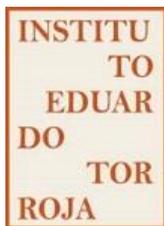


IMPLEMENTACIÓN DE METODOLOGÍAS DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN PARA EXTENDER LA VIDA ÚTIL DE ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

TESIS DOCTORAL



**Instituto de Ciencias de la Construcción
Eduardo Torroja
Consejo Superior de Investigaciones
Científicas**

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros
de Caminos, Canales y Puertos
Universidad de Granada**

Programa de doctorado
Ingeniería Civil y Arquitectura

Directores de tesis

María Cruz Alonso Alonso

Enrique Hernández Montes

Doctorando

Francisco Javier Luna Molina

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales

Autor: Francisco Javier Luna Molina

ISBN: 978-84-9163-444-7

URI: <http://hdl.handle.net/10481/48117>

A mis padres

ÍNDICE

LISTADO DE FIGURAS	3
LISTADO DE TABLAS	11
AGRADECIMIENTOS	13
RESUMEN/ABSTRACT	15
1. INTRODUCCIÓN.....	31
1.1. EL HORMIGÓN ARMADO	31
1.1.1. El hormigón	31
1.1.2. El hormigón armado	34
1.2. DURABILIDAD DEL HORMIGÓN ARMADO	40
1.2.1. Corrosión de armaduras	40
1.2.2. Vida útil de las estructuras de hormigón armado.....	48
1.3. MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE LAS ARMADURAS PARA LA EXTENSIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO ...	65
1.3.1. Definición. Tipos	65
1.3.2. Las armaduras galvanizadas	66
1.3.3. Las armaduras de acero inoxidable.....	73
2. OBJETIVOS.....	81
3. METODOLOGÍA	85
3.1. MATERIALES	86
3.1.1. Armaduras de acero al carbono convencionales.....	86
3.1.2. Armaduras de acero galvanizado	86
3.1.2.1. Caracterización del espesor del recubrimiento galvanizado	86
3.1.3. Armaduras de acero inoxidable	89
3.1.4. Ensayos de caracterización mecánica de las armaduras	89
3.1.5. Observación de la superficie de las armaduras.....	90
3.1.6. Cemento Portland	90
3.1.7. Cemento ternario a base de cemento Portland, escorias y filler calizo.....	91
3.1.8. Morteros.....	91
3.1.9. Hormigones.....	91
3.1.10. Ensayos de caracterización de morteros y hormigones.....	92
3.1.10.1. Ensayos de resistencia mecánica	92
3.1.10.2. Ensayo de porosimetría	93
3.2. ENSAYOS	97
3.2.1. Ensayos para la evaluación del comportamiento estructural	97
3.2.1.1. Estudio de la geometría superficial de las armaduras	97
3.2.1.2. Ensayo de adherencia de las armaduras con el hormigón	99
3.2.2. Ensayos de durabilidad	100
3.2.2.1. Ensayos de penetración y transporte de cloruros a través del hormigón 100	
3.2.2.2. Ensayos de corrosión de armaduras	106

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	113
4.1.	ADHERENCIA DE LAS ARMADURAS DE ACERO AL CARBONO Y ACERO GALVANIZADO.....	113
4.1.1.	Validación de la capacidad adherente de las armaduras galvanizadas atendiendo a su geometría superficial	113
4.1.2.	Comparación de la tensión de adherencia de las armaduras de acero galvanizado frente a las de acero al carbono	114
4.2.	TRANSPORTE DE CLORUROS EN LOS HORMIGONES OPC Y SL.....	119
4.2.1.	Resultados de los ensayos de penetración natural de cloruros	119
4.2.2.	Resultados de transporte de cloruros por migración.....	130
4.3.	EFFECTO DE LA PENETRACIÓN NATURAL DE CLORUROS EN LA RESISTENCIA ELÉCTRICA DEL HORMIGÓN.....	132
4.4.	ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD DE PROTECCIÓN DE LA ARMADURA GALVANIZADA FRENTE A LA CORROSIÓN POR CLORUROS	134
4.4.1.	Pasivación.....	134
4.4.2.	Análisis de la interacción armadura galvanizada/hormigón durante la penetración natural de cloruros y su acumulación progresiva en la interfase	136
4.4.3.	Análisis de la interacción armadura galvanizada/hormigón para cantidades crecientes de cloruros adicionados	148
4.5.	ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN POR CLORUROS DE LAS ARMADURAS DE ACERO INOXIDABLE.....	162
4.5.1.	Influencia del tipo de acero inoxidable en la pasivación de las armaduras en el hormigón.....	162
4.5.2.	Análisis de la capacidad de protección frente a la corrosión de las armaduras de acero inoxidable.....	164
4.6.	EXTENSIÓN DE LA VIDA ÚTIL EN RELACIÓN AL MÉTODO DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN EMPLEADO.....	182
4.6.1.	Vida útil de una estructura de hormigón con armadura de acero al carbono	183
4.6.2.	Vida útil de una estructura de hormigón armada con acero inoxidable.....	191
4.6.3.	Vida útil de una estructura de hormigón armada con acero galvanizado	194
4.6.4.	Análisis comparativo de los resultados de vida útil.....	203
4.7.	IDONEIDAD DEL MÉTODO DE PROTECCIÓN EN FUNCIÓN DEL TIPO DE ESTRUCTURA Y DEL AMBIENTE DE EXPOSICIÓN.....	205
4.8.	EFFECTO DEL MÉTODO DE PROTECCIÓN EN EL COSTE DEL CICLO DE VIDA	215
5.	CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	219
	REFERENCIAS.....	231
	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA Y DIFUSIÓN DE RESULTADOS	249

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Empleo de diversos tipos de cementos (%) (extraída de [7] y traducida al español)	33
Figura 2. La casa del vigía, Huelva (fotografía de Francisco José Rufino Rivero).....	34
Figura 3. Tensiones que contribuyen a la tensión de adherencia en una barra corrugada (extraída de [18] y traducida al español)	35
Figura 4. Gráfica típica tensión de adherencia-deslizamiento (elaboración propia)	37
Figura 5. Ilustración esquemática de algunas características de la interfase acero-hormigón (extraída de [53] y traducida al español)	39
Figura 6. Tipología de la corrosión de la armadura en el hormigón armado (extraída de [58])	40
Figura 7. Esquema de medición del potencial de corrosión, E_{corr} , sobre la superficie del hormigón (extraída de [62]).....	41
Figura 8. Esquema de disposición de electrodos y conexiones para la realización de la medida de R_p (extraída de [68])	43
Figura 9. Armadura en un estado avanzado de corrosión por ataques locales.....	45
Figura 10. Pila de un puente dañada por corrosión de las armaduras (extraída de [72]).....	46
Figura 11. Consecuencias de la corrosión de las armaduras en el comportamiento estructural (extraído de [73])	46
Figura 12. Deterioro de una estructura con el tiempo (extraída de [73]).....	47
Figura 13. Modelo de Tuutti para la predicción de la vida útil (extraída de [79] y traducida al español).....	48
Figura 14. Daño producido por corrosión en una estructura de hormigón armado (extraída de [80] y traducida al español).....	49
Figura 15. Esquema de vida útil propuesto por Angst et al. (extraída de [53] y traducida al español).....	50
Figura 16. Balance de masa en una dimensión.....	52
Figura 17. Esquema de probeta destinada a la determinación del perfil de cloruros y piscina sellada a la superficie de la probeta (extraída de [90] y traducida al español)	55
Figura 18. Esquema del método de ensayo de transporte acelerado de cloruros (extraído de [88])	56
Figura 19. Dependencia del coeficiente de difusión de iones cloruro y sodio en una pasta de cemento Portland y una pasta de cemento Portland con escorias de alto horno (relación a/c 0.6, temperatura 21 °C) (El contenido en escorias viene expresado en % de masa; el marcador en forma de círculo representa la pasta de OPC y que tiene forma de cuadrado la pasta adicionada) (extraída de [116] y traducida al español).....	60
Figura 20. Valores de C_{crit} (expresados como contenido de cloruros totales respecto al peso de cemento) obtenidos de los métodos natural, potencioestático y migración (extraída de [129] y traducida al español)	62
Figura 21. Métodos de protección de las armaduras frente a la corrosión	66
Figura 22. Microfotografía de un recubrimiento galvanizado (a la derecha se indican los nombres de las diferentes subcapas, junto a su composición y dureza) (extraída de [144] y traducida al español).....	67
Figura 23. Curvas fuerza de adherencia-deslizamiento para el acero al carbono, acero galvanizado y acero epoxi (indicadas con una línea de marcadores en forma de rombo, triángulo y cuadrado respectivamente) (extraída de [42] y traducida al español)	68

Figura 24. Recopilación de valores de contenido de cloruros totales (% sobre el peso de cemento) que inician corrosión en armaduras de acero galvanizado [158–162].....	71
Figura 25. Modelo de vida útil de una estructura de hormigón armado con acero galvanizado (extraída de [163] y traducida al español)	72
Figura 26. Comparación del modelo de vida útil de una estructura de hormigón armada con acero al carbono y una estructura de hormigón que embebe acero galvanizado (extraída de [163] y traducida al español)	72
Figura 27. a) Variación con la profundidad la concentración atómica de la capa pasiva del acero dúplex 1.4462 formada después de ocho ciclos de polarización en una solución de NaOH al 1 M de concentración y obtenida a través de XPS; b) zona ampliada (extraída de [175] y traducida al español)	76
Figura 28. Modelo de vida útil de una estructura de hormigón armado con acero al carbono y con acero inoxidable	79
Figura 29. Modelos de vida útil de una estructura de hormigón armado: a) Acero al carbono; b) Acero galvanizado; c) Acero inoxidable.....	82
Figura 30. Recubrimiento galvanizado de una barra de 16 mm de diámetro galvanizada en caliente: a) sección transversal de la barra; b) sección longitudinal de la barra	86
Figura 31. Preacondicionamiento de probeta para observación de espesor de capa galvanizada: a) Sierra utilizada para el corte de las armaduras y la compensación de altura de las probetas, b) proceso de embebido de los trozos de armadura elegidos para la observación del espesor de recubrimiento, c) Equipo para el pulido de las probetas, d) Aspecto final de una probeta tipo para la medida de espesor de recubrimiento galvanizado	87
Figura 32. a) sección transversal de una armadura galvanizada de 12 mm de diámetro, donde se indican los elementos de la geometría superficial observados y las microfotografías realizadas, b) Alto de corruga longitudinal, indicando las medidas de espesor de recubrimiento realizadas	88
Figura 33. Distribución de frecuencias de espesor de recubrimiento galvanizado inicial... ..	89
Figura 34. Comparación de la porosidad de los morteros OPC y SL tras 28 días de curado: a) Porosidad total; b) Volumen de poros $dV/d\log D$; c) distribución de frecuencias del diámetro de poro	95
Figura 35. Comparación de la porosidad de los morteros OPC y SL tras 90 días de curado: a) Porosidad total; b) Volumen de poros $dV/d\log D$; c) distribución de frecuencias del diámetro de poro	96
Figura 36. Comparación de la porosidad de los hormigones OPC y SL tras 28 días de curado: a) Porosidad total; b) Volumen de poros $dV/d\log D$; c) distribución de frecuencias del diámetro de poro	97
Figura 37. Geometría superficial de una armadura.....	98
Figura 38. Disposición para la medida de la geometría superficial de las armaduras: a) vista general, b) vista detallada	99
Figura 39. Probeta para los ensayos pull-out.....	99
Figura 40. Esquema de la disposición del ensayo pull-out (indicados en el esquema los elementos más significativos que conforman la disposición del ensayo así como sus dimensiones).....	101
Figura 41. Cubo de hormigón con todas las caras pintadas con resina epoxi menos la de exposición, a la que se ha sellado una piscina, antes del vertido de la solución de cloruros	102

Figura 42. Rodajas de hormigón, extraídas del testigo cilíndrico, antes de su trituración y molido previos al análisis del contenido de cloruros	103
Figura 43. Disposición del ensayo multirrégimen	104
Figura 44. Representación esquemática de la evolución de la conductividad medida en el anolito durante el ensayo (extraída de [88])	105
Figura 45. Probeta tipo para el ensayo de corrosión inducida por penetración de cloruros	107
Figura 46. Trozo de probeta de hormigón tras la aplicación de nitrato de plata: a) OPC, b) SL	108
Figura 47. Detalle de toma de muestras de hormigón en una probeta del ensayo de corrosión de armaduras inducida por penetración de cloruros	109
Figura 48. Disposición de las armaduras galvanizadas extraídas del hormigón durante el baño en ácido con ultrasonidos para la limpieza de sus productos de corrosión y restos de hormigón	110
Figura 49. Disposición de una probeta de hormigón armada con acero galvanizado mediante su monitorización electroquímica	112
Figura 50. Curvas tensión de adherencia-deslizamiento: a) OPC-AC-7d, b) OPC-AG-7d, b) OPC-AC-28d, b) OPC-AG-28d	115
Figura 51. Curvas tensión de adherencia-deslizamiento: a) SL-AC-7d, b) SL-AG-7d, c) SL-AC-28d, d) SL-AG-28d	117
Figura 52. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 28 días de curado y 3 meses de exposición a la disolución de cloruros	120
Figura 53. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 90 días de curado y 3 meses de exposición a la disolución de cloruros	121
Figura 54. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 28 días de curado y 6 meses de exposición a la disolución de cloruros	121
Figura 55. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 90 días de curado y 6 meses de exposición a la disolución de cloruros	122
Figura 56. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 28 días de curado y 12 meses de exposición a la disolución de cloruros	122
Figura 57. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 90 días de curado y 12 meses de exposición a la disolución de cloruros	123
Figura 58. Influencia del tipo de cemento en los valores de: a) Coeficiente de difusión de cloruros del hormigón y de b) Contenido de cloruros en la superficie del hormigón	125
Figura 59. Influencia del tiempo de curado en la penetración y transporte de cloruros a través del hormigón OPC: a) Coeficiente de difusión de cloruros, b) Contenido de cloruros en la superficie	126
Figura 60. Influencia del tiempo de curado en la penetración y transporte de cloruros a través del hormigón SL: a) Coeficiente de difusión de cloruros, b) Contenido de cloruros en la superficie	127
Figura 61. Influencia del tiempo de exposición a la fuente de cloruros en la penetración y transporte de estos iones a través del hormigón OPC: a) Coeficiente de difusión de cloruros, b) Contenido de cloruros en la superficie	128
Figura 62. Influencia del tiempo de exposición a la fuente de cloruros en la penetración y transporte de estos iones a través del hormigón SL: a) Coeficiente de difusión de cloruros, b) Contenido de cloruros en la superficie	129

Figura 63. Influencia del tiempo de exposición a la fuente de cloruros en el coeficiente de difusión de cloruros: a) hormigones con cemento Portland puro, b) hormigones con escorias	130
Figura 64. Evolución de la resistencia eléctrica del recubrimiento de hormigón OPC y SL (iR_c) durante la penetración de cloruros	133
Figura 65. Comportamiento electroquímico de las armaduras galvanizadas durante su pasivación en el hormigón OPC y SL: a) E_{corr} , b) i_{corr}	134
Figura 66. Evolución en el tiempo del E_{corr} de las armaduras galvanizadas embebidas en hormigón durante la exposición a la solución de cloruros: a) OPC; b) SL	136
Figura 67. Detalle de la evolución del E_{corr} de las armaduras galvanizadas embebidas en hormigón durante los 100 primeros días de exposición a la solución de cloruros: a) OPC; b) SL	137
Figura 68. Evolución en el tiempo de la i_{corr} de las armaduras galvanizadas embebidas en hormigón durante la exposición a la solución de cloruros: a) OPC; b) SL	138
Figura 69. Evolución de la i_{corr} de las armaduras galvanizadas embebidas en hormigón durante los 100 primeros días de exposición a la solución de cloruros: a) OPC; b) SL	139
Figura 70. Evolución del espesor de recubrimiento galvanizado durante la penetración de cloruros en el hormigón OPC y SL: a) Pérdida de espesor, b) Espesor residual	140
Figura 71. Estado superficial de las armaduras galvanizadas a la finalización del ensayo de corrosión: a) OPC-1 (sin limpiar), b) OPC-1 (limpia); c) SL-2 (sin limpiar), d) SL-2 (limpia)	141
Figura 72. Recubrimiento galvanizado residual de unas armaduras una vez finalizado el ensayo de corrosión: a) OPC-1 (alto de corruga longitudinal); b) SL-1 (valle entre corrugas)	142
Figura 73. Detalle del recubrimiento galvanizado en una zona profundamente dañada de la armadura extraída de la probeta SL-2 tras el ensayo de corrosión (las cruces amarillas representan los puntos escogidos para el análisis EDX).....	143
Figura 74. Comparación de la distribución de frecuencias del espesor de recubrimiento galvanizado inicial y residual (tras la exposición a los cloruros): a) Inicial vs residual de las armaduras extraídas del hormigón OPC; b) Inicial vs residual de las armaduras extraídas del hormigón SL	144
Figura 75. Evolución del E_{corr} con el tiempo de exposición a los hormigones OPC y SL contaminados con diferentes cantidades de cloruros	148
Figura 76. Evolución del E_{corr} con el tiempo de exposición a los hormigones OPC y SL contaminados con diferentes cantidades de cloruros	149
Figura 77. Evolución de la pérdida del espesor de recubrimiento galvanizado con el tiempo de exposición a los hormigones OPC y SL contaminados con cantidades crecientes de cloruros	152
Figura 78. Evolución del espesor de recubrimiento galvanizado con el tiempo de exposición a los hormigones OPC y SL contaminados con cantidades crecientes de cloruros	152
Figura 79. Estado de corrosión de la superficie de las armaduras galvanizadas tras 6 meses de exposición al hormigón OPC con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%	154
Figura 80. Estado de corrosión de la superficie de las armaduras galvanizadas tras 6 meses de exposición al hormigón SL con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%	155
Figura 81. Estado de corrosión de la superficie de las armaduras galvanizadas tras 24 meses de exposición al hormigón OPC con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%	156
Figura 82. Estado de corrosión de la superficie de las armaduras galvanizadas tras 24 meses de exposición al hormigón SL con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%	157

