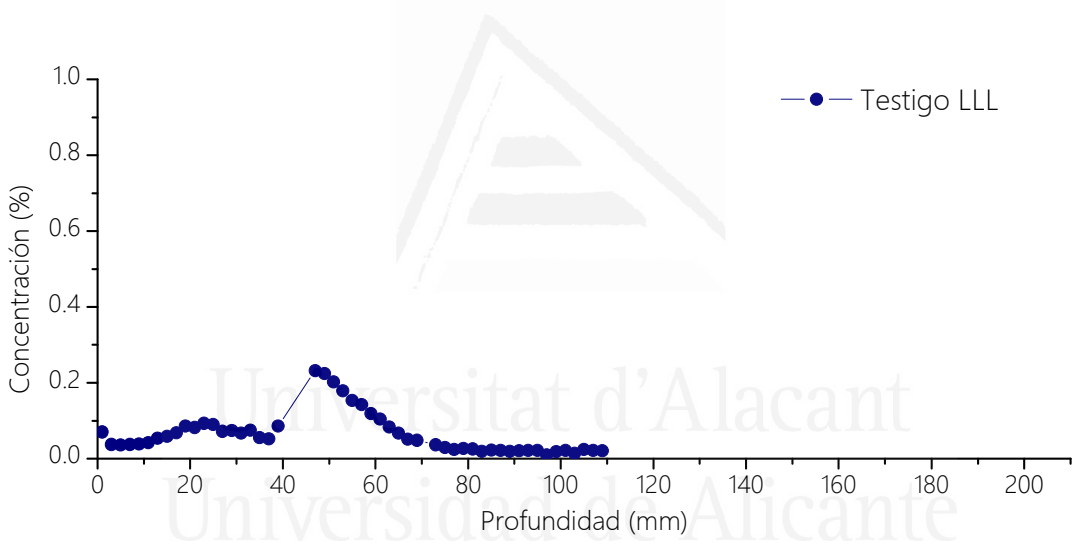


Figura 3. 21: Perfil de concentración de cloruros del testigo LLL de la tercera campaña (2014).

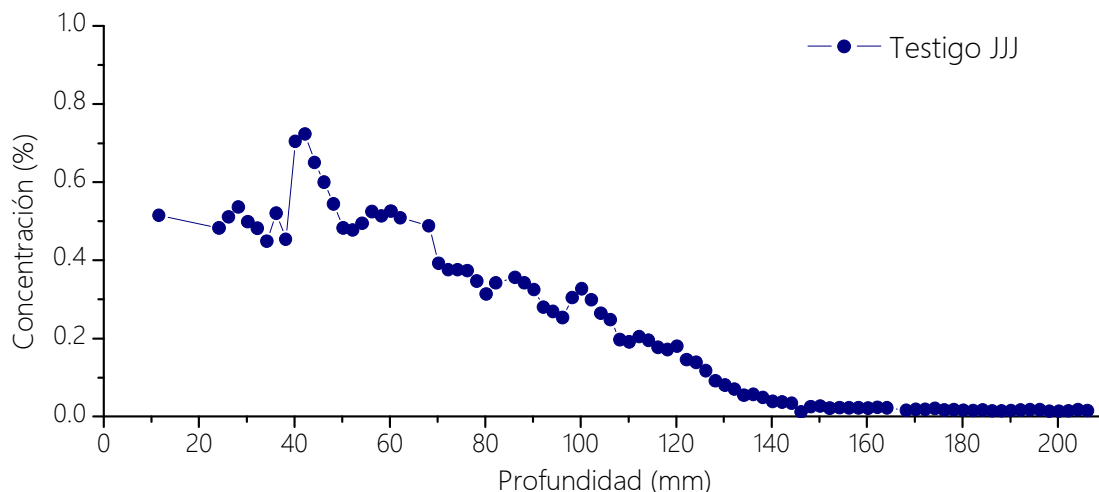


Figura 3. 22: Perfil de concentración de cloruros del testigo JJJ de la tercera campaña (2014).

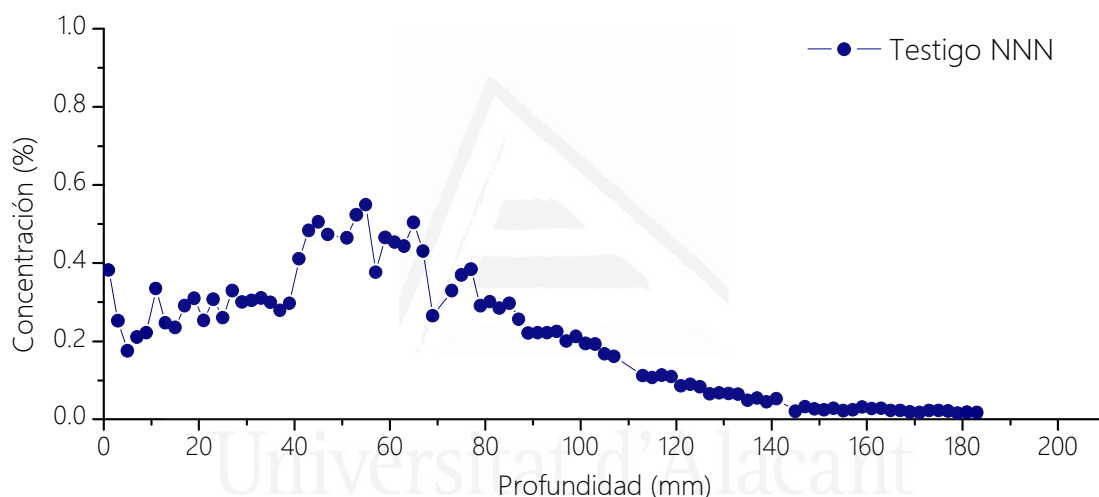


Figura 3. 23: Perfil de concentración de cloruros del testigo NNN de la tercera campaña (2014).

Todos los perfiles obtenidos presentan picos de concentración. Esto se debe a que la zona más externa del testigo, es decir, los 4-6 cm más próximos a la superficie, experimentan fenómenos de mojado y secado (zona de convección) que derivan finalmente en esta situación.

El testigo LLL, con orientación Nord-Oeste, es sin duda alguna el menos afectado por los cloruros. Este hecho se debe no sólo a su orientación sino fundamentalmente a su situación de resguardo ya que no se encuentra de cara al mar.

A partir de los perfiles de concentración, se han obtenido los valores de coeficiente de difusión y de la concentración superficial de cloruros. Los resultados quedan recogidos en la Tabla 3. 21. Esta tabla muestra como el testigo JJJ es el que mayor coeficiente de difusión presenta y el LLL el que menor.