Figura 83. Espesor de recubrimiento galvanizado tras 6 meses de exposición al hormigón OPC con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%.....	158
Figura 84. Espesor de recubrimiento galvanizado tras 6 meses de exposición al hormigón SL con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%.....	159
Figura 85. Espesor de recubrimiento galvanizado tras 24 meses de exposición al hormigón OPC con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%.....	160
Figura 86. Espesor de recubrimiento galvanizado tras 24 meses de exposición al hormigón SL con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%.....	161
Figura 87. Evolución del espesor de recubrimiento galvanizado con el tiempo de exposición al hormigón libre y contaminado con cloruros: a) hormigón OPC, b) hormigón SL	162
Figura 88. Evolución de E_{corr} y de i_{corr} durante el proceso de pasivación.....	163
Figura 89. Evolución de E_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4462 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL.....	165
Figura 90. Evolución de E_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4362 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL.....	165
Figura 91. Evolución de E_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4482 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL.....	166
Figura 92. Evolución de i_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4462 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL.....	167
Figura 93. Evolución de i_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4362 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL.....	168
Figura 94. Evolución de i_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4482 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL.....	168
Figura 95. Porcentaje de variación de i_{corr} (Δi_{corr}) de los aceros inoxidables dúplex 1.4462, 1.4362 y 1.4482 en el hormigón OPC durante la penetración de cloruros: a) todos los resultados representados, b) ampliación en la zona de menores porcentajes de variación	170
Figura 96. Porcentaje de variación de i_{corr} (Δi_{corr}) de los aceros inoxidables dúplex 1.4462, 1.4362 y 1.4482 en el hormigón SL durante la penetración de cloruros	170
Figura 97. Ejemplos del estado superficial de las armaduras de acero inoxidable tipo 1.4462 tras la exposición a los cloruros: a) 1.4462/OPC-1, b) 1.4462/OPC-2, c) 1.4462/SL-1, d) 1.4462/SL-2	173
Figura 98. Ejemplo del estado superficial de las armaduras de acero inoxidable tipo 1.4362 tras la exposición a los cloruros: a) 1.4362/OPC-1, b) 1.4362/OPC-2, c) 1-4362/SL-1, d) 1.4362/SL-2	174
Figura 99. Ejemplo del estado superficial de las armaduras de acero inoxidable tipo 1.4482 tras la exposición a los cloruros: a) 1.4482/OPC-1, b) 1.4482/OPC-2, c) 1-4482/SL-1, d) 1.4482/SL-1	175
Figura 100. Contenido de cloruros encontrado en el hormigón al nivel de las armaduras tras la detección del inicio de corrosión: a) 1.4462, b) 1.4362, c) 1.4482.....	177
Figura 101. Contenido de cloruros encontrado en el hormigón al nivel de las armaduras tras la detección del inicio de corrosión: a) OPC, c) SL.....	178
Figura 102. Relación entre el ranking de resistencia a la corrosión por picaduras ofrecido por el PREN y el obtenido a partir de los ensayos de penetración de cloruros en el hormigón OPC.....	181
Figura 103. Relación entre el ranking de resistencia a la corrosión por picaduras ofrecido por el PREN y el obtenido a partir de los ensayos de penetración de cloruros en el hormigón SL	181

Figura 104. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC con acero al carbono bajo una clase de exposición XS2	187
Figura 105. Influencia del D_{ap} en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón con cemento Portland y armaduras de acero al carbono sometida a una clase de exposición XS2	188
Figura 106. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC de elevada calidad ($D_{ap}=5 \cdot 10^{-12}$ m ² /s) y armaduras de acero al carbono bajo una clase de exposición XS2	188
Figura 107. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón SL con acero al carbono bajo una clase de exposición XS2	189
Figura 108. Influencia del D_{ap} en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón con cemento de escorias y filler calizo y armaduras de acero al carbono sometida a una clase de exposición XS2	190
Figura 109. Tiempo hasta inicio de corrosión de estructura de hormigón OPC con acero inoxidable tipo 1.4482 bajo una clase de exposición XS2 en función del recubrimiento de hormigón	191
Figura 110. Tiempo hasta inicio de corrosión de estructura de hormigón SL con acero inoxidable tipo 1.4482 bajo una clase de exposición XS2 en función del recubrimiento de hormigón	193
Figura 111. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC armada con acero inoxidable bajo una clase de exposición XS2	193
Figura 112. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón SL armada con acero inoxidable bajo una clase de exposición XS2	194
Figura 113. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC con acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2	196
Figura 114. Influencia del D_{ap} en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón con cemento Portland y armaduras de acero galvanizado sometida a una clase de exposición XS2	197
Figura 115. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC con $D_{ap}=5 \cdot 10^{-12}$ m ² /s con armaduras de acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2	197
Figura 116. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón SL con acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2	198
Figura 117. Influencia del D_{ap} en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón con escorias y filler calizo y armaduras de acero galvanizado sometida a una clase de exposición XS2	199
Figura 118. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC y SL con acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2	201
Figura 119. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC con armaduras de acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2	202
Figura 120. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón SL con armaduras de acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2	202
Figura 121. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura bajo una clase de exposición XS2	203

Figura 122. Tiempo hasta inicio de corrosión en una estructura de hormigón OPC armada con acero al carbono y bajo una clase de exposición XD1.....	208
Figura 123. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión en una estructura de hormigón OPC con armaduras de acero galvanizado bajo la clase de exposición XD1	209
Figura 124. Tiempo hasta inicio de corrosión en una estructura de hormigón SL armada con acero al carbono y bajo una clase de exposición XD1	209
Figura 125. Tiempo hasta inicio de corrosión en una estructura de hormigón OPC armada con acero inoxidable y bajo una clase de exposición XD3.....	212
Figura 126. Influencia del D_{ap} en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón con cemento Portland y armaduras de acero al carbono y galvanizadas sometida a una clase de exposición XD3.....	212
Figura 127. Tiempo hasta inicio de corrosión en una estructura de hormigón SL con armaduras de acero al carbono y galvanizadas y bajo una clase de exposición XD3	213
Figura 128. Desglose con el tiempo del coste del ciclo de vida de una estructura de hormigón OPC armado sometida a un ambiente de clase de exposición XS2.....	217
Figura 129. Desglose con el tiempo del coste del ciclo de vida de una estructura de hormigón SL armado sometida a un ambiente de clase de exposición XS2	217

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Los 27 productos de la familia de los cementos comunes (extraída de [6])	32
Tabla 2. Valores límite de intensidad de corrosión y velocidad de corrosión para identificar el nivel de ataque de la armadura.....	44
Tabla 3. Clases de exposición de corrosión inducida por cloruros	45
Tabla 4. Valores de D y de Cs procedentes de ensayos de penetración natural encontrados en la literatura	57
Tabla 5. Valores de D procedentes de ensayos de migración de cloruros de la literatura....	58
Tabla 6. Valores del contenido crítico de cloruros del acero al carbono en hormigones fabricados con cementos que incluyen adiciones minerales.....	64
Tabla 7. Valores encontrados en la literatura para el umbral de cloruros de algunos aceros inoxidables cuando son embebidos en matrices de base cemento	78
Tabla 8. Ensayos realizados	85
Tabla 9. Elementos de aleación principales de los aceros inoxidables	89
Tabla 10. Resistencia última a tracción de las armaduras de diámetro 16 mm (MPa)	90
Tabla 11. Composición química del CEM I 42.5 R-SR 5 (% en peso).....	91
Tabla 12. Composición química de las escorias de alto horno y del filler calizo (% en peso)	91
Tabla 13. Composición de los hormigones	92
Tabla 14. Resistencias mecánicas de los morteros.....	92
Tabla 15. Resistencias mecánicas de los hormigones	93
Tabla 16. Número de probetas para ensayo pull-out fabricadas por condición	100
Tabla 17. Número total de probetas fabricadas por condición de estudio	102
Tabla 18. Geometría superficial de las armaduras y validación de su potencial capacidad adherente.....	114
Tabla 19. Resultados principales de los ensayos de adherencia de las armaduras con el hormigón OPC	116
Tabla 20. Resultados principales de los ensayos de adherencia de las armaduras con el hormigón SL	118
Tabla 21. Coeficiente de difusión de cloruros aparente y contenido de cloruros en la superficie de las probetas ensayadas.....	124
Tabla 22. Coeficientes de migración (m^2/s) determinados con el ensayo multirrégimen..	131
Tabla 23. Valores característicos del espesor residual de recubrimiento galvanizado de las armaduras tras la finalización de la exposición a la penetración de cloruros	143
Tabla 24. Contenido de cloruros en el hormigón al nivel de las armaduras galvanizadas a la finalización del ensayo de penetración	145
Tabla 25. Valores de densidad de corriente de corrosión, y de su incremento, de las armaduras galvanizadas para contenidos de cloruros crecientes en el hormigón OPC y SL	150
Tabla 26. Densidad de corriente de pasivación ($\mu A/cm^2$)	164
Tabla 27. Estado de corrosión de la superficie de las armaduras tras ser extraídas del hormigón.....	172
Tabla 28. Contenido de cloruros en el hormigón al nivel de las armaduras de acero inoxidable a la finalización del ensayo de penetración	176
Tabla 29. PREN de cada uno de los tipos de acero inoxidable empleados.....	180
Tabla 30. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón con acero al carbono bajo una clase de exposición XS2 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design.....	184

Tabla 31. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón con acero inoxidable bajo una clase de exposición XS2 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design.....	192
Tabla 32. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón con acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design.....	195
Tabla 33. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón con acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design.....	200
Tabla 34. Mínimo espesor de recubrimiento necesario en función del tipo de armado, del tipo de cemento y de la calidad del hormigón (D_{ap}) para la garantía de una vida útil de la estructura de 100 años.....	204
Tabla 35. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón armado bajo una clase de exposición XD1 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design.....	207
Tabla 36. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón armado bajo una clase de exposición XD3 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design.....	211

AGRADECIMIENTOS

En la vida hay que ser agradecido y, por ello, no quisiera dejar pasar la oportunidad de dedicar un par de páginas al nombramiento de las personas a quienes a quienes debo el haber finalizado mi tesis doctoral y a quienes, por tanto, quiero dar las gracias.

En primer lugar, quisiera dar las gracias a mis directores de tesis, M^a Cruz Alonso y Enrique Hernández. A M^a Cruz quiero agradecerle muchas cosas: la confianza que depositó en mí el primer día que llegué al IETcc, cada minuto que ha dedicado a enseñarme, a corregirme, a discutir conmigo; quiero agradecerle la paciencia que ha tenido conmigo, que haya intentado sacar lo mejor de mí así como la voluntad y el esfuerzo que ha realizado en este último tramo para ayudarme a entregar este documento en tiempo y forma. Sinceramente, gracias. A Enrique quiero agradecerle la disposición que ha tenido estos años para no permitir que la distancia que nos ha separado físicamente se convirtiera en un problema; lo exigente que ha sido conmigo, lo claro que me ha hablado siempre, el tiempo que me ha dedicado a mí, y no a otra cosa, el tiempo que sé y el que no sé, un tiempo totalmente necesario para que yo haya podido escribir este documento de tesis; gracias, de verdad.

También quiero dar las gracias a mis compañeros del IETcc. Dentro de mi grupo, agradezco a Mercedes G. su constante ofrecimiento a ayudarme; a Marta, su preocupación sincera; a Javier, tratar de hacerme ver en los momentos finales que ya tenía “todo casi listo”; a Álvaro, haberme trasladado su conocimiento sobre “el depósito de tesis”; a Kristina, haberme transmitido fuerza para escribir; a Virtudes, haberme explicado los porqués; a Mercedes S., el tiempo que ha dedicado a colaborar conmigo, y a Carlos J., su ayuda en el laboratorio.

Fuera de mi grupo, quiero dar las gracias a otros compañeros del IETcc que también han contribuido a que haya podido escribir este documento. Agradezco a José L.G.C. haberme facilitado la realización de muchas amasadas, hormigonado conmigo, aclarado dudas y aguantado dos años como compañero de despacho. Doy las gracias también a los compañeros de la nave de ensayos: a Cecilio, por la transmisión de su perfecto conocimiento en adherencia, por dedicar tiempo a mis trabajos y por atenderme siempre que se lo he pedido de forma tan agradable; a Rafa, por permitir que “su gente” ayude al “granaíno”; a Gabriel R., por tener a punto mis ensayos de adherencia, al igual que a Javi B., por prestarme unas pocas veces el voltímetro; a Carlos R., por haberme recibido bien cada vez que tenía que estudiar las armaduras; a Javi López, por su siempre disponibilidad, así como a Roberto, a Carlos V. y a Jesús. También agradezco a Gloria y a José A. el haberme acogido en su laboratorio cuando lo he necesitado y a José Lluca el haberme ayudado con el microscopio. Y cómo no nombrar también a los compañeros de servicios generales y de personal: David H., Paco H., Alfonso V. y la jubilada Asun.

También quiero agradecer la realización de este documento a mis compañeros “de pasillo” Loli, Juan, Ramón, Peter, Ana, Edu M., Filipe, Eva, Sara, María, Eloy, Patricia... así como a mis excompañeros Olga, Miguel, Carlos, Manu... A mis compañeros “de comedor”, Edu V, Virginia, Rafa P. A las limpiadoras, cómo no nombrar a Carmen entre ellas. A los compañeros de recepción, por un lado, Gabriel y Victoria, y por otro, Edu C. y César, este último pendiente cada día de si seguía aún en el instituto o no a deshoras. Así como a los vigilantes de seguridad nocturnos, Darwin y Luis, a quienes “he dado el relevo” unas pocas ocasiones por las noches y a quienes primero he dado los buenos días durante estos 4 años.

También quiero agradecer al profesor Rodríguez M. sus apuntes sobre corrosión, sobre hormigón, sus charlas sobre galvanizado, sobre inoxidable, los libros que me ha prestado... pero en especial el cariño, la atención y la preocupación que ha mostrado por mí durante los 4 años que he pasado en el IETcc. Gracias Pepe.

A Luca Bertolini, grazie ovunque sei. Grazie per avermi dato l'opportunità di fare ricerca al Polimi, grazie per il tuo contributo alla scienza e anche per la tua personalità. Grazie anche a Matteo Gastaldi, grazie per il tempo che mi hai dedicato a Polimi è sur Skype. Elena, grazie per essere attenti a me i primi giorni e anche grazie per il portachiavi istituzionali. Grazie anche a Maddalena. Grazie a Franco. Grazie mille a Marco e a Michelle per il suo dinamismo. And thank you very much also to you, Fan, my first Chinese friend.

Voglio anche ringraziare Giovanni Plizzari per la sua rapida risposta per darmi la possibilità di fare ricerca a l'Università degli Studi di Brescia e per mettere tutti i mezzi per avere un lavoro insieme, nonostante le difficoltà. Grazie mille anche Giovanni Metelli, per ogni minuto che mi ha dedicato a l'UniBS e fuori, e per consentire la generazione di un rapporto con il nostro lavoro. Grazie a Simone, per il un buon lavoro insieme. Grazie all'ingegnere Marchina e ai tecnici che mi hanno aiutato, Luca, Andrea, Caravaggi, e quelli chi mi hanno fatto sentire uno di più, Silvio, Fiorillo, Antonio... Ringrazia anche i miei collegui Matteo, Fabio, Sara, Vale, Linda, Andrea...and of course also may thanks to Masuzyo.

Quiero dar las gracias también al entonces Ministerio de Economía y Competitividad, por financiar el proyecto BIA2012-22760 y concederme la ayuda FPI BES-2012-061300.

Gracias también a mis referencias bibliográficas, sin la investigación realizada por esos autores no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Gracias a los suministradores de los materiales empleados en esta investigación, Galesa, Acerinox, Cementos Portland Valderrivas, Cementos Tudela Veguín.

A mis amigos, Marco, Antonio, Juanca, Pablo...y en general a toda la gente que se ha interesado alguna vez por cómo llevaba la tesis. A Alejandro, por el tiempo que hemos colaborado y por resolverme dudas con los trámites del depósito. También a Juanfra, por su voluntad de querer ayudarme.

También quiero dar las gracias a las personas que me han ayudado, aunque yo no sea consciente de ello. Seguro que estas personas también existen. Así que gracias.

Y, por último, que no menos importante, quiero dar las gracias a mi familia. A mis padres, muchas gracias por haberme querido dar la mejor educación, por haberme aguantado lo inaguantable, por haberme facilitado la vida desde que nací (y siempre más de lo que me merezco), gracias porque estoy convencido de que si he conseguido esto es porque vosotros, y no otros, sois mis padres. Gracias también a mi hermana, por quererme como me quiere y por estar tan orgullosa de mí (como yo le digo, sin motivo). Gracias a mi cuñado Fernan, por los ánimos que me ha dado durante estos años. Gracias también al resto de mi familia, por interesarse por mí. Y gracias a Anna, por haber hecho el esfuerzo de adaptarse a mí en todo momento, en especial durante estos últimos meses, y por haber aguantado que pague los platos rotos con ella. A todos vosotros, perdón y gracias de corazón.

RESUMEN/ABSTRACT

RESUMEN

La corrosión de armaduras es el principal problema de fallo de las estructuras de hormigón armado expuestas a ambientes fuertemente contaminados con cloruros (Cl^-) y la exigencia, cada vez más presente en la industria de la construcción, de diseñar estructuras con largas vidas útiles conduce necesariamente a valorar la incorporación de métodos de protección frente a la corrosión en los proyectos de ingeniería actuales.

La vida útil de una estructura de hormigón armado en un ambiente con cloruros está compuesta por un periodo de iniciación de la corrosión y un periodo de propagación de la corrosión, que suele despreciarse por ser una etapa mucho más pequeña que la primera. El periodo de iniciación de la corrosión depende fundamentalmente de la resistencia que ofrece el hormigón al transporte de los cloruros y de la resistencia al inicio de corrosión de las armaduras. Es por ello que algunas formas de erradicar o de retardar los procesos de corrosión de las armaduras de acero al carbono convencionales se dirigen hacia dos tendencias, la actuación sobre el hormigón o sobre las armaduras. Entre las actuaciones en el hormigón que permiten retrasar el inicio de la corrosión de las armaduras se encuentra la ralentización de la penetración de los cloruros mediante la fabricación de matrices de hormigón menos permeables y/o mediante el empleo de cementos que incorporan adiciones minerales como las escorias capaces de retener dichos iones. Esta vía de actuación se contempla incluso en las normativas en función del tipo de ambiente de exposición de la estructura. Respecto al armado, se plantean también dos tipos de actuaciones. Por un lado, la protección de las armaduras convencionales con algún tipo de recubrimiento que actúe como barrera protectora del acero base, como por ejemplo el que se proporciona a través de la aplicación de pinturas tipo epoxi o de la galvanización en caliente, caracterizado este último porque su unión con el acero base es metálica. Por otro lado, la sustitución de las armaduras de acero convencional por armaduras fabricadas con materiales más resistentes a la corrosión, como los aceros inoxidables, que destacan sobre los polímeros reforzados con fibras de vidrio o de carbono por su mayor ductilidad y resistencia al fuego.

La mayor resistencia a la corrosión inducida por cloruros que presentan las armaduras de acero galvanizado y las de acero inoxidable con respecto a las armaduras de acero al carbono es bien conocida, así como la mayor resistencia a la penetración de cloruros que presentan los hormigones con escorias de alto horno respecto a los hormigones fabricados con cemento Portland. Sin embargo, existe una carencia de conocimiento acerca de la cuantificación que supone el empleo de estos materiales en la extensión de la vida útil de una estructura de hormigón y por tanto su contribución a la sostenibilidad de la construcción.

Además, para algunos de los armados alternativos a las armaduras de acero al carbono surgen incertidumbres respecto a propiedades que, aunque no tienen que ver con la resistencia a la corrosión, son importantes para el aseguramiento de un comportamiento estructural adecuado. Éste es el caso de las armaduras de acero galvanizado, sobre las que existe un debate acerca de si su adherencia con el hormigón es suficiente, debido a la elevada disparidad existente entre los resultados que han obtenido los distintos autores que han abordado el tema.

Con ánimo de dar respuesta a las carencias e incertidumbres comentadas con anterioridad, el principal objetivo de la tesis doctoral ha sido cuantificar la extensión de la vida útil de las estructuras de hormigón armado cuando se emplean armaduras de acero galvanizado o de acero inoxidable como método adicional de protección frente a la corrosión.

Adicionalmente, el trabajo de investigación abordado en la tesis doctoral también ha buscado satisfacer el cumplimiento de un objetivo secundario en cuanto a la vida útil de una estructura de hormigón pero crítico desde el punto de vista de su respuesta estructural, como es el conocimiento del comportamiento adherente entre las armaduras de acero galvanizado y el hormigón y la identificación de las razones de la controversia existente al respecto.

Para llevar a cabo el objetivo de clarificar el efecto de la galvanización en la adherencia de las armaduras, en primer lugar, se comprobó si la geometría superficial de las mismas cumplía los requisitos que se exigen a las armaduras corrugadas para poder ser embebidas en el hormigón como barras de refuerzo. Adicionalmente, el efecto de la galvanización se analizó a través de la evaluación de curvas de tensión de adherencia-deslizamiento y de los valores de tensión crítica de adherencia (definida como aquella tensión para la que se produce un deslizamiento de 0.5 mm) y de tensión última de adherencia, obtenidos a partir de ensayos de arrancamiento (conocidos ampliamente como ensayos pull-out). Las probetas fabricadas para estos ensayos fueron cubos de hormigón que embebían una armadura en el centro con extremos que sobresalían de los cubos con objeto de aplicar la fuerza de arrancamiento en el extremo largo (también llamado extremo cargado) y registrar el desplazamiento relativo de la armadura sobre el hormigón a consecuencia de dicha fuerza en el extremo corto (también llamado extremo no cargado). Las armaduras empleadas fueron de acero corrugado convencional galvanizado y sin galvanizar con la finalidad de determinar el efecto de la galvanización. Respecto a los hormigones, se utilizó un hormigón referencia a base de cemento Portland, denominado OPC, y un hormigón con mayor capacidad de retardar el transporte de cloruros y a su vez más sostenible, a base de un cemento ternario que se preparó a partir de la mezcla de cemento Portland (64%), escorias de alto horno (30%) y filler calizo (6%), denominado SL. Además, los ensayos se realizaron a varias edades de curado, con objeto de determinar si este aspecto podría ser determinante en el comportamiento adherente cuando se emplean armaduras galvanizadas.

Los resultados de esta parte de la investigación revelan que la galvanización de armaduras produce un efecto diferente en la adherencia que las armaduras son capaces de desarrollar con el hormigón en función del tipo de cemento empleado. El empleo de adiciones (escorias y filler calizo) ha llevado en todos los casos al desarrollo de fuerzas de adherencia menores de las armaduras galvanizadas con respecto a las de acero convencional, pero cuando se emplea hormigón OPC, la adherencia de las armaduras galvanizadas es a veces incluso superior. El tiempo de curado también ha resultado ser un factor determinante cuando se compara la adherencia de las armaduras de acero al carbono y galvanizado con el hormigón, puesto que mientras que las armaduras galvanizadas presentan menor adherencia que las de acero al carbono con el hormigón OPC curado 7 días, cuando el curado se prolonga a 28 días, la adherencia de las armaduras galvanizadas es mayor. Sin embargo, las armaduras galvanizadas revelan menor adherencia con el hormigón SL que las de acero al carbono, independientemente del tiempo de curado. Además, el análisis de la adherencia en estado límite de servicio o en estado límite último produce el mismo resultado relativo cuando se compara la adherencia que desarrollan las armaduras galvanizadas y las de acero

convencional. Sin embargo, la evaluación del comportamiento adherente en base a un estado de cargas u otro arroja diferencias en los resultados absolutos de las tensiones de adherencia, lo que contribuye a explicar la controversia observada entre los distintos autores.

Para alcanzar el objetivo principal de la tesis, cuantificar la extensión que se produce en la vida útil de las estructuras de hormigón armado como consecuencia del empleo de armaduras de acero galvanizado e inoxidable como métodos de protección adicionales, el primer paso es predecir la vida útil de dichas estructuras y de aquellas que embeben armaduras de acero al carbono.

Las configuraciones de hormigón armado para las que se predice su vida útil son el resultado de la combinación de armaduras galvanizadas o de acero inoxidable con los hormigones que se emplearon en los ensayos de adherencia, el hormigón OPC y el hormigón SL, fabricado a base del cemento con escorias y filler calizo, y especialmente adecuado para ambientes con cloruros, habida cuenta del retardo que producen las escorias en el transporte de estos iones. Las armaduras corrugadas de acero galvanizado tienen un espesor de recubrimiento galvanizado de $229 \pm 37 \mu\text{m}$. En cuanto a las armaduras de acero inoxidable, se han empleado armaduras corrugadas de los tres tipos de acero inoxidable dúplex más empleados en España para la producción de armaduras corrugadas, y cuya designación numérica es 1.4482, 1.4362 y 1.4462. Estos tres tipos de dúplex se caracterizan por tener un contenido similar en Cr (20-23%) pero distinto contenido en elementos de aleación capaces de afectar a la capacidad de protección como son el Ni, Mo y Mn, siendo 4,7/3,4/1,7 % (Ni/Mo/Mn) para el tipo 1.4462, 4,2/0,1/1,6 % (Ni/Mo/Mn) para el tipo 1.4362 y 1,8/0,2/4,1 % (Ni/Mo/Mn) para el tipo 1.4482.

Para la determinación del final de la vida útil de la estructura, se emplea el método del estado límite de durabilidad, escogiendo el estado límite de acuerdo al tipo de armado empleado. El primer estado límite de durabilidad que se emplea para la identificación del final de la vida útil se ha asociado al inicio de la corrosión, independientemente del tipo de armado. En el caso del acero galvanizado, se plantea además un segundo estado límite de durabilidad que asocia el fin de la vida útil a la destrucción total del recubrimiento, y consiguiente descubrimiento del acero base, en alguna parte de la armadura galvanizada.

La tesis incluye ensayos específicamente orientados a determinar los parámetros del hormigón y de las armaduras que influyen en el tiempo que tarda en alcanzarse el estado límite considerado, y que son: 1) el coeficiente de difusión de cloruros, que representa la velocidad a la que penetran estos iones en el hormigón, y que permite cuantificar el retardo que produce el empleo de cemento con escorias en el tiempo que tardan en llegar dichos iones al nivel de las armaduras, y 2) el contenido de cloruros que inicia la corrosión en ambos tipos de armado y el contenido de cloruros que conlleva a la destrucción total del recubrimiento en alguna parte de la armadura galvanizada. El conocimiento de estos dos parámetros permite determinar el tiempo correspondiente a la vida útil.

La influencia en el transporte de cloruros a través del hormigón por la presencia de escoria en el cemento se ha evaluado a partir de los coeficientes de difusión obtenidos en los ensayos de transporte natural por difusión y transporte acelerado por migración en hormigón OPC y SL. Los ensayos se han realizado a diferentes edades de curado con objeto de evaluar la contribución del tiempo de curado en los procesos de transporte de cloruros. Se ha elegido

la edad de curado tradicional de 28 días y una edad superior, 90 días, por la presencia de adiciones como las escorias de alto horno, cuyos procesos de hidratación son más lentos que los del cemento Portland. En el caso de los ensayos de difusión, también se ha analizado el efecto del tiempo de exposición a los cloruros (3, 6 y 12 meses) en la velocidad de transporte de estos iones a través del hormigón.

Para favorecer el transporte natural de los cloruros a través de los hormigones se han realizado ensayos de difusión unidireccional, sometiendo dos probetas cilíndricas idénticas por condición de ensayo a la exposición, por una de sus caras, a una solución de 30 g/l de NaCl. Los resultados han revelado, a pesar de la variabilidad encontrada, un valor medio del coeficiente de difusión (D_{ap}) del hormigón OPC casi cinco veces mayor respecto al del hormigón SL, $(51\pm 25)\times 10^{-12}$ y $(14\pm 8)\times 10^{-12}$ m²/s respectivamente, lo que indica que la sustitución parcial del cemento Portland por escorias de alto horno y filler calizo dilata el tiempo que estos iones tardan en llegar al nivel de las armaduras. La extensión del curado de 28 a 90 días ha tenido un efecto poco significativo en el hormigón OPC, como muestra el ligero descenso del coeficiente de difusión de $(57\pm 18)\times 10^{-12}$ a $(45\pm 29)\times 10^{-12}$ m²/s. Sobre el hormigón SL el efecto fue aún menor, como muestra la similitud entre los coeficientes de difusión obtenidos, $(14\pm 9)\times 10^{-12}$ y $(14\pm 6)\times 10^{-12}$ m²/s para 28 y 90 días de curado, resultado llamativo puesto que lo esperable era una mejora de este hormigón por haber aumentado el tiempo de curado para favorecer la hidratación de las escorias, aspecto que se ha cuestionado en ocasiones a los cementos de adición cuando se les caracteriza respecto a su durabilidad. Respecto a la variación en la velocidad de transporte de los cloruros con el tiempo de exposición (3, 6 y 12 meses), los coeficientes de difusión de cloruros en el hormigón OPC a estas edades muestran un efecto poco significativo. Por el contrario, en el hormigón con adiciones (SL) se detecta una disminución en el coeficiente de difusión con el tiempo de exposición. De estos resultados se deduce que se produce un mayor retardo del transporte de cloruros en el hormigón con escorias debido al tiempo de exposición a la fuente de cloruros que debido a la extensión del tiempo de curado de 28 a 90 días.

Los ensayos de transporte acelerado de cloruros permiten conocer en tiempo breve las diferencias en el transporte de estos iones a través de varios tipos de hormigón. Para ello se han llevado a cabo ensayos de migración de cloruros alcanzando el estado estacionario. En general, los coeficientes de migración encontrados ($D_{mig,est}$) presentaron menor dispersión que los coeficientes de difusión. Los resultados también revelaron una mayor resistencia del hormigón con adiciones a la penetración de cloruros, habiéndose encontrado coeficientes de $(3,5\pm 0,4)\times 10^{-12}$ en el hormigón OPC y de $(2,4\pm 0,3)\times 10^{-12}$ m²/s en el SL. En este ensayo, la extensión del tiempo de curado de 28 a 90 días mostró un ligero retardo en la penetración de cloruros en ambos hormigones, como muestra la reducción del coeficiente de migración de $(3,6\pm 0,3)\times 10^{-12}$ a $(3,4\pm 0,6)\times 10^{-12}$ m²/s en el hormigón OPC y de $(2,7\pm 0,1)\times 10^{-12}$ a $(2,22\pm 0,03)\times 10^{-12}$ m²/s en el hormigón SL.

La caracterización de los estados límite de durabilidad cuando se emplean armaduras de acero galvanizado se ha determinado a partir de dos tipologías de ensayos: 1) Para la determinación del estado primer límite de durabilidad (inicio de corrosión del recubrimiento), se ha considerado la interacción de los cloruros con el recubrimiento galvanizado sin presencia de capa pasiva, mediante la adición de estos iones en el amasado (en contenidos de 0,6, 1,5 y 3% spc) y 2) Para la determinación del segundo estado límite (descubrimiento del acero base por consumo local total del recubrimiento) se ha considerado

la interacción de los cloruros con las armaduras galvanizadas ya pasivas, a partir de la penetración natural de estos iones en el hormigón.

En la identificación de la capacidad resistente frente al inicio de corrosión del recubrimiento galvanizado, las medidas de E_{corr} no fueron proporcionaron resultados concluyentes en función del contenido en cloruros, sin embargo las medidas de i_{corr} reflejaron actividades de corrosión de acuerdo al contenido del hormigón en estos iones, concretamente similares a las de pasivación con el contenido de cloruros de 0,6% ($0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en OPC y $0,02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en SL) y propias de corrosión activa con los contenidos de cloruros de 1.5 y 3% (entre $1,9$ y $4,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el OPC y $3,3$ y $3,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el SL). El resultado de los ensayos desveló que el contenido en cloruros capaz de iniciar la corrosión del recubrimiento de galvanizado se encuentra en torno al 1.5% sobre el peso de cemento, independientemente del hormigón empleado, aunque habiéndose revelado cinéticas de corrosión más elevadas en el hormigón SL.

Para la identificación de la cantidad de cloruros con la que se alcanza el segundo estado límite de durabilidad definido para el caso de las armaduras galvanizadas, se realizaron ensayos de corrosión natural. Para ello, las probetas se curaron durante unos 50 días y luego se expusieron a una solución de cloruros. La detección del inicio de corrosión del recubrimiento se realizó mediante medidas de E_{corr} e i_{corr} . Al final del ensayo, se determinó la cantidad de cloruros acumulados al nivel de las armaduras.

Durante el proceso de pasivación de las armaduras galvanizadas se han identificado tres etapas bien diferenciadas independientemente del hormigón. La primera etapa revela una interacción intensa del recubrimiento galvanizado con el hormigón, con unos valores de E_{corr} muy catódicos y densidades de corriente de corrosión mayores de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A las 6-8 horas, ambos parámetros experimentan una variación brusca (E_{corr} adopta valores en torno a -700 mV vs SCE e i_{corr} en torno a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), que se asocia a la disolución de Zn y a la liberación de Hidrógeno, y un sostenimiento en el tiempo de estos valores. La tercera etapa muestra una evolución progresiva pero lenta en ambos parámetros, E_{corr} hacia valores más nobles e i_{corr} hacia valores propios de una corrosión menos activa. Al final de la pasivación se alcanzaron valores de E_{corr} en torno a -500 mV vs SCE y de i_{corr} por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para ambos hormigones.

Durante el proceso de penetración de cloruros, con las medidas de E_{corr} no es posible identificar el inicio de corrosión. Por el contrario, las medidas de i_{corr} aumentan progresivamente, más en el OPC que en el SL, respondiendo a la acumulación de cloruros en el hormigón al nivel de las armaduras, y alcanzándose valores de i_{corr} mayores de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el primer año de exposición para ambos hormigones. A partir del año de exposición, se detecta un aumento más pausado de la i_{corr} , a pesar del continuo incremento de cloruros al nivel de las armaduras con el tiempo de exposición. Al final del ensayo, de una duración aproximada de dos años, el contenido de cloruros acumulado a nivel de las armaduras fue $11,0 \pm 0,8\%$ spc en el hormigón OPC y $6,6 \pm 1,4\%$ spc en el hormigón SL, a pesar de que el hormigón con adiciones reveló los mayores valores de i_{corr} . Estos resultados, y la revelación de un mayor consumo del recubrimiento cuando se emplea el hormigón SL, ponen de manifiesto la menor protección que este hormigón proporciona a las armaduras galvanizadas una vez los cloruros han alcanzado el nivel de las mismas.