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

Tabla 3. 21: Coeficientes de difusión y Concentración superficial de los testigos de la tercera campaña (30 años).

	Orientación	Dns (10^{-12} m ² /s)	Cs (%)
HHH	Sur-Este	1.2325	1.1005
LLL	Nord-Oeste	0.4395	2.3066
JJJ	Nord-Este	3.3621	1.0687
NNN	Horizontal	2.3254	1.2414

Teniendo en cuenta la edad de la estructura, y el tipo de cemento empleado, puede decirse que los valores de coeficiente de difusión y concentración superficial obtenidos están dentro de los rangos que se recogen en otros trabajos (Song et al. 2008) (Pang & Li 2016) para zonas de exposición aérea (testigo LLL) y zona de salpicaduras o carrera de mareas (testigos HHH, JJJ y NNN).

A continuación se presenta una comparativa de los perfiles de los testigos extraídos en los puntos H, J, L y N para las tres campañas realizadas. En el caso concreto del punto N/D con orientación horizontal, sólo se disponen de datos de la primera y tercera campaña (Figura 3. 27).

En los cuatro puntos se observa una evolución de los perfiles con el tiempo. El punto L, protegido del mar, presenta los menores valores de concentración de cloruros. A excepción del punto H, puede concluirse que la forma de los perfiles se mantiene constante con el tiempo, produciéndose simplemente un incremento en la cantidad de cloruros de la muestra. En el caso del punto H, se observa un incremento de la cantidad de cloruros entre la primera y segunda campaña pero una disminución del área bajo la curva del perfil entre la segunda y la tercera campaña. Este fenómeno se atribuye al punto de toma del testigo. Durante la primera y segunda campaña, existía acceso a la zona baja del paramento del cajón, y los testigos se tomaron a una altura sobre el nivel del mar de entre 1 y 1.5 m. Sin embargo, debido a las obras acontecidas en el puerto, durante la tercera campaña dicho acceso no existía y el testigo tuvo que extraerse en una zona más próxima a la parte superior del muelle. Es decir, el testigo de la tercera campaña se extrajo a una altura de 1 o 2 metros superior que para las dos primeras campañas. Teniendo en cuenta que el punto H es el más influido por el oleaje significativo de la zona, esta diferencia de altura puede suponer diferencias notables en el perfil de concentración tal y como otros autores han comentado (Pang & Li 2016).

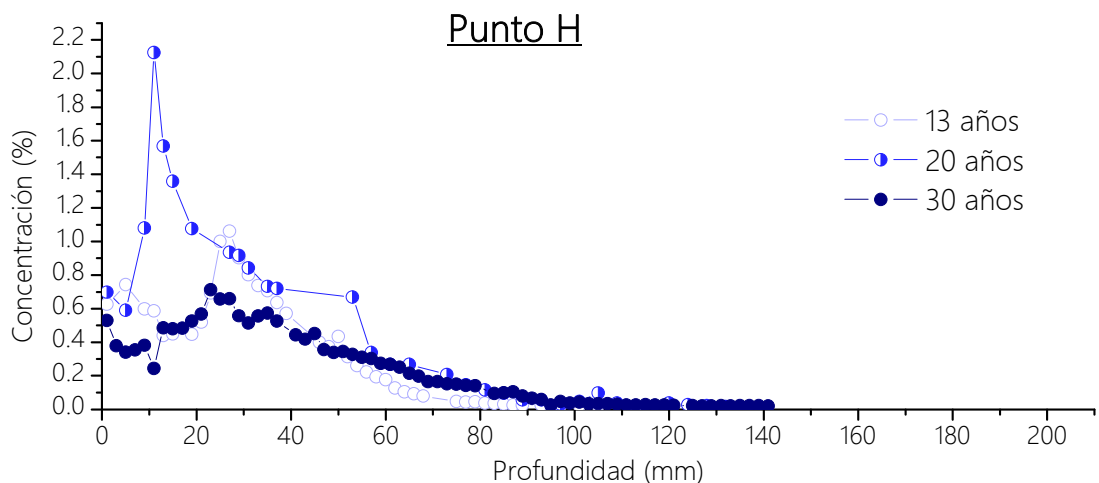


Figura 3. 24: Perfiles de concentración de cloruros de los testigos extraídos en el punto H.

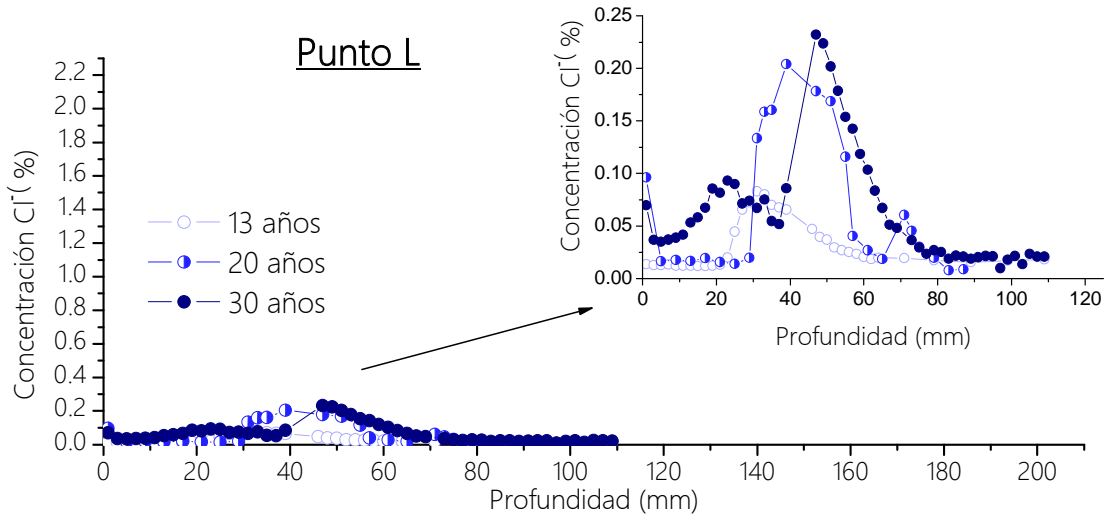


Figura 3. 25: Perfiles de concentración de cloruros de los testigos extraídos en el punto L