Estos resultados revelan dos aspectos relevantes a resaltar. Por un lado, que la identificación del final de la vida útil con el inicio de la corrosión del recubrimiento galvanizado o con consumo total local del recubrimiento arroja diferencias en el contenido de cloruros de hasta un orden de magnitud. Por otro lado, la utilización de escorias y filler calizo en las proporciones empleadas en la tesis hace disminuir casi un 50% el contenido de cloruros para el que se produce el consumo del recubrimiento.

En el caso de las armaduras de acero inoxidable, el estado límite de durabilidad se ha asociado al contenido de cloruros que inicia su corrosión, una vez pasivas en el hormigón, cuando estos iones penetran de forma natural por difusión. Durante el curado, el parámetro E_{corr} adopta valores similares para los tres tipos de acero inoxidable cuando se encuentran embebidos en un mismo hormigón. Las diferencias entre hormigones residen en que mientras que en el OPC se observa una evolución continua hacia valores más nobles, en el SL se aprecia una desviación hacia valores más negativos respecto de esta evolución hacia valores más nobles. Al final del periodo de curado (50 días), no existen diferencias en la E_{corr} respecto al tipo de acero y hormigón. Los resultados mostraron que la corriente de pasivación, definida como la media de las medidas realizadas entre los días 5 y 50 de curado, depende del acero inoxidable empleado. Concretamente, los valores de densidad de corriente de pasivación son mayores para los aceros inoxidables dúplex con mayor contenido en Ni y Mo, siendo aproximadamente 0,01 (OPC) y 0,02 (SL) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el tipo 1.4482, 0,05 (OPC) y 0,08 (SL) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el tipo 1.4362 y 0,07 (OPC) y 0,09 (SL) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el tipo 1.4462.

Durante el proceso de transporte y acumulación de cloruros al nivel de la armadura, los resultados muestran que las medidas de E_{corr} no permiten detectar claramente el inicio de corrosión. Respecto a las medidas de i_{corr} , se ha observado que la región de pasivación de algunos tipos de aceros inoxidables está en torno a 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo que no siempre es posible identificar el inicio de corrosión tomando como criterio de despasivación i_{corr} mayores que este valor. Este resultado ha llevado a definir en la presente tesis doctoral un parámetro que cuantifica el incremento que experimenta la i_{corr} de una armadura de un cierto tipo de acero inoxidable a consecuencia de los cloruros con respecto a la i_{corr} de pasivación de dicho tipo de acero, y que ha resultado ser muy útil en la identificación del inicio de corrosión.

Los valores de contenido de cloruros encontrados en el hormigón tras el inicio de corrosión de las armaduras de acero inoxidable también fueron menores cuando se emplea el hormigón SL, como ocurrió con el galvanizado. Concretamente, las armaduras de acero inoxidable dúplex de los tipos 1.4482, 1.4362 y 1.4462 iniciaron su corrosión para valores medios del contenido de cloruros de $5,1 \pm 0,5$, $9,4 \pm 1,5$ y $11,5 \pm 1,3$ % spc respectivamente en el hormigón OPC, y de $3,2 \pm 0,7$, $4,3 \pm 1,2$ y $5,5 \pm 2,7$ % spc en el hormigón SL. Además, también se deduce la importancia de los elementos de aleación en el inicio de corrosión, habiéndose obtenido que el Ni es el elemento que proporciona más resistencia a la corrosión a las armaduras, seguido del Mo y por último del Mn.

En definitiva, los resultados de los ensayos de corrosión mostraron que, tanto las armaduras de acero galvanizado como las de cualquiera de los tipos de acero inoxidable estudiados toleraron cantidades de cloruros hasta el inicio de corrosión, independientemente del

hormigón en que estén embebidas, superiores a las que soportan las armaduras de acero al carbono convencionales, según los datos de la literatura.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de penetración de cloruros en los hormigones y de los valores que inician corrosión en las armaduras, se han realizado predicciones de la vida útil de las diferentes configuraciones de hormigón armado resultantes de combinar los distintos tipos de armaduras y hormigones. Las predicciones de vida útil de todas las alternativas se han realizado siguiendo el Model Code for service life design preparado por la Fédération International du Béton (FIB) considerando tres clases de exposición según la clasificación de ambientes de la norma europea del hormigón (EN 206:2013). El resultado de estas predicciones ha revelado que el empleo de armaduras galvanizadas asegura vidas útiles al menos tres veces superiores a las que se obtendrían con estructuras armadas con acero al carbono en cualquiera de los ambientes analizados. En el caso de las armaduras de acero inoxidable, la extensión de la vida útil de las estructuras es aún mayor, multiplicándose por 15 como mínimo. Además, las predicciones también han revelado que el empleo conjunto de un hormigón resistente a la penetración de cloruros, como un hormigón fabricado con un cemento con escorias (y que atienda los requerimientos de las normativas), y un tipo de armado resistente a la corrosión que producen estos iones, como las armaduras galvanizadas o de acero inoxidable, asegura vidas útiles de 100 años en los ambientes de exposición considerados, permitiendo incluso reducir el espesor mínimo de recubrimiento que recomiendan las normativas al valor mínimo obligado por requerimientos de adherencia.

Finalmente se ha llevado a cabo un análisis del coste del ciclo de vida de cada alternativa con objeto de valorar la idoneidad económica de la implementación, en estructuras de hormigón, de los métodos de protección frente a la corrosión analizados en la presente tesis doctoral, teniendo en cuenta los resultados de los ensayos experimentales y de las predicciones. Para la realización de este análisis, se ha considerado un determinado volumen de estructura de hormigón armado, variando el tipo de hormigón y el tipo de acero, cuando se encuentra sumergida permanentemente en agua de mar. El coste del ciclo de vida ha sido calculado, para un periodo de 100 años, como la suma del coste de construcción y de los costes de reparación o reemplazo por cada vez que se alcanza el estado límite de durabilidad a lo largo del periodo analizado, y se presenta relativizado al coste de construcción de una estructura de hormigón con armaduras de acero convencional.

El resultado de este análisis ha revelado, para el ambiente de exposición elegido y el periodo de tiempo considerado, que el coste del ciclo de vida de las estructuras fabricadas con un hormigón con escorias y que embeben armaduras galvanizadas es, al menos, la mitad del coste del ciclo de vida de una estructura de hormigón armada con armaduras de acero convencional. Además, en el caso de que sea posible establecer como estado límite de durabilidad de las estructuras que embeben armaduras galvanizadas el descubrimiento del acero base o de que se empleen armaduras de acero inoxidable dúplex, el coste del ciclo de vida es más de 25 veces inferior. Estos resultados revelan que la construcción de estructuras de hormigón con armaduras galvanizadas o de acero inoxidable puede justificarse desde el punto de vista económico si se considera el coste del ciclo de vida para un periodo de 100 años, aunque el coste de construcción inicial sea superior al de las estructuras de hormigón armado convencionales.

La investigación llevada a cabo en la presente tesis doctoral ha puesto de manifiesto que el empleo de armaduras de acero al carbono en estructuras de hormigón expuestas a ambientes fuertemente contaminados con cloruros no garantiza estructuras durables aun con hormigones impermeables y capaces de combinar cloruros incluso con elevados recubrimientos. La implementación de métodos de protección frente a la corrosión como las armaduras de acero galvanizado y de acero inoxidable se vuelve necesaria para garantizar estructuras de hormigón con vidas útiles de 100 años. Además, se ha estimado que la construcción de estas estructuras que implementan los citados métodos de protección es económicamente viable si se considera el análisis del coste del ciclo de vida de estas estructuras y no sólo los costes de construcción, resultado que podría favorecer, si no el empleo de estos métodos de protección, al menos la consideración de diferentes alternativas de armado durante la fase de proyecto.

ABSTRACT

Reinforcement corrosion is the main problem of failure of reinforced concrete structures exposed to environments heavily contaminated with chlorides (Cl⁻) and the ever-increasing demand in the construction industry to build structures with long service lives necessarily leads to assess the incorporation of corrosion protection methods in current engineering projects.

The service life of a reinforced concrete structure in an environment with chlorides is often compounded by a period of corrosion initiation and a period of corrosion propagation, which is often neglected as a much smaller stage than the first. The corrosion initiation period mainly depends on the concrete resistance to chloride transport and on the corrosion resistance of the reinforcement. That is why some ways of eradicating or retarding the corrosion processes of conventional carbon steel reinforcement follow two trends, the action on the concrete or on the reinforcement. Concrete actions that delay the corrosion onset of reinforcement include slowing the penetration of chlorides by the fabrication of less permeable concrete matrices and/or by the use of cements incorporating mineral additions capable of binding chloride ions, such as slags. This way of corrosion protection through concrete actions is even contemplated in Standards depending on the exposure class of the structure. With respect to the reinforcement, two types of actions are also considered. On the one hand, the protection of conventional reinforcement with some type of coating that acts as a protective barrier of the base steel, such as that provided through the application of epoxy paints or hot-dip galvanizing, being this latter technique highlighted above the rest ones by the metallic bond created between the galvanized coating and the base steel. On the other hand, the substitution of conventional steel reinforcement by rebars made from corrosion resistant materials such as stainless steels, which stand out on glass- or carbon-fiber reinforced polymers because their higher ductility and fire resistance.

The higher resistance to chloride-induced corrosion of galvanized or stainless steel reinforcement compared to carbon steel reinforcement is well known, like the higher resistance to chloride penetration of concretes with slags cement compared to concretes made with Portland cement. However, there is a lack of knowledge regarding the quantification of the service life extension of a reinforced concrete structure, and therefore its contribution to the sustainability of the construction, as consequence of the use of these materials.

Furthermore, for some of the alternative reinforcement to carbon steel rebars, uncertainties arise regarding properties which, while not related to corrosion resistance, are important for the assurance of adequate structural behavior. This is the case of galvanized steel reinforcement, on which there is a debate about whether its bond with concrete is enough and that has been generated by a high disparity between the results that have obtained the different authors that have work on this topic.

In order to respond to the lack of knowledge and uncertainties discussed above, the main objective of the PhD thesis has been to quantify the service life of reinforced concrete structures when using galvanized and stainless steel reinforcements as additional corrosion protection methods.

In addition to the above, the research work addressed in the doctoral thesis has also sought to satisfy the fulfillment of a secondary objective regarding the service life of a concrete structure, but critical from the point of view of its structural response as is the evaluation of the bond behavior of galvanized steel reinforcement with concrete and the identification of the reasons of the controversy existent about this phenomenon.

In order to achieve the objective of clarifying the effect of galvanization on the reinforcement bond with concrete, it is firstly checked whether the surface geometry of the galvanized rebars meets the requirements prescribed in Standards for reinforcing bars and that determine their suitability, with regard the potential bond, to be embedded in concrete. Furthermore, the effect of the galvanizing process is analyzed through the evaluation of bond-slip curves, critical bond stresses (defined critical bond stress as the bond stress for a slip of 0.5 mm) and ultimate bond stresses, obtained from pull-out tests. The specimens fabricated for these tests were concrete cubes that embedded a rebar in the center with its ends protruding from the cubes in order to apply the pull-out force at the long end (also called loaded end) and record the relative displacement of the reinforcement respect to the concrete as a result of the application of the pull-out force at the short end (also called unloaded end). Rebars of conventional galvanized and non-galvanized corrugated steel were employed to determine the effect of the galvanization. With regard to concrete, reference concrete based on Portland cement and called OPC has been used, as well as concrete with greater ability to delay the chloride transport and more sustainable, based on a ternary cement that has been prepared from the mixture of Portland cement (64%), blast furnace slag (30%) and limestone filler (6%), denominated SL. In addition, the tests were performed at various curing ages, in order to determine if this aspect might be determinant in the bond behavior when using galvanized reinforcement.

The results of this part of the investigation reveal that the galvanization of reinforcement produces a different effect in the bond that the reinforcement are able to develop with concrete according to the type of cement used. The use of mineral additions in the proportions specified (30% slags and 6% filler) has led to the development of lower bond strength of galvanized reinforcement compared to conventional steel rebars, but when OPC concrete is employed, the galvanized rebars attain sometimes bond stresses even higher than carbon steel reinforcement. Curing time has also proved to be a determining factor when comparing the bond of carbon and galvanized steel rebars to concrete, since while the galvanized reinforcement presents lower bond with OPC cured for 7 days than carbon steel rebars do, when the curing lasts for 28 days, the bond of galvanized reinforcement is greater. However, galvanized reinforcement shows lower bond strength with SL concrete than carbon steel rebars do, regardless of curing time. In addition, the analysis of bond at the serviceability or ultimate limit state produces the same relative result when comparing the bond developed by galvanized and conventional steel rebars. However, the assessment of the bond behavior shows differences in the absolute results of the bond stresses with regard the limit state considered, which contributes to explain the controversy observed by the different authors.

To reach the main objective of the thesis, the quantification of the service life of reinforced concrete structures when using galvanized and stainless steel reinforcement as additional corrosion protection methods, the first step is to predict the service life of these structures.

The reinforced concrete configurations for which their service life is predicted are the result of the combination of galvanized or stainless steel reinforcements with the concretes used in the bond tests, OPC and SL concrete, fabricated the latter one with cement containing slag and limestone filler and especially suitable for environments with chlorides, given the delay caused by slags in the transport of these ions. Galvanized steel corrugated reinforcements have a galvanized coating thickness of $229 \pm 37 \mu\text{m}$. As for stainless steel reinforcements, corrugated rebars of the three grades of duplex stainless steel most commonly used in Spain for the production of corrugated reinforcements, whose numerical designation is 1.4482, 1.4362 and 1.4462, have been employed. These three types of duplex stainless steels are characterized by having a similar content in Cr (20-23%) but different content of alloying elements capable of affecting the corrosion protection capacity such as Ni, Mo and Mn, being 4.7 / 3.4 / 1.7 (Ni / Mo / Mn) for grade 1.4462, 4.2 / 0.1 / 1.6 (Ni / Mo / Mn) for grade 1.4362 and 1.8 / 0.2 / 4.1 (Ni / Mo / Mn) for grade 1.4482.

For the determination of the end of the service life of the structure, the method of the durability limit state is used, having chosen the limit state according to the type of reinforcement used. The first durability limit state used for the identification of the end of service life has been associated with the onset of corrosion, regardless of the type of reinforcement. In the case of galvanized steel, a second durability limit state that associates the end of service life to the total destruction of the coating somewhere along the galvanized reinforcement and the subsequent discovery of the base steel has been proposed.

The thesis includes tests specifically aimed at determining the parameters of concrete and reinforcement that influence the time that it takes to be reached the limit state considered, and which are: 1) the chloride diffusion coefficient, which represents the rate of chloride penetration into concrete and that allows to quantify the delay promoted by the use of the cement with slags in the time that these ions takes to reach the level of the reinforcement, and 2) the chloride content that initiates the corrosion on both types of reinforcement and the chloride content that leads to the total destruction of the coating in somewhere along the galvanized rebar. The knowledge of these two parameters allows to determine the time corresponding to the service life.

The influence of the presence of slags in the cement on the transport of chlorides through the concrete has been evaluated from the diffusion coefficients obtained in the tests of natural transport by diffusion and accelerated transport by migration carried out on OPC and SL concrete. Different curing ages were analyzed in order to evaluate the contribution of curing time in chloride transport processes. The traditional curing age of 28 days and a higher age, 90 days, have been chosen due to the presence of mineral additions such as blast furnace slags, whose hydration processes are slower than those of Portland cement. In the case of diffusion tests, the effect of exposure time to chlorides (3, 6 and 12 months) on the transport velocity of these ions through the concrete has also been analyzed.

In order to favor the natural transport of the chlorides through the concretes, unidirectional diffusion tests have been carried out, forcing two identical cylindrical specimens per test condition to the exposure, on one of their sides, to a solution of 30 g/l NaCl. The results showed, despite the variability found, a mean value of the diffusion coefficient (D_{ap}) of the OPC concrete almost five times higher than that of the concrete SL, $(51 \pm 25) \times 10^{-12}$ and $(14 \pm 8) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ respectively, indicating that the partial replacement of Portland cement by

blast furnace slags and limestone filler dilates the time that these ions take to reach the reinforcement level. The extent of curing from 28 to 90 days has had little effect on OPC concrete, as deduced from the slight decrease in the diffusion coefficient of $(57 \pm 18) \times 10^{-12}$ at $(45 \pm 29) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. On the SL concrete, the effect was even lower, as indicates the similarity between the diffusion coefficients obtained, $(14 \pm 9) \times 10^{-12}$ and $(14 \pm 6) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ for 28 and 90 days of curing respectively, result striking since it was expected that the increase of curing time favored the hydration of the slag, an aspect that has sometimes been questioned in the characterization of concretes with mineral additions with regard to their durability. Regarding the variation in the transport velocity of chlorides with the exposure time (3, 6 and 12 months), the chloride diffusion coefficients of the OPC concrete at these ages show little effect. On the contrary, in concrete with mineral additions (SL) a decrease in the diffusion coefficient with the exposure time is detected. From these results, it can be deduced that there is a higher delay in the chloride transport through the concrete with slags due to the exposure time to the source of chlorides than due to the extension of the curing time from 28 to 90 days.

Accelerated transport of chlorides allows to know in brief time the differences in the transport of these ions through several types of concrete. In this thesis, tests of migration of chlorides have been carried out reaching the steady state. In general, the steady-state migration coefficients ($D_{\text{mig,est}}$) presented lower dispersion than the diffusion coefficients. The results also revealed a higher resistance of the concrete with mineral additions to the chloride penetration, with coefficients of $(3.5 \pm 0.4) \times 10^{-12}$ in OPC concrete and $(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ in the SL. In this test, the extension of the curing time from 28 to 90 days showed a slight delay in the penetration of chlorides through both concretes, as shown by the reduction of the migration coefficient from $(3.6 \pm 0.3) \times 10^{-12}$ to $(3.4 \pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ in the OPC concrete and from $(2.7 \pm 0.1) \times 10^{-12}$ a $(2.22 \pm 0.03) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ in the SL concrete. The characterization of the durability limit states when galvanized steel reinforcement are employed has been determined from two types of tests: 1) For the determination of the first durability limit state (corrosion onset of the coating), it has been considered the interaction of the chlorides with the galvanized coating without the presence of a passive layer, by the addition of these ions in the concrete mix (in contents of 0.6, 1.5 and 3% by weight of cement, hereinafter bwc) and 2) for determining the second durability limit state (the discovery of the base steel by total local consumption of the coating) has been considered the interaction of the chlorides with galvanized rebars already passivated in concretes, from the natural penetration of these ions into the concretes.

For the corrosion onset identification of the galvanized coating, the E_{corr} measurements did not provide conclusive results as a function of the chloride content, however the i_{corr} measurements showed corrosion current densities according to the chloride content added, similar to the i_{corr} of passivation for the chloride content of 0.6% ($0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in OPC and $0.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in SL) and characteristic of active corrosion for the chloride contents of 1.5 and 3% (between 1.9 and $4.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for OPC and between 3.3 and $3.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for SL). The results of the tests revealed that the chloride content capable of initiating corrosion of the galvanizing coating is around 1.5% by weight of cement, regardless of the concrete used, although higher corrosion kinetics have been found in SL concrete.

For the identification of the chloride content for which the second limit state of durability defined for galvanized reinforcement was reached, natural corrosion tests were carried out.

For this, the specimens were cured for about 50 days and then exposed to a chloride solution. The detection of the corrosion onset of the galvanized coating was made by means of E_{corr} and i_{corr} . At the end of the test, the amount of chlorides accumulated at the rebars level was determined.

During the passivation process of galvanized reinforcement three well differentiated stages have been identified irrespective of the surrounding concrete. The first stage reveals an intense interaction of the galvanized coating with the concrete, with very cathodic E_{corr} values and corrosion current densities greater than $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. At 6-8 hours from the initial contact of rebars with concrete, both parameters undergo a sudden variation associated with the dissolution of Zn and the release of Hydrogen (E_{corr} adopts values around -700 mV vs SCE and i_{corr} around $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) and a stabilization in time of these values. The third stage shows a progressive but slow evolution for both parameters, E_{corr} towards nobler values and i_{corr} towards values indicative of less active corrosion state. At the end of the passivation period, E_{corr} values around -500 mV vs SCE and i_{corr} values below $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ were reached independently of the concrete.

During the process of chlorides penetration, it has not been possible to identify the corrosion initiation through the E_{corr} measurements. On the contrary, the i_{corr} measurements progressively increase, more in the OPC than in the SL concrete, responding to the accumulation of chlorides at the rebars level and having reached values of around $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (indicative of active corrosion of galvanized coating) within the first year of exposure independently on the surrounding concrete. From the first year of exposure, a more sustained increase of the i_{corr} is detected, despite the continuous increase of chlorides at the rebars level with time. At the end of the test, which lasted approximately two years, the chloride content accumulated at the reinforcement level was $11.0 \pm 0.8\%$ bwc in the OPC concrete and $6.6 \pm 1.4\%$ bwc in the concrete SL, although the concrete with mineral additions revealed the highest values of i_{corr} . These results, and the revelation of a greater consumption of the galvanized coating when the SL concrete is used, reveal the lower protection that the blended concrete provides to the galvanized rebars once the chlorides have reached their level.

These results reveal two relevant aspects to be highlight. On the one hand, the identification of the end of the service life with the corrosion onset of the galvanized coating or with the total local consumption of the coating reveals differences in the chloride content of up to one order of magnitude. On the other hand, the employment of slags and filler limestone in the proportions specified in the thesis decreases almost 50% the chloride content for which the consumption of the coating occurs.

In the case of stainless steel reinforcement, the durability limit state has been associated with the chloride content that initiates the corrosion on the rebars once passivated in the concrete when these ions penetrate naturally by diffusion. During curing, the E_{corr} adopts similar values for the three types of stainless steels when embedded in the same concrete. The differences between concrete resides in that while in the OPC a continuous evolution towards nobler values is observed, in the SL a deviation with respect to this evolution towards nobler values towards more negative values can be seen. At the end of the curing period (50 days), there are no differences in E_{corr} with respect to the type of steel and concrete. The results showed that the passivation current density, defined as the average of the measurements performed between days 5 and 50 of curing, depends on the stainless steel grade used.

Specifically, passivation current density values are higher for duplex stainless steels with higher Ni and Mo content, with approximately 0.01 (OPC) and 0.02 (SL) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for type 1.4482, 0.05 (OPC) and 0.08 (SL) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for type 1.4362 and 0.07 (OPC) and 0.09 (SL) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ for type 1.4462.

During the process of transport and accumulation of chlorides at the reinforcement level, the results show that the E_{corr} measurements do not allow to detect clearly the corrosion onset. With respect to the i_{corr} measurements, it has been observed that the passivation region of some grades of stainless steels is around 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, so that it is not always possible to identify the corrosion onset from the criterion of i_{corr} values greater than that value. This result has led to define in the present doctoral thesis a parameter that quantifies the increments experienced in the i_{corr} of a rebar of a certain grade of stainless steel as consequence of the chloride-induced corrosion with respect to the passivation i_{corr} of this grade of stainless steel. Results have proved that the proposed parameter is very useful in the identification of corrosion onset.

The chloride contents found in the concrete at the detection of corrosion onset of stainless steel reinforcement were lower when SL concrete was used, as also observed for galvanized rebars. Specifically, stainless steel reinforcements of types 1.4482, 1.4362 and 1.4462 initiated corrosion for average values of chloride content of 5.1 ± 0.5 , 9.4 ± 1.5 and 11.5 ± 1.3 % by weight of cement respectively in the OPC concrete, and 3.2 ± 0.7 , 4.3 ± 1.2 and 5.5 ± 2.7 % bwc in the SL concrete. In addition, the importance of the alloying elements in the corrosion onset is also deduced, having obtained that Ni is the element that provides more corrosion resistance to the duplex stainless steel rebars, followed by Mo and finally by Mn.

To summarize, the results of the corrosion tests showed that both galvanized steel reinforcement and the three grades of duplex stainless steel studied tolerated, regardless of the concrete in which they are embedded, higher chloride contents for corrosion initiation than conventional carbon steel reinforcement, according to the literature data.

From the results obtained in the chloride penetration tests in concrete and the values that initiate corrosion on the reinforcement, service life predictions have been made for the different configurations of reinforced concrete resulting from combining the types of reinforcement and concrete analyzed in the thesis. The service life predictions have been made following the Model Code for service life design prepared by the Fédération International du Béton (FIB) considering three exposure classes according to the classification of environments prescribed in the European standard of concrete (EN 206: 2013). The results of these predictions have revealed that the use of galvanized reinforcement in concrete structures ensures service lives at least three times longer than carbon steel in any of the analyzed environments. In the case of stainless steel reinforcement, the service life of the structures is even longer, multiplied by at least 15. In addition, predictions have also revealed that the combined use of concrete with high resistance to chloride penetration, such as concrete made from slag cement, and reinforcement with high resistance to chloride induced corrosion, such as galvanized or stainless steel rebars, ensures 100-year service lives in the considered exposure environments provided that durability requirements of Standards are accomplished, allowing even the reduction of the minimum coating thickness recommended in Standards to the minimum value required by bond requirements.

Finally, and having into account the results of experimental tests and predictions, a life cycle cost analysis (LCCA) of each alternative was carried out in order to assess the economic suitability of the implementation in concrete structures of the corrosion protection methods analyzed in this thesis. To carry out this analysis, a certain volume of reinforced concrete structure has been considered, varying the type of concrete and the type of reinforcement, and considering conditions of permanent submersion in sea water. The LCCA has been calculated for a period of 100 years as the sum of the construction costs and the repair or replacement costs for each time the durability limit state is reached during the period analyzed. Costs are presented relative to the construction costs of a concrete structure with conventional steel reinforcement.

The result of the LCCA has revealed, for the exposure environment and the period of time considered, that the cost of the life cycle of the structures made with slag concrete and embedding galvanized reinforcement is at least half the cost of the life cycle of a concrete structure reinforced with conventional steel rebars. In addition, in case it is possible to establish the durability limit state of structures embedding galvanized reinforcements with the discovery of base steel or duplex stainless steel reinforcement is used, the life cycle cost is more than 25 times lower. These results show that the construction of concrete structures with galvanized or stainless steel reinforcement can be economically justified if the life cycle cost is considered for a period of 100 years, even although the construction costs is higher than that of conventional reinforced concrete structures.

The research carried out in this doctoral thesis has shown that the use of carbon steel reinforcement in concrete structures exposed to environments strongly contaminated with chlorides does not guarantee durable structures even with low permeable concrete and able to bind chlorides even providing concrete cover with high thickness. The implementation of corrosion protection methods such as galvanized steel and stainless steel reinforcement becomes necessary to guarantee concrete structures with 100-year service lives. In addition, it has been estimated that the construction of reinforced concrete structures that implement the aforementioned corrosion protection methods is economically viable considering the LCCA of these structures and not only the construction costs. This result might favor, if not the use of these protection methods, at least the consideration of different alternatives of reinforcement during the project phase.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL HORMIGÓN ARMADO

1.1.1. El hormigón

El hormigón es un material que, en su forma más sencilla, está formado por la mezcla de cemento, áridos y agua [1,2].

Dentro del sector de la construcción, el hormigón es el material más empleado, principalmente por razones como su bajo coste en relación con el de otros materiales o la versatilidad que presenta su diseño para dotarle de un abanico de prestaciones cada vez más amplio.

Es este motivo, el diseño basado en prestaciones, por el que ciertas propiedades del hormigón, como su resistencia mecánica, han experimentado una notable evolución en el tiempo [3]. Mientras que en la primera instrucción que se publicó en España sobre hormigón estructural (año 1939) [4], se hablaba de hormigones con resistencias entre 7.5 y 25 MPa, actualmente se fabrican hormigones de ultra alta resistencia capaces de desarrollar resistencias a compresión que superan los 200 MPa sobradamente [5] gracias en gran medida a las mejoras introducidas en el cemento, tanto por su finura como por su sustitución parcial por adiciones minerales, y a la aparición de aditivos que controlan la cantidad de agua para el amasado manteniendo la trabajabilidad.

Importancia del tipo de cemento

El cemento juega un papel muy relevante en las prestaciones de un hormigón, no sólo por la cantidad en que éste sea adicionado o por la relación agua/cemento que se emplee sino también por el tipo de cemento utilizado.

Tradicionalmente, el cemento Portland (conocido usualmente por sus siglas en inglés, *OPC*, de *Ordinary Portland Cement*) ha sido el más empleado en la fabricación de hormigón. Sin embargo, tanto las exigencias tecnológicas como las medioambientales, han llevado al desarrollo de otros tipos de cemento a partir de la sustitución parcial del OPC por adiciones minerales.

Existen muchas adiciones minerales que pueden emplearse como sustituto parcial del cemento Portland. Entre ellas, pueden mencionarse por ejemplo las que se consideran en la norma UNE-EN 197-1:2011 [6], y que son las escorias de alto horno, el humo de sílice, las puzolanas, las cenizas volantes, las calizas y los esquistos. Atendiendo a las adiciones minerales que se empleen como sustituto parcial del OPC y a su porcentaje de sustitución, la citada norma [6] establece una familia de 27 tipos de cemento, que se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Los 27 productos de la familia de los cementos comunes (extraída de [6])

Tipos principales	Designación y denominación de los 27 productos (tipos de cementos comunes)	Composición (proporción en masa ^a)											Componentes minoritarios adicionales	
		Componentes principales											Caliza	
		Clinker	Escoria de horno alto	Humo de sílice	Puzolana		Ceniza volante		Esquisto calcinado					
K	S	D ^b	P	Q	natural	natural calcinada	silicea	calcárea	T	L	LL			
CEM I	Cemento Portland	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con escoria	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con humo de sílice	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cemento Portland con puzolana	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		65-79	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
CEM III	Cemento Portland compuesto ^c	80-88	<-----	12-20	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0-5
		65-79	<-----	21-35	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0-5
	Cemento de horno alto	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cemento puzolánico ^c	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		65-89	-	<-----	11-35	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0-5
		45-64	-	<-----	36-55	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0-5
		40-64	18-30	-	<-----	18-30	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0-5
CEM V	Cemento compuesto ^c	20-38	31-49	-	<-----	31-49	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0-5

^a Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios adicionales.

^b La proporción de humo de sílice está limitada al 10%.

^c En los cementos Portland compuestos CEM II/A-M y CEM II/B-M, en los cementos puzolánicos CEM IV/A y CEM IV/B y en los cementos compuestos CEM V/A y CEM V/B, los componentes principales diferentes del clinker se deben declarar en la designación del cemento (véanse los ejemplos en el capítulo 8).

Cada tipo de cemento aporta unas prestaciones particulares al hormigón, y consecuencia de esto, algunos de estos cementos son más empleados que otros, tal y como puede apreciarse en la Figura 1 ([7]). El cemento Portland con filler calizo (ver Figura 1) es el más utilizado en los últimos años, seguido del cemento Portland compuesto, que puede contener más de una adición mineral y en un porcentaje total de sustitución de hasta un 35% del OPC, y de los cementos con escorias.

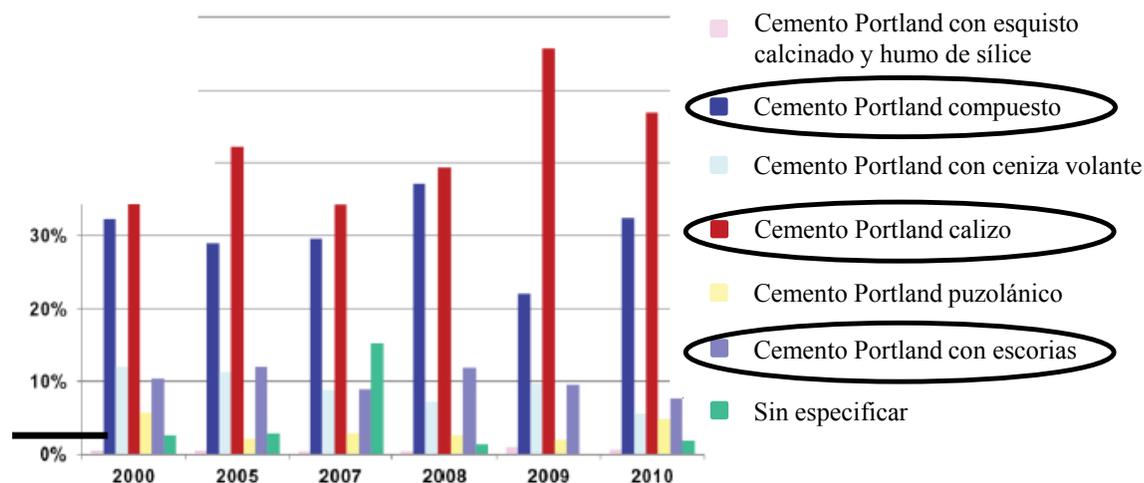


Figura 1. Empleo de diversos tipos de cementos (%) (extraída de [7] y traducida al español)

Atendiendo a que entre los cementos más empleados se encuentra el Portland con caliza y el Portland con escorias (Figura 1), se describe de forma breve la caliza y las escorias como adición mineral.

La caliza se emplea como sustituto parcial del OPC siempre que cumpla ciertos requisitos de pureza. La norma UNE-EN 197-1:2011 [6], por ejemplo, establece que el contenido de carbonato de calcio (CaCO_3) sea siempre mayor o igual que 75%, y también establece una serie de limitaciones para el contenido en carbono total y en arcilla. Además, cuando la caliza se emplea como material de sustitución parcial del cemento, suele adicionarse en forma de filler, es decir, de material pulverulento. Por el tamaño y la distribución de las partículas, el filler calizo tiende a ocupar los espacios entre las partículas de clínker, actuando como sitios de nucleación de los productos de hidratación [8,9] y mejorando propiedades físico-químicas del hormigón como el refinamiento de la estructura porosa [10] o el desarrollo temprano de resistencias [11].

Las escorias que habitualmente se emplean como sustituto parcial del OPC son un subproducto industrial formado principalmente por las calizas que se emplean como fundentes del hierro en los altos hornos [12]. Es por ello que dichas escorias están formadas principalmente por óxidos ácidos (SiO_2 y Al_2O_3) y básicos (CaO y MgO), tienen naturaleza principalmente vítrea y se adicionan a los cementos con un tamaño de partícula similar a éstos o incluso menor en algunos casos [12,13]. Es de destacar también la reactividad hidráulica de las escorias, aunque menor que el OPC, tanto es así que tras 1 año de curado su grado de hidratación se estima en torno al 70% [14], lo que se traduce en un desarrollo más lento de resistencias mecánicas. Además, cabe mencionar que las escorias presentan cierta actividad puzolánica cuando reaccionan con la Portlandita. Por ambos procesos,

cuando se emplean cementos con escorias se forman más geles C-S-H que los que aparecen cuando se usa un cemento sin este tipo de adición [15,16], y que son los responsables de que las resistencias a mayores edades de hidratación se equiparen o incluso sean superiores a las que se desarrollan cuando se emplea únicamente OPC [11,17].