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

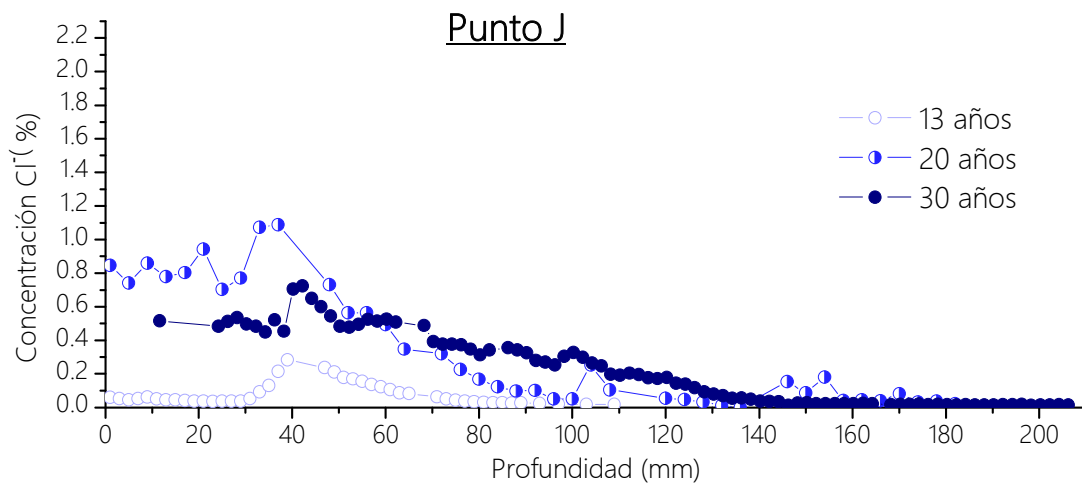


Figura 3. 26: Perfiles de concentración de cloruros de los testigos extraídos en el punto J

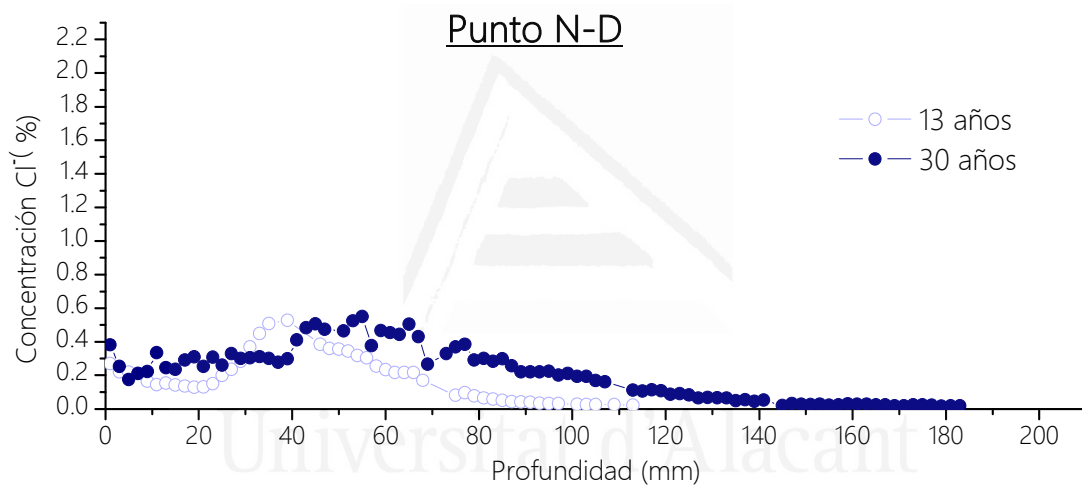


Figura 3. 27: Perfiles de concentración de cloruros de los testigos extraídos en el punto N-D.

4.1.1. Relación entre los parámetros de transporte y la orientación o los factores climáticos

La Tabla 3. 22 y Tabla 3. 23 recopila los datos de los parámetros de transporte de los cuatro puntos comparables entre las tres campañas realizadas. El fenómeno más destacable de estos datos es el hecho de que el coeficiente de difusión es prácticamente constante, excepto para el punto J (Figura 3. 28). Pack (Pack et al. 2010) afirma que la disminución de D con el tiempo es notable durante los primeros años de edad (en torno a 9 años), pero a largo plazo, cada vez es más imperceptible. En el caso de este trabajo, al llevarse a cabo la primera campaña ya a los 13 años, sería lógico que no se evidenciase una disminución muy notable.

En el punto J, el coeficiente de difusión aumenta. Cabe destacar, que este punto se extrajo de un paramento del muelle de longitud considerable (ver Figura 3. 10 derecha) y existe la posibilidad de que el punto de extracción del testigo en la tercera campaña, aún situándose a una altura sobre el nivel del mar

similar a la de las campañas anteriores, estuviese desplazado longitudinalmente. La no coincidencia del punto de extracción podría justificar este cambio en el coeficiente de difusión.

Tabla 3. 22: Valores de coeficientes de difusión obtenidos en las tres campañas.

Orientación		D _s (10 ⁻¹² m ² /s)		
		1 ^a Campaña (13 años)	2 ^a Campaña (20 años)	3 ^a Campaña (30 años)
Punto H	Sur-Este	1.288	1.181	1.2325
Punto L	Protegido (N-O)	0.868	0.753	0.440
Punto J	Nord-Este	1.482	1.483	3.362
Punto N-D	Horizontal	1.932	-	2.325

Tabla 3. 23: Valores de concentración superficial obtenidos en las tres campañas.

Orientación		C _s (%)		
		1 ^a Campaña (13 años)	2 ^a Campaña (20 años)	3 ^a Campaña (30 años)
Punto H	Sur-Este	2.4526	2.1456	1.1005
Punto L	Protegido (N-O)	0.3045	1.0428	2.3066
Punto J	Nord-Este	1.1349	2.6900	1.0687
Punto N-D	Horizontal	1.6186	-	1.2414

La representación gráfica de la evolución del coeficiente de difusión con el tiempo se muestra en la Figura 3. 28.

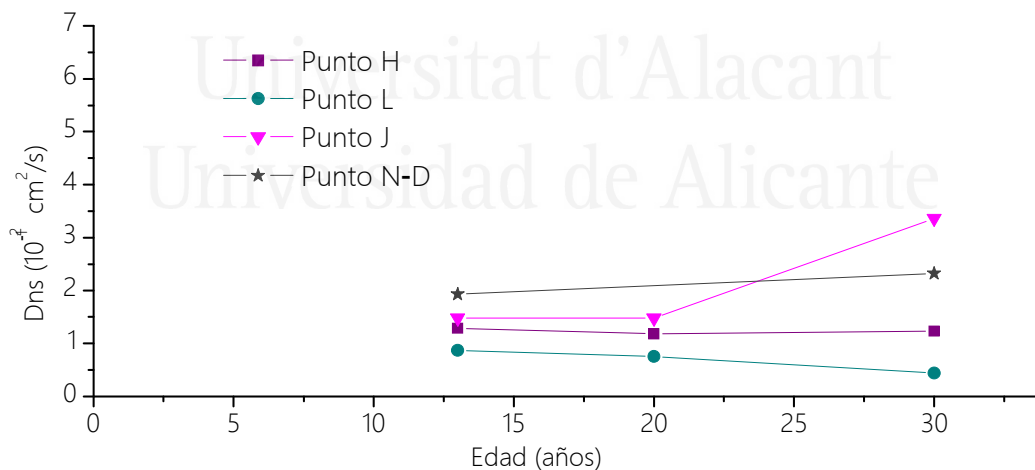


Figura 3. 28: Representación del Coeficiente de Difusión frente a la edad de la estructura.