1.1.2. El hormigón armado

El hormigón armado es material compuesto por hormigón y un elemento metálico, la armadura [18], y es uno de los materiales de construcción modernos, apareció en el siglo XIX, más empleados del mundo.

Aunque no está claro quién fue el inventor de este material, Joseph Monier es sin duda el más reconocido. Jardinero de profesión, Monier observó que sus maceteros de hormigón se rompían y decidió insertar en cada uno de ellos una malla de acero para evitar las fisuras, resolviendo el problema hasta el punto incluso de que exhibió su patente en la exposición de París de 1867.

Fruto del buen comportamiento estructural del hormigón armado, este material se empezó a utilizar de forma generalizada en el mundo de la construcción. En España, uno de los primeros ejemplos de construcciones con hormigón armado es *La casa del vigía*, en Huelva, que data de 1906 (ver Figura 2).



Figura 2. La casa del vigía, Huelva (fotografía de Francisco José Rufino Rivero)

No obstante, y a pesar del buen comportamiento estructural que ya manifestaba este material en sus inicios, el hormigón armado ha experimentado diversas modificaciones a lo largo del tiempo, en lo que se refiere al armado. Al principio, el hormigón se armaba con barras de

acero liso y fue en la primera década del siglo XX [19] cuando comenzaron a verse los primeros casos de armaduras con corrugas en su superficie con objeto de mejorar la adherencia entre ambos materiales, el hormigón y el acero.

En cualquier caso, lo que está claro es que el hormigón armado son dos materiales, hormigón y acero, y que entre ellos existe una interacción tanto física como química y se producen fenómenos de interfase.

Interacción mecánica armadura/hormigón: adherencia

La adherencia entre las armaduras y el hormigón es esencial para el máximo aprovechamiento de las prestaciones mecánicas de ambos materiales, resistencia a tracción y a compresión respectivamente [20], de ahí que sea la propiedad que más influye en el éxito estructural de un sistema de hormigón-armado.

Existen diferentes tipos de tensiones que contribuyen a la adherencia entre las armaduras y el hormigón. La Figura 3 [18] muestra los cuatro tipos de tensiones que, según la literatura [21–24], conforman las tensiones de adherencia: 1) adherencia debida a la unión química entre materiales, 2) adherencia por fricción entre materiales, 3) adherencia debida a la resistencia a cortante que ofrece el hormigón y 4) adherencia por el sostenimiento que las corrugas ofrecen.

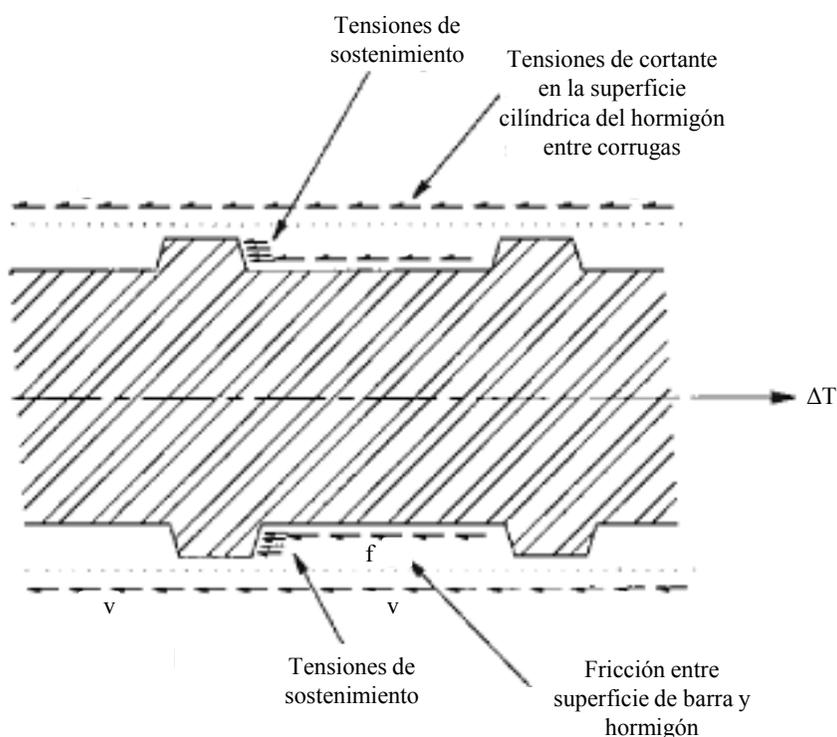


Figura 3. Tensiones que contribuyen a la tensión de adherencia en una barra corrugada (extraída de [18] y traducida al español)

El fenómeno de adherencia se ve afectado por muchos factores. Entre los factores más relevantes que afectan a la adherencia [20], pueden citarse la resistencia a compresión del

hormigón, el recubrimiento, la posición de las barras en el elemento estructural, el estado superficial de las armaduras o la existencia de corrugas y su geometría. Incluso estudios recientes [25] han revelado que es importante tener en cuenta el estado límite para el que se ofrecen los resultados de adherencia, puesto que de no ser así las comparaciones entre diferentes investigaciones pueden no ser rigurosas y llevar por tanto a conclusiones erróneas.

Como puede deducirse, el hecho de que existan tantos factores influyentes en la adherencia que puede desarrollarse entre la armadura y el hormigón lleva necesariamente a que la comparación de los estudios que se encuentran en la literatura no sea fácil porque en la mayoría de los casos entra en juego más de una variable. A todo lo anterior, se une la variabilidad que de por sí presenta la tensión de adherencia en probetas iguales, lo que hace difícil la valoración de los resultados de algunos trabajos, especialmente si han sido basados en una población de probetas pequeña.

Existen diversos métodos para la determinación de la tensión de adherencia que se desarrolla entre las armaduras y el hormigón. Los dos ensayos más conocidos para el estudio de la adherencia son el ensayo de adherencia por arrancamiento (en inglés, *pull-out test*) y el ensayo de la viga (*beam test*). A continuación, se describen ambos.

El ensayo de adherencia por arrancamiento consiste básicamente en ejercer una fuerza de tracción sobre uno de los extremos de una armadura que ha sido previamente embebida en un bloque de hormigón y registrar tanto el valor de la fuerza como el del deslizamiento relativo entre la armadura y el hormigón [26–28]. En este ensayo influyen diversos parámetros [29,30], como la geometría del bloque (prismático o cúbico), sus dimensiones, el recubrimiento de hormigón, la longitud de contacto entre la armadura y el hormigón (longitud de adherencia), el extremo donde medir el deslizamiento de la barra (extremo donde se aplica la carga o extremo libre), etc. No obstante, hay normativas que regulan este ensayo, como por ejemplo la norma europea de aceros de refuerzo para hormigón [31], que impone, entre sus prescripciones más importantes, la limitación de la longitud adherente a 5 veces el diámetro de la barra con objeto de ensayar pequeñas longitudes de adherencia. En cualquier caso, las fuerzas de adherencia se convierten en tensiones a través del área de contacto entre armadura y hormigón y se obtiene una gráfica tensión de adherencia-deslizamiento como la que se observa en la Figura 4. De esta gráfica pueden deducirse diversos parámetros de interés. Entre los más importantes, pueden destacarse la rigidez de la adherencia entre la armadura y el hormigón (pendiente del tramo inicial de la curva), la tensión última de adherencia (tensión máxima) o la tensión de adherencia residual (cuando los valores de tensión se vuelven aproximadamente constantes una vez se ha producido la rotura) [32–36]. Es importante destacar que las tensiones de adherencia que resultan de este ensayo no pueden asumirse como las que ocurrirían en una estructura de hormigón armado puesto que en este ensayo entran en juego fenómenos de confinamiento de la armadura por las compresiones que se producen en el hormigón a consecuencia del ensayo [37,38]. No obstante, a favor de este ensayo debe decirse que permite comparar diferentes configuraciones de hormigón armado, y en un tiempo y coste reducidos.

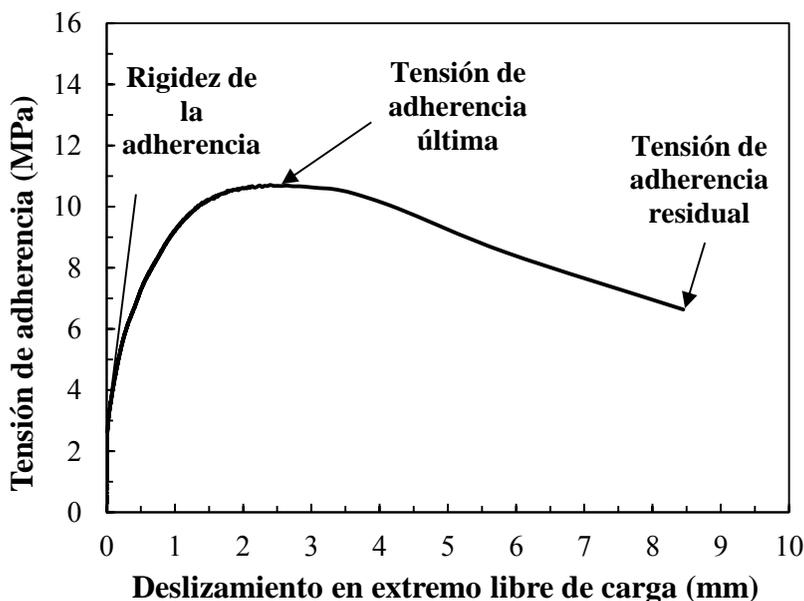


Figura 4. Gráfica típica tensión de adherencia-deslizamiento (elaboración propia)

El ensayo de la viga consiste en un ensayo de flexión sobre una viga biapoyada mediante la aplicación de dos cargas puntuales simétricas [39–42]. De este ensayo también se obtienen las gráficas de tensión de adherencia frente a deslizamiento a partir de la fuerza aplicada y el área de adherencia entre la armadura y el hormigón. Además, la realización de este ensayo permite obtener un valor muy representativo de la tensión de adherencia entre las armaduras y el hormigón [43], y que se reconoce como el valor promedio de la tensión a los deslizamientos de 0.01, 0.1 y 1 mm. El ensayo de la viga también tiene sus variantes, como por ejemplo el que se realiza sólo en un extremo de una viga (*beam-end test*), pero también existen normativas que lo regulan, como la europea [31]. Si bien es cierto que este ensayo produce valores de tensión de adherencia más representativos de lo que sucedería en un miembro estructural de hormigón armado, también debe hacerse notar que es más laborioso y caro de realizar que el ensayo de adherencia por arrancamiento.

Interacción química armadura/hormigón: pasivación

Cuando una armadura de acero es embebida en hormigón, se genera de forma espontánea la formación de una película submicroscópica de óxidos de hierro como consecuencia de la alcalinidad de la solución de los poros del hormigón, caracterizada por un pH entre 12 y 14 en función del contenido en álcalis del cemento y el grado de hidratación. Durante un periodo corto inmediatamente posterior al amasado, la solución de los poros del hormigón está sobresaturada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Posteriormente, se alcanza un equilibrio con otras especies como NaOH y KOH . [44,45]

Las capas pasivas que se forman en ambientes alcalinos tienen una estructura bicapa [46,47] compuesta por una capa interior de oxi-hidróxido rico en Fe^{2+} y una capa exterior de hidróxido rico en Fe^{3+} , y su espesor total medio varía entre 3 y 15 nm.

El proceso de formación de esta película ha sido estudiado por diversos autores [46,48–52] y todos coinciden en que dicha capa confiere cierta protección a la armadura subyacente.

Concretamente, se ha demostrado que el potencial de corrosión [48–50] y la resistencia de polarización [46,51,52] aumentan con el tiempo durante el que se prolonga la formación de dicha capa, llegando a producirse valores de intensidad de corrosión menores de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, que corresponden aproximadamente a velocidades de corrosión menores de $1 \mu\text{m}/\text{año}$, y que en la literatura se consideran como insignificantes [46,50,51]. Se dice entonces que el acero está en un estado de corrosión *pasivo* [45], de ahí que a esta capa se la denomine comúnmente como *capa pasiva*.

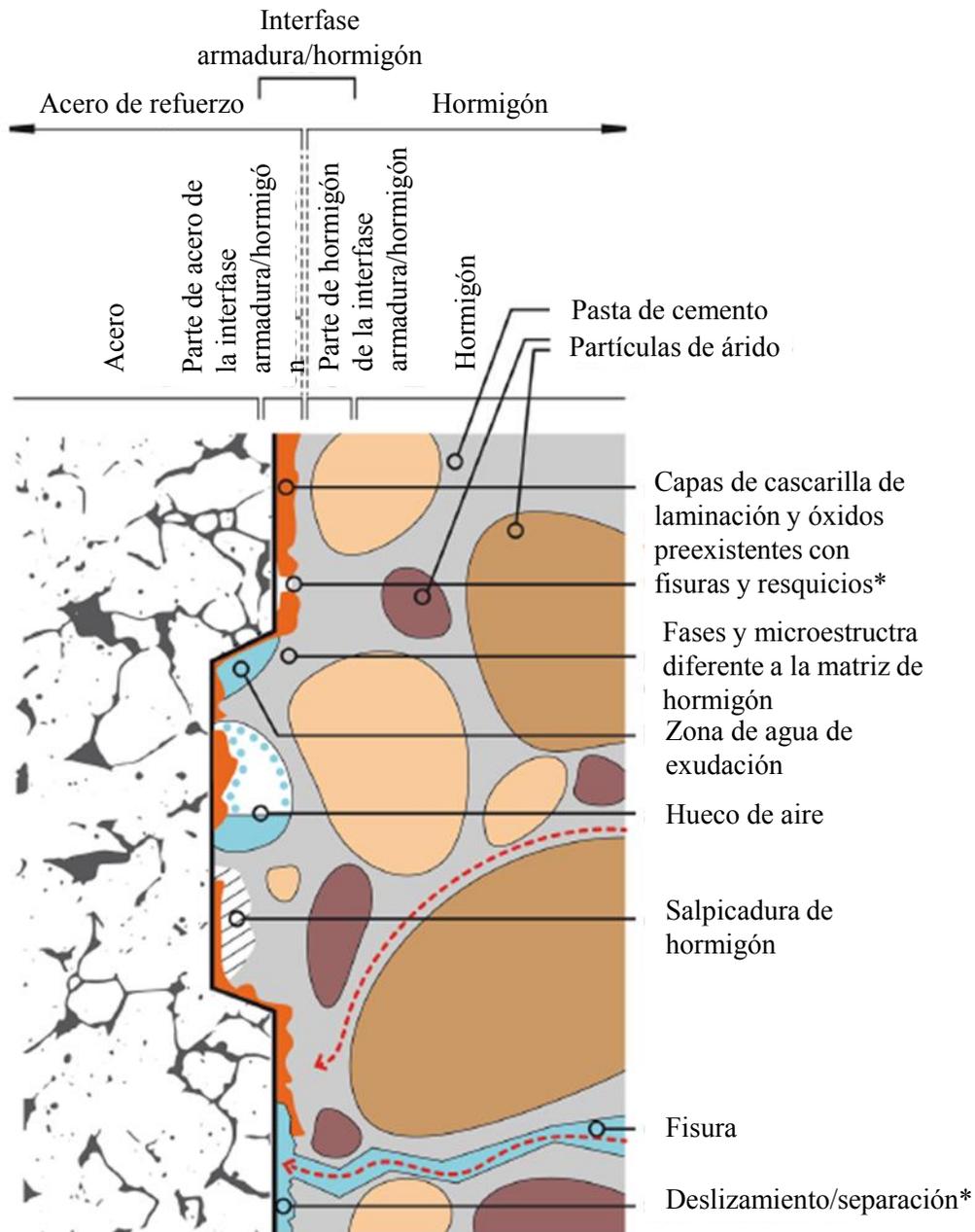
Si bien es cierto que el carácter protector de la capa pasiva es ampliamente reconocido, debe aclararse que la calidad y la estabilidad de esta película no siempre es la misma, sino que depende del tiempo de contacto, edad de la estructura, del pH del medio y de la composición de la solución de los poros [53]. Algunos estudios realizados en disoluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH ~ 12.5) han revelado que la protección comienza a notarse a los 3-5 días [48,51,52,54]. No obstante, debe tenerse en cuenta que las soluciones sintéticas no son representativas de las soluciones de los poros del hormigón [52], por lo que se hace necesario el estudio en matrices cementosas de morteros u hormigones, sistemas más representativos de las estructuras.

Fenómenos de interfase armadura/hormigón

Cuando el hormigón se pone en contacto con las armaduras, se crea una zona compleja entre ambos materiales, llamada interfase armadura/hormigón. En la Figura 5 (extraída de [53]) se indican además algunas de las características de la interfase armadura/hormigón.

Tal y como puede observarse en la Figura 5, la interfase armadura/hormigón tiene una parte del lado de la armadura (izquierda) y una parte del lado del hormigón (derecha). A continuación, se describen de forma breve algunas de las características de la interfase correspondientes a cada material, armadura y hormigón. No obstante, debe señalarse que, pese a hacerse esta división de la interfase por materiales, es obvio que las características de ambas zonas interaccionan cuando el hormigón entra en contacto con una armadura [53].

Como bien es sabido, las armaduras presentes en el mercado se diferencian entre sí en su microestructura, en su composición química, en los defectos de conformado en frío o en caliente, en su geometría (corrugas, diámetro, etc.), en la dureza de su superficie, la presencia o no de cascarilla de laminación, de productos de corrosión... Además, las armaduras pueden embeberse con diferente orientación o pueden desarrollar capas pasivas de diferente composición. A modo de ejemplo, pueden citarse algunos estudios que demuestran que estas características pueden influir en el comportamiento a corrosión o la adherencia de las armaduras con el hormigón. Angst et al. [55] revelaron que la microestructura de las armaduras, en términos de tamaño de grano o inclusiones, puede afectar la susceptibilidad de corrosión de las mismas. También existen estudios [56,57] donde se observa que el enfriamiento o templado del acero durante el proceso de fabricación de las armaduras afecta a su resistencia a la corrosión al verse modificada la microestructura superficial del acero respecto a la de la matriz interior. También debe señalarse que la interfase de una armadura corrugada no es la misma que la de una armadura indentada, puesto que no son iguales las zonas de exudación en las corrugas que en las indentaciones, ni tampoco entre ellas.