Respecto a la relación entre la orientación y los valores de Coeficiente de Difusión, no parece existir una influencia demasiado clara. A esta misma conclusión llegó el Doctor Estanislao Viqueira, en su Tesis Doctoral, en la cual se recopilan los datos a 13 y 20 años. Por su parte, Sadehian y Ramezani pour (2013) hicieron un estudio sobre dos muelles ubicados en el Golfo Pérsico, de cinco años de edad, y concluyeron que el coeficiente de difusión aparente estaba más influido por las propiedades del hormigón y no tanto por su tipo de exposición (zona de salpicaduras, de carrera de mareas, etc.).

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

Dado que la cantidad total de cloruros que ha penetrado en el hormigón a lo largo del tiempo, es directamente proporcional al área encerrada bajo la curva del perfil de concentración, se ha representado este valor frente al tiempo (Figura 3. 29) con objeto de conocer si la orientación guarda alguna relación él. Teniendo en cuenta que la cantidad de cloruros que ha penetrado en la muestra, en el punto H, no puede ser inferior a la obtenida en campañas anteriores, podría decirse que los puntos de muestreo H y J son los que mayor cantidad de cloruros presentan. El punto H se vería afectado por el oleaje más significativo de la zona, provenientes del Sur-Este (Figura 3. 8). Por último, el punto J estaría influido por los vientos predominantes (Figura 3. 7) así como también por su proximidad a la superficie del mar.

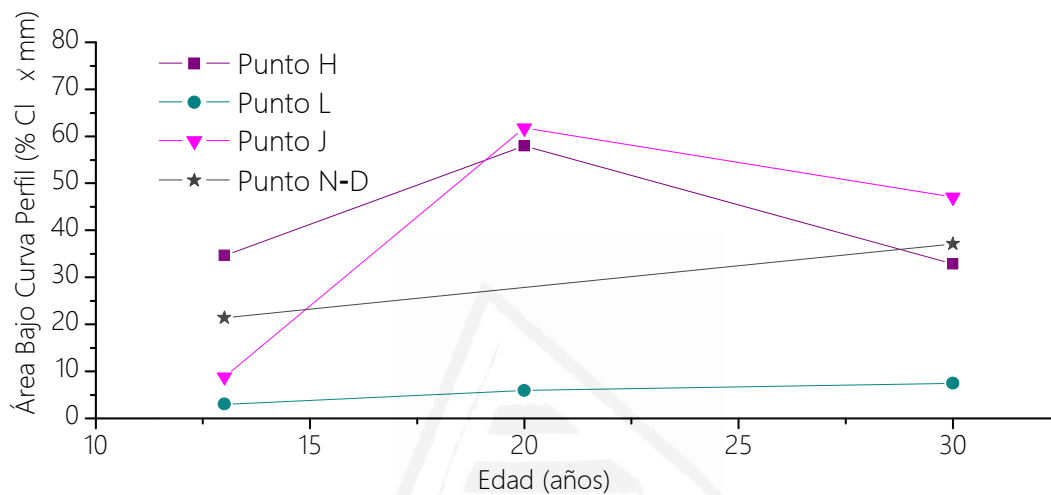


Figura 3. 29: Representación del Área encerrada bajo la curva del perfil de concentración frente a la edad de la estructura.

4.2. Predicción de la vida útil de la estructura mediante un modelo probabilístico.

Para llevar a cabo los cálculos de predicción de vida útil, se decidió hacer una distinción entre los puntos de la estructura que estaban protegidos de la acción del mar, de aquellos que estaban directamente expuestos a fenómenos de oleaje, salpicaduras, exposición a vientos predominantes, etc. Por tanto, se generaron dos grupos de testigos tal y como muestra la Tabla 3. 24.

Tabla 3. 24: Agrupación de testigos según su orientación para el cálculo de la vida en servicio de la estructura.

	Expuestos al mar	Protegidos del mar
1 ^a Campaña (13 años)	G	B
	H	C
	J	L
	P	M
2 ^a Campaña (20 años)	HH	BB
	JJ	CC
		LL
3 ^a Campaña (30 años)	HHH	LLL
	JJJ	
	8 testigos	8 testigos

Una vez establecida esta separación, se calcularon las funciones de probabilidad de vida útil según las expresiones determinísticas empleadas.

4.2.1. Elección de las Funciones de Probabilidad de cada variable

Se ha visto previamente, que cada modelo presenta una o varias variables consideradas como probabilísticas. Esto implica que dichas variables se representan a partir de una función de probabilidad conocida. La obtención de dicha función, que puede ser diferente en cada caso, podría hacerse a partir del ajuste de la representación de los datos experimentales valor-frecuencia. Sin embargo, en este caso particular, dado el pequeño tamaño de la muestra (inferior a 10), se ha optado por emplear funciones de probabilidad teóricas ampliamente conocidas.

La elección de la función teórica que mejor representa a la variable de la que se trate, se ha hecho a partir de la representación de los valores experimentales de dicha variable y su comparación con diferentes distribuciones de probabilidad. El parámetro α se ha empleado para marcar un criterio cuantitativo que permita seleccionar la función teórica más adecuada para cada variable.

$$\alpha = \int |\varphi_{teórico}(x) - \varphi_{experimental}(x)| dx \quad 3.73$$

Para la comparativa entre los valores experimentales y las funciones de probabilidad teóricas existentes, se ha hecho una selección de aquellas que se han considerado más apropiadas dadas sus características. Estas funciones son la función Normal, la Lognormal, la Beta y la Gamma. Sus principales características se muestran en la Tabla 3. 25. Los parámetros que caracterizan y definen estas cuatro distribuciones de densidad de probabilidad, se calculan a partir de los datos experimentales obtenidos. Por ejemplo, en el caso de la distribución normal, μ y σ se corresponden con la media y la desviación estándar de la variable considerada (D, k, Cs, etc.).

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

Tabla 3. 25: Distribuciones de probabilidad Normal Lognormal, Gamma y Beta..