*posibles estados de hidratación: rellenos con aire/parcialmente con agua/con agua

Figura 5. Ilustración esquemática de algunas características de la interfase acero-hormigón (extraída de [53] y traducida al español)

También pueden describirse algunas de las características de la zona de la interfase armadura/hormigón correspondientes al hormigón. Esta zona se caracteriza tanto por la microestructura del hormigón en la interfase, como por los huecos macroscópicos o las diversas características locales que puedan ocurrir en dicha interfase [53]. Es decir, que la parte de la interfase correspondiente al hormigón se define por características que van desde la estructura de poros, los poros de aire ocluido o las fisuras del propio hormigón hasta la contaminación de la superficie del acero por grasas o el contacto de los separadores de hormigón con las armaduras.

Como puede observarse, todas estas características que definen la interfase armadura/hormigón podrían estar afectando tanto a nivel mecánico del hormigón armado (adherencia de las armaduras con el hormigón) como a nivel electroquímico (corrosión de las armaduras), por lo que la consideración de los fenómenos de interfase debe tenerse muy presente cuando se estudia la durabilidad del hormigón armado.

1.2. DURABILIDAD DEL HORMIGÓN ARMADO

1.2.1. Corrosión de armaduras

La experiencia ha demostrado que la película pasiva que crean las armaduras en el ambiente alcalino del hormigón es capaz de protegerlas de forma extraordinaria y durante mucho tiempo frente a fenómenos de corrosión siempre que no existan agentes agresivos o se conserve la alcalinidad del ambiente.

No obstante, existen diversas circunstancias en las que la película protectora puede verse dañada, ya sea de forma generalizada o mediante ataques locales, tal y como se indica en la Figura 6.

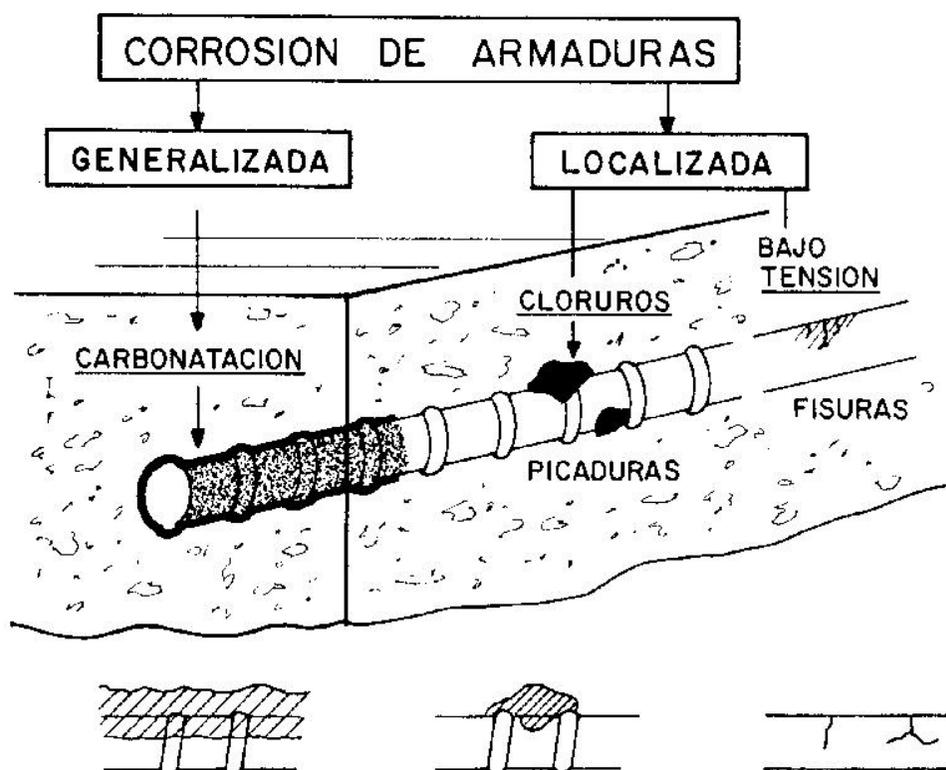


Figura 6. Tipología de la corrosión de la armadura en el hormigón armado (extraída de [58])

La Figura 6 también indica, para los tipos de corrosión especificados, las situaciones que podrían provocar dicha corrosión: 1) cuando el hormigón se carbonata (como sucede en ambientes urbanos e industriales, con altas concentraciones de CO_2 en la atmósfera), 2) cuando existen iones cloruro en el medio (tanto procedentes del agua de mar como de otras

fuentes) o 3) cuando las armaduras están sometidas simultáneamente a un medio corrosivo y a tensiones de tracción elevadas de forma permanente (por ejemplo, en estructuras pretensadas) induciéndose fenómenos de fragilización en el acero. En esas circunstancias, las armaduras en el hormigón se despasilan y comienza su corrosión activa [48,59]. Es entonces cuando se dice que el acero está *activo*.

Técnicas de medida para identificar el inicio de la corrosión de armaduras

Para la identificación del inicio de corrosión, sólo las técnicas electroquímicas son fiables. Dentro de las técnicas electroquímicas utilizadas para la detección del inicio de corrosión de armaduras, sin duda deben destacarse las dos más empleadas, y que son la medida del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la resistencia de polarización (R_p).

La monitorización del potencial de corrosión (E_{corr}) es el procedimiento más empleado en la inspección rutinaria de estructuras de hormigón armado [60,61]. Existe incluso normativa [62,63] que describe su uso y su interpretación. A modo de ejemplo, en la Figura 7 puede observarse el esquema de medida del potencial de corrosión sobre la superficie del hormigón que prescribe la norma UNE 112083:2010 [62].

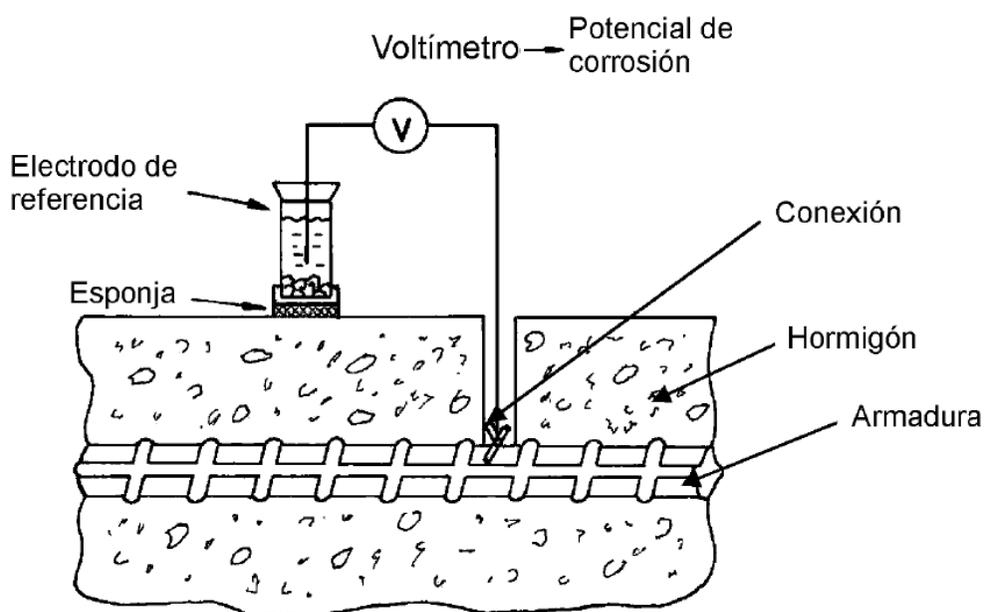


Figura 7. Esquema de medición del potencial de corrosión, E_{corr} , sobre la superficie del hormigón (extraída de [62])

Como se observa en la Figura 7, la celda la componen el electrodo de trabajo (una armadura de acero), y el electrodo de referencia (que suele ser un electrodo de cobre/sulfato de cobre para medidas in-situ o un electrodo saturado de calomelanos o de plata/cloruro de plata para medidas en laboratorio), ambos conectados a través del electrolito (el hormigón) y de un voltímetro de alta impedancia.

Aunque E_{corr} es un parámetro termodinámico, es comúnmente empleado, y también encontrado en algunas normas [62,63], para diferenciar entre la probabilidad de existencia de una corrosión activa y pasiva. En la norma UNE 112083:2010 [62], a cada potencial se

le asocia una determinada probabilidad de corrosión que ha sido basada en la experiencia que se tiene ya adquirida con la técnica. A continuación se especifica la probabilidad de corrosión que la norma UNE 112083:2010 [62] asocia a cada rango de potenciales (medidos respecto un electrodo saturado de calomelanos):

- Para potenciales más positivos que -0.20 V, se estima un 90% de probabilidad de que el acero no se esté corroyendo en el momento de la medida.
- Si los potenciales se encuentran entre -0.20 and -0.35 V, se dice que la actividad de corrosión es incierta, y esto se asocia con un 50% de probabilidad de corrosión del acero.
- Si los potenciales son más negativos que -0.35 V, hay más de un 90% de probabilidad de que exista corrosión activa en el área examinada en el momento de la medida.

No obstante, debe hacerse hincapié en que los rangos de potencial y su probabilidad de corrosión asociada mencionados anteriormente vienen de la experimentación con acero al carbono y deben ser usados con mucha precaución cuando se emplean otro tipo de armaduras, como aceros galvanizados o inoxidable.

Pero además de la relación mencionada entre rangos de potencial de corrosión y probabilidad de corrosión, varios autores [64,65] han relacionado, en armaduras de acero al carbono, caídas bruscas del E_{corr} mayores de 150 mV con inicio de corrosión. No obstante, tal descenso en E_{corr} no tiene por qué necesariamente resultar siempre en un estado de corrosión activa, puesto que a veces las armaduras son capaces de recuperarse y repasivarse [66]. Es por ello que la caída de E_{corr} necesitaría prolongarse en el tiempo para ver si efectivamente ha ocurrido el inicio de corrosión, algo en lo que actualmente se está trabajando en diferentes comités como el de RILEM TC 235-CTC, o bien recurrir a la medición de otro parámetro electroquímico, como por ejemplo la resistencia de polarización, y a partir del cual se puede conocer la cinética de corrosión, como se explica a continuación.

La técnica de la resistencia a la polarización lineal (RPL) es un método muy establecido para determinar la velocidad de corrosión [67] y, con ella, la detección del inicio de corrosión, mediante la aplicación de un criterio que relaciona la velocidad de corrosión con la despasivación. Al igual que ocurre con el potencial de corrosión, también existe normativa que regula la medición de la resistencia de polarización [68]. La Figura 8 muestra el esquema que recoge la norma UNE 112072:2011 [68] para la realización de la medida de R_p en una probeta de mortero u hormigón con un contraelectrodo externo.

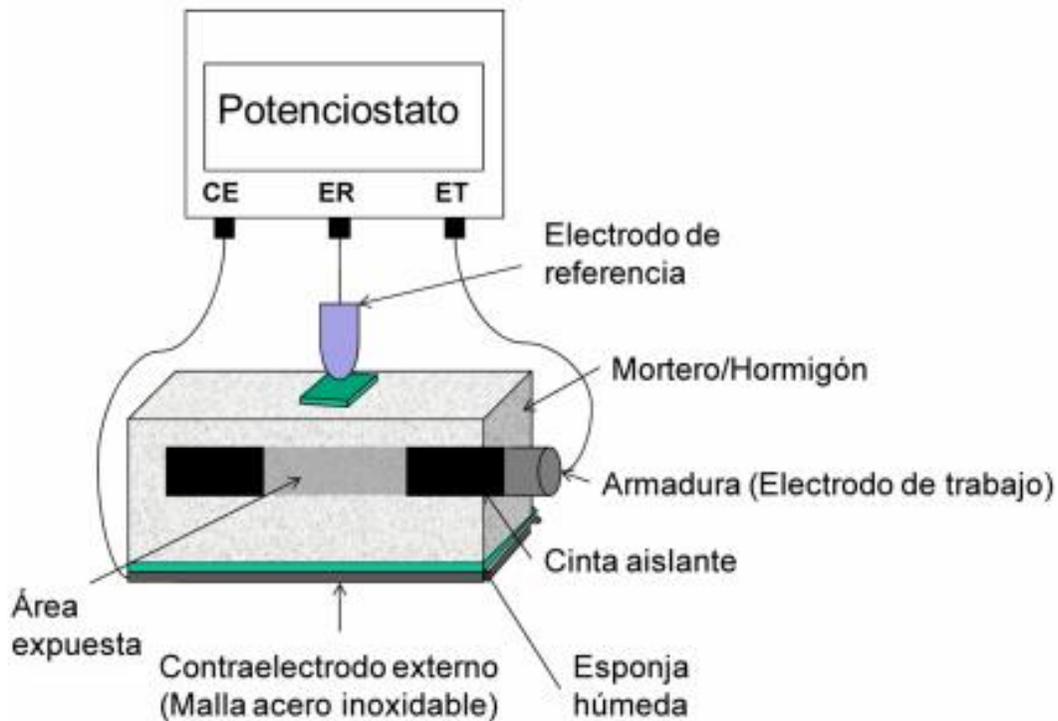


Figura 8. Esquema de disposición de electrodos y conexiones para la realización de la medida de R_p (extraída de [68])

Siguiendo la disposición de electrodos y conexiones de la Figura 8, la técnica de la resistencia de polarización consiste en medir el potencial de corrosión (E_{corr}) y aplicar una polarización a la armadura en el entorno de E_{corr} . La norma UNE 112072:2011 [68] establece que es suficiente una polarización de ± 10 a ± 30 mV desde el E_{corr} . Durante la polarización a una determinada velocidad de barrido (la norma UNE 112072:2011 [68] indica que 10 mV/min proporciona resultados adecuados), se registra la respuesta de corriente. Para una pequeña perturbación del potencial respecto E_{corr} , existe una relación lineal entre el cambio en la corriente aplicada por unidad de área del electrodo (Δi) y el cambio en el voltaje que se mide (ΔE). La relación $\Delta E/\Delta i$ se llama *resistencia a la polarización* (R_p), pero debe ser corregida por la resistencia óhmica del sistema (se explica más adelante). A partir de R_p , se calcula la intensidad de corriente de corrosión, siguiendo la siguiente expresión

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p * A}$$

Ecuación 1

Donde B es un parámetro que puede variar entre 13 y 52 mV, dependiendo del sistema, y A el área de exposición de la armadura, en cm^2 .

Una vez calculada la i_{corr} , se debe identificar si la armadura se encuentra en un estado pasivo o activo de corrosión. La Tabla 2 muestra los criterios de valoración más aceptados para determinar el nivel de corrosión de una armadura, tanto a partir de la intensidad de corrosión como de la velocidad de corrosión, v_{corr} , presentada en términos de penetración de ataque.

Tabla 2. Valores límite de intensidad de corrosión y velocidad de corrosión para identificar el nivel de ataque de la armadura

Intensidad de corrosión, i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión, v_{corr} ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Nivel de corrosión
<0.1	<1.16	Despreciable
0.1 a 0.5	1.6 a 5.8	Bajo
0.5 a 1	5.8 a 11.6	Moderado
>1	>11.6	Alto

Como puede apreciarse en la Tabla 2, las medidas de i_{corr} están relacionadas con la cantidad de corrosión de una estructura de hormigón armado y, por consiguiente, con su vida útil, hecho que confiere un gran interés práctico a la realización de estas medidas.

Compensación de la resistencia óhmica del sistema

En sistemas muy resistivos, como morteros y hormigones, se producen fenómenos de caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia, que debe ser compensada.

La mayoría de los potenciostatos que se fabrican en la actualidad poseen sistemas de compensación de caída óhmica (por el método de realimentación positiva de la corriente “positive feedback” o por el método de interrupción de corriente). Sin embargo, se recomienda determinar la resistencia óhmica del sistema, y hacerlo posteriormente a la medida de R_p . Determinadas la resistencia de polarización medida ($R_{p,medida}$) y la resistencia óhmica (R_Ω), la resistencia de polarización real ($R_{p,real}$) se calcula atendiendo a la siguiente expresión:

$$R_{p,real} = R_{p,medida} - R_\Omega$$

Ecuación 2

Corrosión por cloruros

Como ya se mencionó anteriormente, la presencia de iones cloruro en el ambiente donde está situada una estructura de hormigón armado puede llevar a la corrosión de armaduras.

En mayor o menor medida, dependiendo de las condiciones de humedad del entorno de la estructura y de las propiedades físico-químicas del hormigón [1], los iones cloruro penetran a través del hormigón endurecido desde el ambiente en el que la estructura está ubicada hacia las armaduras. Cuando estos iones se encuentran en cantidad suficiente, la película pasiva se destruye de forma localizada, dejando al descubierto pequeñas superficies de las armaduras que son atacadas por los iones cloruro y que, tras un cierto tiempo, sufren procesos de corrosión en forma de picaduras [69]. La Figura 9 muestra el estado superficial de una armadura que ha sufrido procesos de corrosión localizada.



Figura 9. Armadura en un estado avanzado de corrosión por ataques locales

La corrosión por cloruros de las armaduras de una estructura de hormigón puede manifestarse en distintos ambientes, y con diferente nivel de agresividad, dependiendo de la cantidad de cloruros, su procedencia y otros aspectos como los atmosféricos. Es por ello que las normativas de hormigón estructural suelen indicar las diferentes clases de exposición a las que una estructura podría verse sometida [70,71]. En la Tabla 3 se han transcrito todas las clases de exposición que la norma EN 206:2013 [71] clasifica dentro del grupo de aquéllas que promueven corrosión inducida por cloruros, agente agresivo estudiado en la presente tesis doctoral.

Tabla 3. Clases de exposición de corrosión inducida por cloruros

Clases de exposición		Designación de la clase	Descripción del ambiente	Ejemplos informativos donde las clases de exposición pueden ocurrir
Corrosión inducida por cloruros	Agua de mar. Donde el hormigón que contiene las armaduras u otro metal embebido está sujeto al contacto con cloruros del agua de mar o aire que lleve sal originaria del agua de mar, la exposición debe ser clasificada como:	XS1	Expuestos a sal aerotransportada pero no en contacto directo con agua de mar	Estructuras cerca de la costa o en la propia costa
		XS2	Permanentemente sumergido	Partes de estructuras marinas
		XS3	Zonas de mareas, salpicaduras o spray	Partes de estructuras marinas
	Cloruros de procedencia diferente a los de agua de mar. Donde el hormigón que contiene las armaduras u otro metal embebido está sujeto al contacto con cloruros del agua que contiene cloruros, incluyendo sales de deshielo, de fuentes distintas al agua de mar, la exposición debe ser clasificada como:	XD1	Humedad moderada	Superficies de hormigón expuestas a cloruros aerotransportados
		XD2	Húmedo, raramente seco	Piscinas; hormigones expuestos a aguas industriales con cloruros
		XD3	Ciclos de humedad y sequedad	Partes de puentes expuestas a spray

Como puede verse en la Tabla 3, existen tres clases de exposición, con sus correspondientes ambientes, donde la corrosión puede ser inducida por cloruros de agua de mar (denominadas

como *XS1*, *XS2* y *XS3*) y tres clases donde la corrosión es inducida por cloruros de procedencia distinta a los marinos (identificadas como *XD1*, *XD2* y *XD3*).

Consecuencias estructurales de la corrosión de armaduras

La corrosión de las armaduras tiene, por supuesto, consecuencias sobre el comportamiento mecánico de una estructura. A modo de ejemplo, la Figura 10 muestra el estado de la pila de un puente debido a la corrosión de sus armaduras.



Figura 10. Pila de un puente dañada por corrosión de las armaduras (extraída de [72])

De forma esquemática, en la Figura 11 se representan las consecuencias de la corrosión de armaduras en el comportamiento estructural.

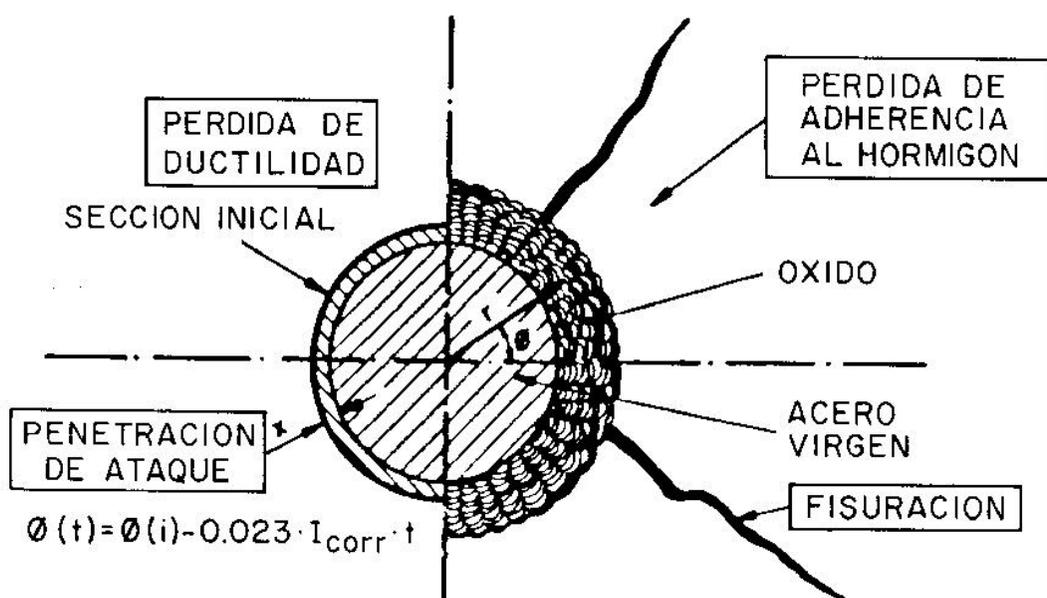


Figura 11. Consecuencias de la corrosión de las armaduras en el comportamiento estructural (extraído de [73])

Los óxidos de hierro que se forman en la superficie de las armaduras a consecuencia de la corrosión pueden tener un volumen hasta 6 veces mayor que el del hierro original [74]. Este aumento de volumen de las armaduras es soportado por el hormigón pero, de seguir avanzando la corrosión, éste puede acabar fisurándose (ver Figura 11). Además, la presencia de óxidos hace que disminuya la adherencia del hormigón (ver Figura 11). La aparición de fisuras en el hormigón y la pérdida de adherencia pueden acabar provocando desprendimientos del recubrimiento.

Además, el diámetro de las armaduras disminuye a consecuencia de la corrosión, puesto que parte del hierro se ha consumido en la formación de los productos de corrosión, lo que provoca una pérdida de ductilidad de la estructura (ver Figura 11), que se vuelve más frágil.

La Figura 12 refleja la pérdida del comportamiento mecánico de una estructural a partir del momento en que comienza la corrosión de sus armaduras.

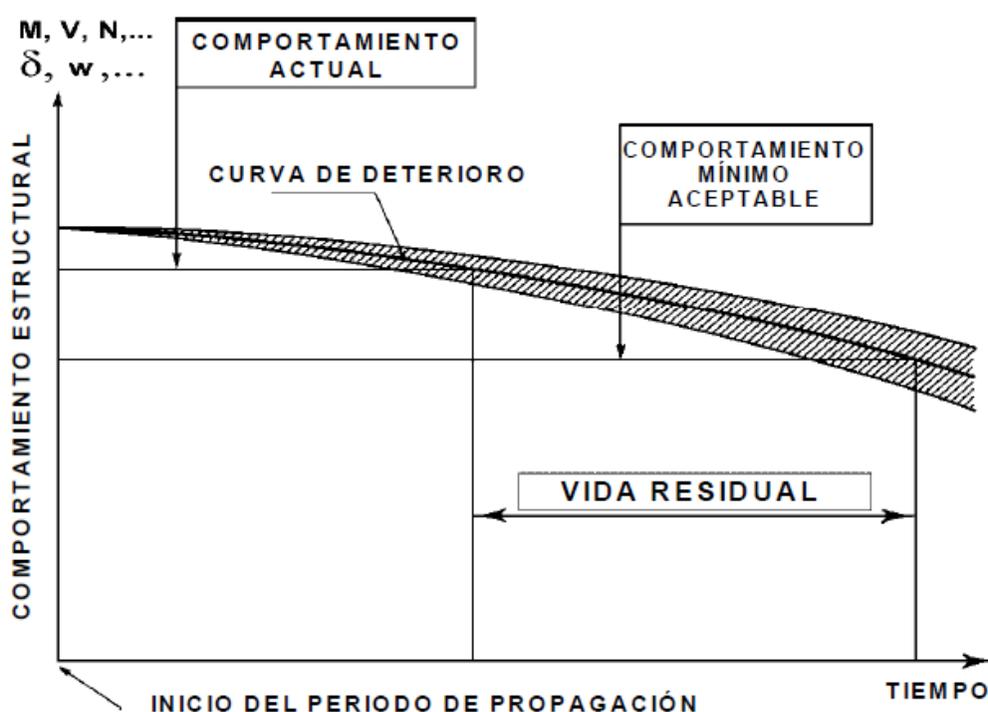


Figura 12. Deterioro de una estructura con el tiempo (extraída de [73])

A medida que la corrosión se va propagando, los esfuerzos que son capaces de desarrollarse en la estructura disminuyen, tal y como refleja la curva de deterioro representada en la Figura 12. Esta curva permite inferir la vida residual de una determinada estructura a través de la evaluación del comportamiento estructural de la misma en un determinado momento y conociendo los requisitos mínimos que se le exigen.

1.2.2. Vida útil de las estructuras de hormigón armado

Según el *European Committee for Standardization* y la *International Organization for Standardization* [75], la vida útil de diseño es el periodo durante el que se asume que una estructura o parte de ella va a estar en servicio para el uso pretendido.

Modelos de predicción de vida útil

Como se ha mencionado anteriormente, la vida útil de las estructuras de hormigón puede verse significativamente reducida a causa de la corrosión de sus armaduras y puede llegar a ser necesaria una gran inversión para el mantenimiento y la reparación de estas estructuras.

En este marco, los ingenieros están tratando de considerar la durabilidad de las estructuras de hormigón armado desde la etapa de diseño mediante el desarrollo y la aplicación de modelos para la predicción de la vida útil de las estructuras [76–78].

La mayoría de los modelos de predicción de vida útil están basados en el modelo fenomenológico bien estructurado de Tuutti [79], que propone dos etapas sucesivas para el proceso de corrosión de armaduras en hormigón, tal y como puede observarse en la Figura 13, conocida habitualmente como *diagrama de Tuutti*.

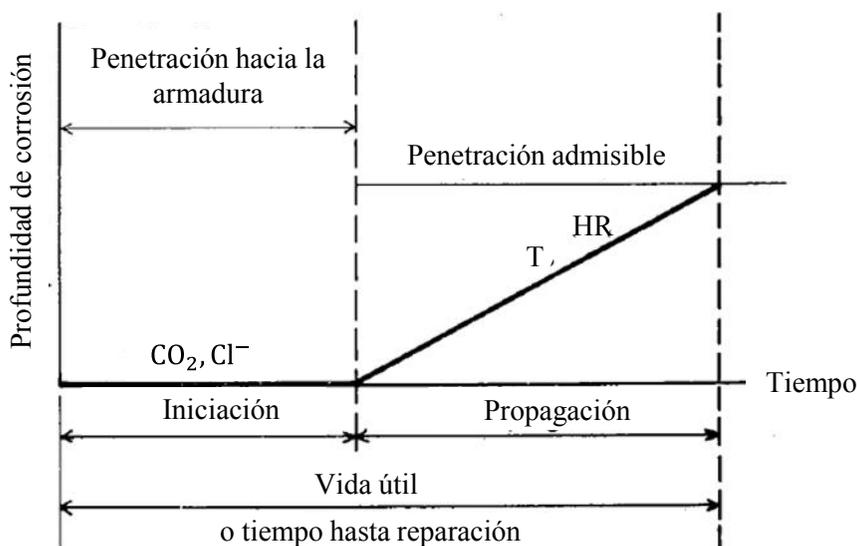


Figura 13. Modelo de Tuutti para la predicción de la vida útil (extraída de [79] y traducida al español)

La primera etapa, también conocida como *periodo de iniciación* (ver Figura 13), empieza con el transporte de las especies agresivas (CO_2 de la atmósfera o cloruros) hacia las armaduras y termina con el inicio de corrosión de las mismas debido a la rotura que producen los agresivos en la capa pasiva.

La segunda etapa, *periodo de propagación* (ver Figura 13), empieza con la despasivación de las armaduras y termina cuando la estructura pierde los requisitos de seguridad que se le han exigido.

Al tiempo total que suman las dos etapas descritas anteriormente es a lo que Tuutti llamó *vida útil* o *tiempo hasta reparación*, y viene expresado por la siguiente ecuación

$$t = t_{ini} + t_{prop}$$

Ecuación 3

Siendo

t la vida útil o tiempo hasta reparación

t_{ini} el tiempo hasta el inicio de corrosión

t_{prop} el tiempo de propagación de la corrosión hasta un cierto nivel de daño

Con el paso del tiempo y la generación de nuevo conocimiento, el *diagrama de Tuutti* ha ido evolucionando. En un informe preparado por el grupo de trabajo 5.8 de la FIB [80], puede apreciarse un diagrama de Tuutti modificado (ver Figura 14). Los cambios introducidos respecto al diagrama de Tuutti original fueron que desde el periodo de iniciación se asume que la estructura se va deteriorando, aunque de forma muy paulatina, y que durante el periodo de propagación el daño crece exponencialmente con el tiempo, y no de forma lineal, como se planteaba en el modelo original. Además, en esta última etapa, la de propagación, el modelo modificado, para cada nivel de deterioro, el fallo que ocurre en la estructura (Figura 14).

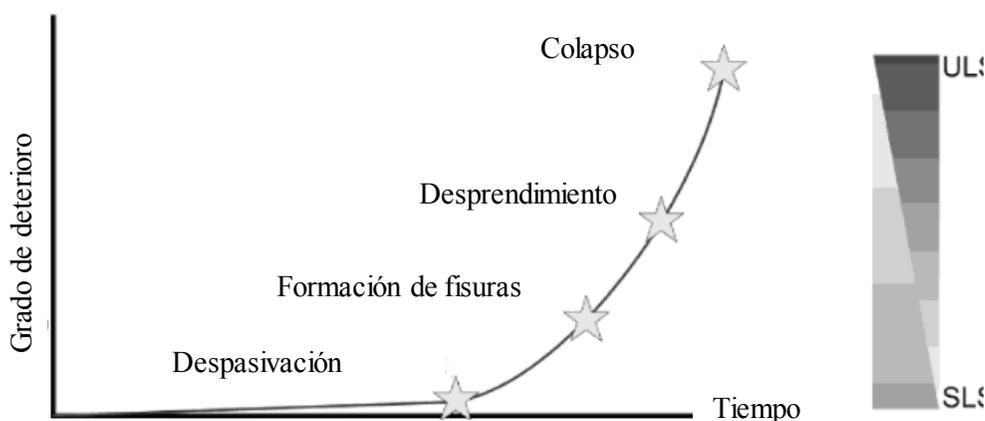


Figura 14. Daño producido por corrosión en una estructura de hormigón armado (extraída de [80] y traducida al español)

En el trabajo realizado por Angst et al. sobre las características de la interfase acero-hormigón entre el periodo de pasivación y despasivación de las armaduras [53], puede encontrarse otro ejemplo de un diagrama modificado de Tuutti. La mejora que puede apreciarse en la Figura 15 respecto al diagrama de Tuutti es la consideración de la despasivación (inicio de corrosión) como un intervalo de tiempo y no como un momento puntual, como se sugirió en [81].

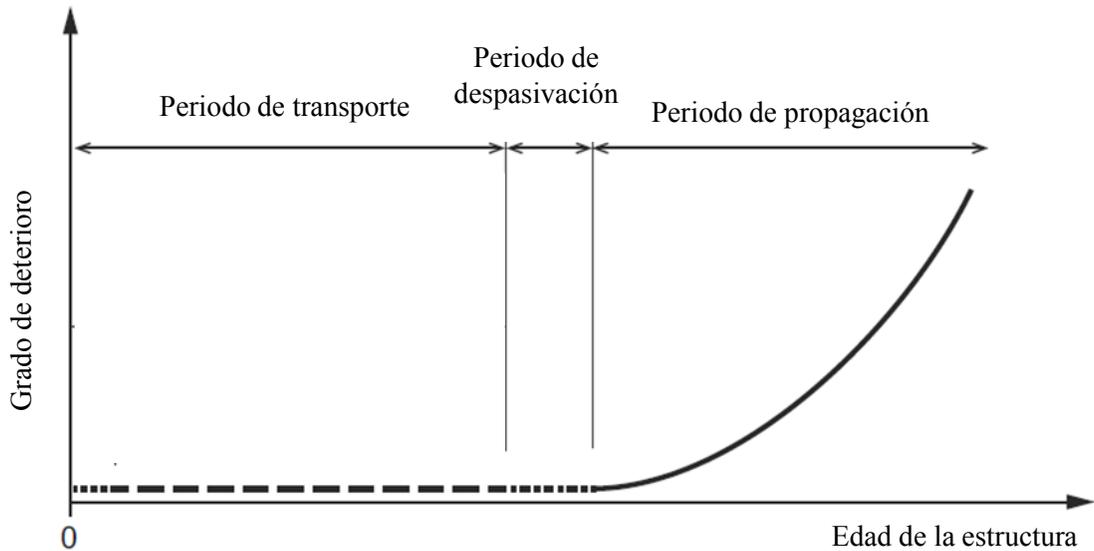


Figura 15. Esquema de vida útil propuesto por Angst et al. (extraída de [53] y traducida al español)

Es decir, que atendiendo a la Figura 15 la vida útil o el tiempo hasta reparación no es la suma de dos etapas sino de tres, y se calcula siguiendo la siguiente expresión

$$t = t_{transporte} + t_{despasivación} + t_{propagación}$$

Ecuación 4

Independientemente de los matices de cada modelo, conviene, en este momento, detenerse para tratar de cuantificar la vida útil de las estructuras de hormigón armado a partir de los periodos que la constituyen. Esta cuantificación se va a realizar para el caso de estructuras de hormigón expuestas a ambientes con cloruros, el agente agresivo estudiado en la presente tesis doctoral.

Cuantificación de la vida útil: Periodo de transporte de cloruros

El primer periodo que caracteriza la vida útil de una estructura de hormigón expuesta a un ambiente con cloruros es el periodo de transporte de estos iones desde dicho ambiente hasta las armaduras. Concretamente, lo que se cuantifica es el periodo de tiempo que