	Función de Densidad de Probabilidad	Dominio	Parámetros
Normal	$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$	$-\infty < x < \infty$	$\mu \in \mathbb{R}, \sigma > 0$
Lognormal	$\varphi(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(x)-\mu}{\sigma}\right)^2}$	$0 \leq x < \infty$	$\mu \in \mathbb{R}, \sigma > 0$
Gamma	$\varphi(x) = \frac{x^{k-1}}{\Gamma(k)\lambda^k} e^{-\frac{x}{\lambda}}$ $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} u^{x-1} e^{-u} du$	$0 \leq x < \infty$	$\lambda, k > 0$
Beta	$\varphi(x) = \frac{\Gamma(a+b)}{\Gamma(a)\Gamma(b)L} \left(\frac{x}{L}\right)^{a-1} \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{b-1}$	$0 \leq x < L$	$a, b > 0$

Del análisis realizado se ha llegado a la conclusión que muestra la siguiente tabla:

Tabla 3. 26: Asignación de funciones de probabilidad a las variables de transporte de cloruros.

Modelo	Variable	Tipo de Exposición	Distribución Elegida
Raíz Cuadrada	k	expuesto	Beta
		protegido	Lognormal
Función Error	D	expuesto	Gamma
		protegido	Lognormal
	Cs	expuesto	Beta
		protegido	Gamma
Flujo Constante	D	expuesto	Lognormal
		protegido	Lognormal
	J	expuesto	Beta
		protegido	Beta

En el caso del recubrimiento, r , y de la concentración superficial, C_{cr} , se han contemplado dos posibilidades:

A.- Considerarlos como valores determinísticos. En cuyo caso, se ha tomado $r = 7cm$ y $C_{cr} = 0.05\%$.

B.- Considerarlos como variables aleatorias con distribuciones normales con los siguientes valores de media y desviación:

Tabla 3. 27: Valores media y desviación para las distribuciones de r y C_{cr} .

	Distribución	μ	σ
r	Normal	7	0.5
C_{cr}	Lognormal	-3.699	0.3853

4.2.2. Cálculo de la Función de Probabilidad

Conocidas pues las distribuciones de densidad de probabilidad que mejor representan a las variables en cada uno de los tres casos, lo que se ha hecho es aplicar el modelo, es decir, resolver la integral que devuelve el valor de t_i . A continuación se presenta el resultado de la resolución de dicha integral, esto es, la función de probabilidad de la variable «vida útil» para cada caso estudiado.

Para el caso del modelo de la raíz cuadrada del tiempo, la función de probabilidad de vida útil se muestra en la Figura 3. 30. En color azul se muestra la función de probabilidad para el grupo de testigos expuestos a la acción del mar y en naranja para el grupo de testigos protegidos del mar. En cada caso, se presenta el resultado para el caso de considerar una única variable aleatoria (línea lisa) y el resultado para el caso de que se consideren dos variables aleatorias (línea con círculos).

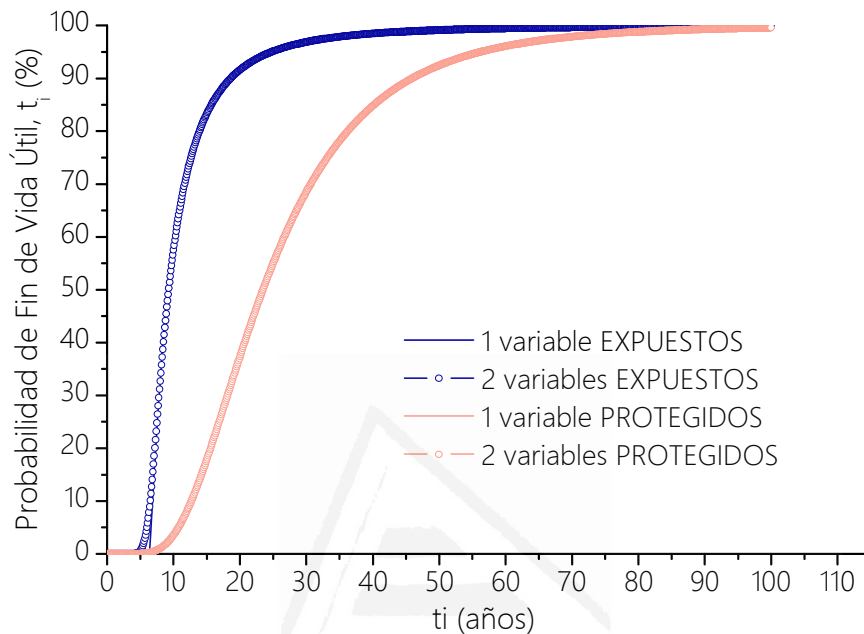


Figura 3. 30: Función de probabilidad de Vida útil para el modelo raíz cuadrada.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

Para el caso de la solución habitual de la Segunda Ley de Fick (función error), la función de probabilidad de vida útil se muestra en la Figura 3. 31. De nuevo se aprecian cuatro soluciones, dos para el grupo de testigos protegidos del mar y otras dos para el grupo de testigos expuestos.

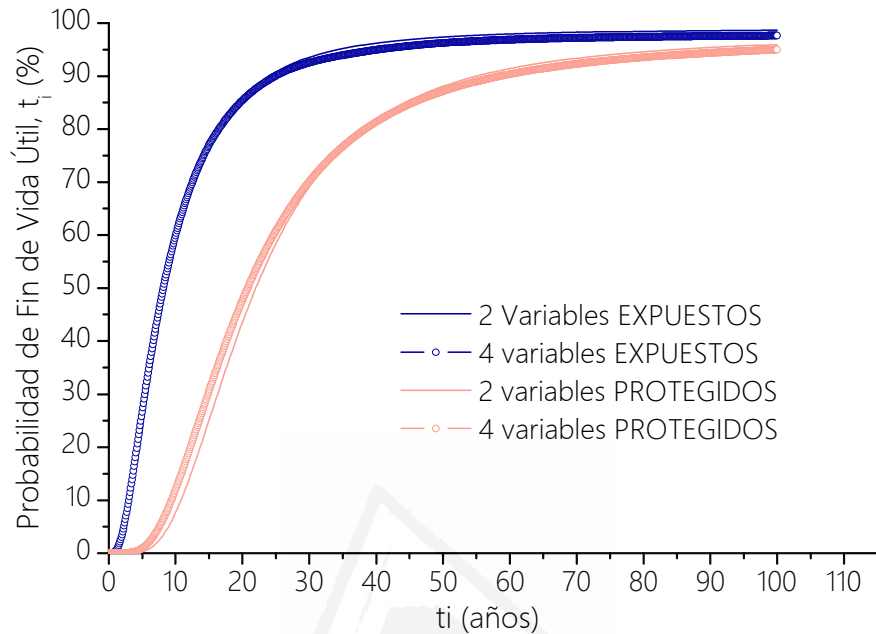


Figura 3. 31: Función de probabilidad de Vida útil para el modelo función error.

Finalmente, en el caso del modelo de flujo constante, la función de probabilidad de vida útil se muestra en la Figura 3. 32. En este caso, no fue posible obtener las cuatro soluciones buscadas. En el caso concreto de los testigos en zonas expuestas al mar y considerando 4 variables como aleatorias, no fue viable la resolución de la integral para el grupo de testigos expuestos.

Universidad de Alicante

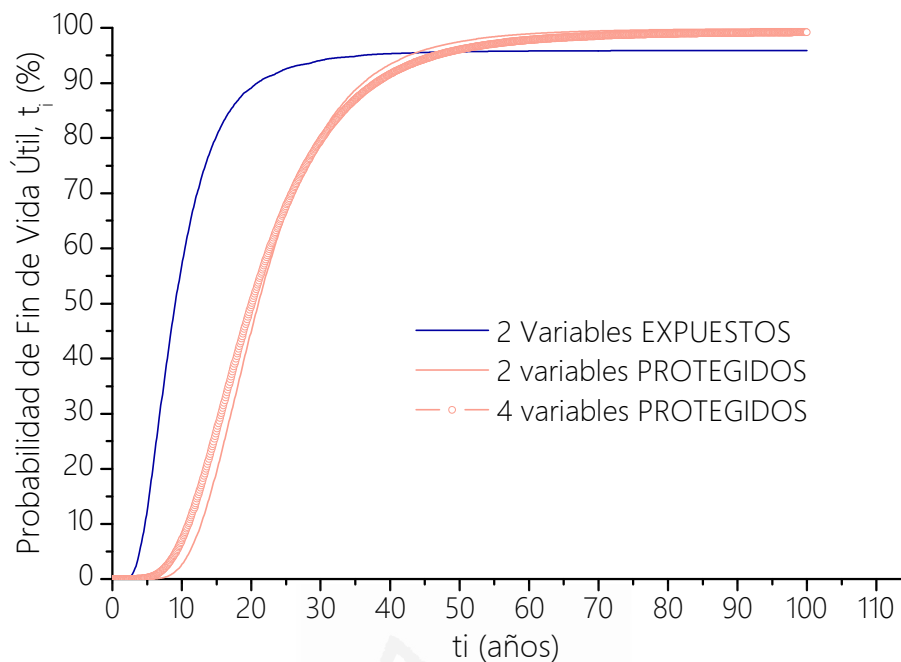


Figura 3. 32: Función de probabilidad de Vida útil para el modelo de flujo constante.

De la observación de los resultados se concluye que está perfectamente justificado la separación en dos grupos de los testigos según su orientación puesto que las funciones de probabilidad en los tres casos, muestran diferencias según la orientación de los testigos. Por otro lado, tampoco se aprecian diferencias muy significativas entre tomar r , y C_{cr} como variables aleatorias o no. Si se preestablece un valor de probabilidad de fallo no superior a 0.1 ($P_0 = 10\%$), tal y como han recomendado otros trabajos (Bertolini 2011)(International Federation for Structural Concrete (fib) 2010) se obtienen los valores de final de vida útil mostrados en la Tabla 3. 28. Para el grupo de testigos expuestos, su valor oscila entre 3 y 7 años, mientras que para los testigos correspondientes a zonas protegidas del mar, los tiempos de final de la vida útil oscilan entre 9 y 13 años.

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

Tabla 3. 28: Valores de probabilidad de alcanzar la vida útil para un valor establecido de $P_0 = 10\%$.

	Orientación	N ^a Variables Aleatorias	$t_i(P_0 = 10\%)$ (años)
Raíz Cuadrada	Expuestos	1	6.85
		2	6.50
	Protegidos	1	13.13
		2	12.7
Función Error	Expuestos	2	3.32
		4	3.01
	Protegidos	2	10.82
		4	9.41
Flujo Constante	Expuestos	2	4.70
		4	-
	Protegidos	2	12.79
		4	10.97



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

5. Conclusiones Capítulo 3

La realización de la tercera campaña de toma de muestras en el muelle 17 del Puerto de Alicante y el posterior análisis de sus resultados lleva a las siguientes conclusiones.

- El análisis de los resultados de Coeficiente de Difusión de la Tercera campaña de toma de muestras y su comparativa con las campañas anteriores muestra:
 - En primer lugar, que en 2 de los testigos apenas hay variación en el tiempo probablemente debido a que las variaciones más considerables enunciadas por otros autores se producen en los primeros años de edad.
 - En segundo lugar, no existe una relación clara entre el valor del Coeficiente de Difusión y la dirección de los vientos predominantes de la zona (Nord-Este) o con el oleaje más significativo (Sur-Este).
- El análisis del área encerrada bajo la curva del perfil de concentración, muestran que la orientación y el régimen de vientos de la zona tienen influencia sobre la cantidad de cloruros que han penetrado en el hormigón a lo largo del tiempo:

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

- Finalmente, el tratamiento de los valores experimentales de las tres campañas para la estimación semiprobabilística de la vida útil de la estructura a partir del modelo del Doctor de Vera muestra que:
 - Existe una diferencia a tener en cuenta entre la función de vida útil de los testigos protegidos respecto a los expuestos.
 - Asignando un valor de probabilidad máxima de fallo de $P_0 = 10\%$, se han obtenido valores de vida útil para los testigos expuestos al agua de mar de entre 5 y 7 años, y para los testigos protegidos del mar, entre 9 y 13 años.
 - En el caso de la función de Flujo Constante, no ha sido posible la resolución de la integral que permite obtener el valor de t_i en el caso de considerar los testigos expuestos al mar y asumiendo que las cuatro variables D , J , r y C_{cr} son aleatorias.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

6. Bibliografía Capítulo 3

- ACI Committee 365, 2000. Service Life Prediction — State-of the Art Report. , p.44.
- Alghamdi, S.A. & Ahmad, S., 2014. Service life prediction of RC structures based on correlation between electrochemical and gravimetric reinforcement corrosion rates. *Cement and Concrete Composites*, 47, pp.64-68.
- Andrade, C. et al., 2000. Methodology based on the electrical resistivity for the calculation of reinforcement service life. En *Supplementary papers of the Proceedings of the Fifth International CANMET/ACI Conference on Durability of Concrete*. Barcelona (España), pp. 899-915.
- Andrade, C., 1994. Métodos modernos de cálculo de la vida útil del proyecto de estructuras de hormigón armado. *Hormigón*, 14, pp.40-47.
- Anón, 1997. ASTM C 1202-97: Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration.
- Anón, 2015. Autoridad Portuaria de Alicante. Available at: <http://www.puertoalicante.com/el-puerto/caracteristicas-tecnicas/plano-del-puerto/>.

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

- Anón, 2003. *Eurocódigo 0. Bases de cálculo de estructuras*,
- Anón, 1995. NT BUILD 443 Concrete , Hardened : Accelerated Chloride Penetration.
- Anón, 1999. NT BUILD 492. Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments. , pp.1-8.
- Anón, 1984. UNE 83304:1984. Ensayos de hormigón. Rotura por compresión.
- Baroghel-Bouny, V., 2002. Which toolkit for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete? Part II: Development of a performance approach based on durability indicators and monitoring parameters. En *Proceeding of the 3rd RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete*. Madrid (España), pp. 137-163.
- Bertolini, L., 2011. The new boundaries of structural concrete. En *Performance-based Service Life Design of Reinforced Concrete Structures exposed to Chloride Environments*. Ancona (Italy).
- Boddy, A. et al., 1999. Overview and sensitivity study of a multimechanistic chloride transport model. *Cement and Concrete Research*, 29(6), pp.827-837.
- Castellote, M., Andrade, C. & Alonso, C., 2011. Measurements of the steady and non-steadystate chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber. Comparison with natural diffusion tests. *Cement and Concrete Research*, 31(10), pp.1411-1420.
- Chinchón, S. et al., 2004. Cement paste colouring in concretes. *Cement and Concrete Research*, 34(11), pp.1987-1991.
- Climont, M.A. et al., 1999. Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar, and concrete by potentiometric titration without filtration steps. *Cement and Concrete Research*, 29(6), pp.893-898.
- Climont, M.A. et al., 2004. Generalization of the possibility of eliminating the filtration step in the determination of acid-soluble chloride content in cement and concrete by potentiometric titration. *Cement and Concrete Research*, 34(12), pp.2291-2295.
- Comité Europeo de Normalización, 2009. UNE 83987:2009. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de los coeficientes de difusión de los iones cloruro en el hormigón endurecido. Método multirrégimen.
- Comité Europeo de Normalización, 2001. UNE-EN 12390-7:2001. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 7: Densidad del hormigón endurecido. En pp. 1-8.
- Costa, A. & Appleton, J., 1999a. Chloride penetration into concrete in marine environment - Part I: Main parameters affecting chloride penetration. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 32(218), pp.252-259.
- Costa, A. & Appleton, J., 1999b. Chloride penetration into concrete in marine environment - Part II: Prediction of long term chloride penetration. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 32(219), pp.354-359.
- Da Costa, A. et al., 2013. Modelling of chloride penetration into non-saturated concrete: Case study application for real marine offshore structures. *Construction and Building Materials*, 43, pp.217-224.
- Crank, J., 1975. *The Mathematics of Diffusion*,
- DuraCrete, 2000. *Gneral Guidelines for Durability Design and Redesign*,

- Farahani, A., Taghaddos, H. & Shekarchi, M., 2015. Prediction of long-term chloride diffusion in silica fume concrete in a marine environment. *Cement and Concrete Composites*, 59, pp.10-17.
- IM & AEMET, 2011. *Atlas Climático Ibérico - Iberian Climate Atlas* A. E. de M. M. de M. A. y M. R. y Marino., ed.,
- International Federation for Structural Concrete (fib), 2010. *Model Code for Service Life Design (MC-SLD)*,
- K.Y., A., Ahn, J.H. & Ryou, J.S., 2009. The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of Steel in concrete structures. *Construction and Building Materials*, 23(1), pp.239-245.
- Lee, J.S. & Moon, H.Y., 2006. Salinity distribution of seashore concrete structures in Korea. *Building and Environment*, 41(10), pp.1447-1453.
- Leslie, J.R. & Cheesman, W.J., 1949. An ultrasonic Method of Studying deterioration and cracking of concrete structures. *ACI Journal Proceedings*, 46, pp.17-36.
- Marchand, J. & Samson, E., 2009. Predicting the service-life of concrete structures – Limitations of simplified models. *Cement and Concrete Composites*, 31(8), pp.515-521.
- Meira, G.R. et al., 2006. Measurements and modelling of marine salt transportation and deposition in a tropical region in Brazil. *Atmospheric Environment*, 40(29), pp.5596-5607.
- Ministerio de Fomento de España, 2010. *EHE-08 instrucción de Hormigón Estructural* 4^o EDICIÓN. Centro de Publicaciones Secretaría General Técnica Ministerio de Fomento, ed.,
- Morcillo, M. et al., 2000. Salinity in marine atmospheric corrosion: Its dependence on the wind regime existing in the site. *Corrosion Science*, 42(1), pp.91-104.
- Nokken, M. et al., 2006. Time dependent diffusion in concrete-three laboratory studies. *Cement and Concrete Research*, 36, pp.200-207.
- Pack, S.-W. et al., 2010. Prediction of time dependent chloride transport in concrete structures exposed to a marine environment. *Cement and Concrete Research*, 40(2), pp.302-312.
- Pang, L. & Li, Q., 2016. Service life prediction of RC structures in marine environment using long term chloride ingress data: Comparison between exposure trials and real structure surveys. *Construction and Building Materials*, 113, pp.979-987.
- Petcherdchoo, A., 2013. Time dependent models of apparent diffusion coefficient and surface chloride for chloride transport in fly ash concrete. *Construction and Building Materials*, 38, pp.497-507.
- Saetta, A. V., Scotta, R. V. & Vitaliani, R. V., 1993. Analysis of Chloride Diffusion into Partially Saturated Concrete. *ACI Materials Journal*, 50(5), pp.441-451.
- Safehian, M. & Ramezaniapour, A.A., 2013. Assessment of service life models for determination of chloride penetration into silica fume concrete in the severe marine environmental condition. *Construction and Building Materials*, 48, pp.287-294.
- Song, H.W., Lee, C.H. & Ann, K.Y., 2008. Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments. *Cement and Concrete Composites*, 30(2), pp.113-121.
- Stanish, K. & Thomas, M., 2003. The use of bulk diffusion tests to establish time-dependent concrete chloride diffusion coefficients. *Cement and Concrete Research*, 33(1), pp.55-62.
- Tang, L. & Gulikers, J., 2007. On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion

Seguimiento Dns en Estructura Portuaria

- coefficient in concrete. *Cement and Concrete Research*, 37(4), pp.589-595.
- Thomas, M.D.A. & Bamforth, P.B., 1999. Modelling chloride diffusion in concrete. *Cement and Concrete Research*, 29(4), pp.487-495.
- Uji, K., Matsuoka, Y. & Maruya, T., 1990. Formulation of an equation for surface chloride content of concrete due to permeation of chloride. En C. L. Page, K. W. J. Treadaway, & P. B. Bamforth, eds. *Proc., 3rd Int. Symp. on Corrosion of Reinforcement in Concrete*. Warwickshire, U.K: Society for the Chemical Industry.
- Vennesland, Ø., Climent, M.A. & Andrade, C., 2013. Recommendation of RILEM TC 178-TMC: Testing and modelling chloride penetration in concrete*. *Materials and Structures*, 46(3), pp.337-344.
- de Vera, G. et al., 2014. Chloride Penetration Prediction in Concrete through an Empirical Model Based on Constant Flux Diffusion. *Journal of Materials in Civil Engineering*, p.04014231.
- Viqueira Pérez, E., 2009. *Tesis Doctoral: Contaminación por cloruros del hormigón debida a la interacción con los productos de combustión del PVC y a la exposición a una atmósfera marina*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES GENERALES

Se exponen a continuación las conclusiones generales de la presente tesis doctoral:

Del estudio de la microestructura y propiedades de transporte de morteros con cemento tipo EN 197-1 CEM II/B-V 32.5 R (25%) y EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N (45%) se extraen las siguientes conclusiones:

- El empleo de cenizas volantes produce un refinamiento de la microestructura. Dicho refinamiento es más acusado en el cemento tipo IV, con mayor proporción de adición. El aumento de la capacidad C_1 , indica que dicho refinamiento se produce por la formación de nuevos sólidos.
- La cantidad de mercurio retenido en las muestras de PIM indica que la tortuosidad de los poros es mayor para el cemento con 45% de cenizas volantes. El aumento de la capacidad C_2 , está en concordancia con este hecho.
- A edades iniciales los Dns de las probetas con cemento tipo IV son mayores que las de las probetas con cemento tipo II. Sin embargo, a los 75 días estos valores se igualan.
- Este hecho, unido al del refinamiento de la microestructura hace pensar que en esta clase de cementos comerciales las reacciones puzolánicas comienzan a ser notables a partir de los 45-75 días.
- Es posible obtener el valor del time lag necesario para el cálculo del Dns del ensayo de migración forzada a partir del parámetro R_1 obtenido mediante espectroscopia de impedancia.

Del estudio de la penetración de cloruros en probetas armadas elaboradas con mortero de cemento CEM IV/B (V) 32.5 N y cemento EN 197-1 CEM I 42.5 R parcialmente sumergidas en disolución de NaCl al 3% y curadas durante 3 meses se concluye que:

- La caída drástica del potencial de corrosión es un indicativo de la llegada de cloruros a las barras. Esta llegada de cloruros al acero se produce a edades más tempranas para el cemento con cenizas volantes mediante el mecanismo de capilaridad.
- El análisis del avance del frente de penetración en la zona de la probeta sumergida y donde por tanto predomina la difusión, es más lento para las probetas con cemento con adiciones. Esto corrobora el beneficio del uso de estas adiciones respecto a la difusión de cloruros cuando se proporcionan unas condiciones de curado adecuadas.
- Los resultados de este bloque ponen de manifiesto que en estructuras en contacto con agua de mar pero que presentan partes no sumergidas, es necesario de tener presente el mecanismo de capilaridad.

El estudio de corrosión de probetas armadas con hormigón con cemento EN 197-1 CEM I 42.5 R y con cemento EN 197-1 CEM IV/B (V) 32.5 N curadas durante 7 días se concluye lo siguiente:

- Los valores de Intensidad de corrosión de las probetas elaboradas con cemento tipo IV son similares o ligeramente menores que los de las probetas de cemento tipo I incluso a edades tempranas.

A partir de los ensayos llevados a cabo con ultrasonidos, se concluye que:

- El estudio de los fenómenos de segundo orden generados en las medidas de ultrasonidos, es decir, la evolución de los armónicos parciales, permite detectar la presencia de fisuras por compresión del hormigón.

Conclusiones Generales

- El análisis de la evolución de los armónicos de segundo orden permite detectar la presencia de microfisuras por corrosión en condiciones de corrosión acelerada por campo eléctrico en una probeta de mortero.
- Las variación de las relaciones $A_2/(A_1)^2$ y $A_3/(A_1)^3$ funcionan correctamente como indicadores de la correlación entre la aparición de microfisuras y la variación de los fenómenos de segundo orden de la señal ultrasónica de respuesta.
- El voltaje de la señal emitida influye directamente en la respuesta registrada. Intensidades de salida entre 120 Vpp y 400 Vpp ofrecen respuestas adecuadas en los materiales aquí empleados: hormigón en masa (fisuras por compresión) y mortero armado (rotura por corrosión).
- La relación $A_3/(A_1)^3$ parece mostrar mayor sensibilidad al daño que la $A_2/(A_1)^2$.

A partir del estudio in situ del muelle 17 del Puerto de Alicante se concluye que:

- El análisis de los resultados de Coeficiente de Difusión de la Tercera campaña de toma de muestras y su comparativa con las campañas anteriores muestra:
 - En primer lugar, que en 2 de los testigos apenas hay variación en el tiempo probablemente debido a que las variaciones más considerables enunciadas por otros autores se producen en los primeros años de edad.
 - En segundo lugar, no existe una relación clara entre el valor del Coeficiente de Difusión y la dirección de los vientos predominantes de la zona (Nord-Este) o con el oleaje más significativo (Sur-Este).
- El análisis del área encerrada bajo la curva del perfil de concentración, muestran que la orientación y el régimen de vientos de la zona tienen influencia sobre la cantidad de cloruros que han penetrado en el hormigón a lo largo del tiempo:
- Finalmente, el tratamiento de los valores experimentales de las tres campañas para la estimación semiprobabilística de la vida útil de la estructura a partir del modelo del Doctor de Vera muestra que:
 - Existe una diferencia a tener en cuenta entre la función de vida útil de los testigos protegidos respecto a los expuestos.
 - Asignando un valor de probabilidad máxima de fallo de $P_0 = 10\%$, se han obtenido valores de vida útil para los testigos expuestos al agua de mar de entre 5 y 7 años, y para los testigos protegidos del mar, entre 9 y 13 años.
 - En el caso de la función de Flujo Constante, no ha sido posible la resolución de la integral que permite obtener el valor de t_i en el caso de considerar los testigos expuestos al mar y asumiendo que las cuatro variables D , J , r y C_{cr} son aleatorias.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante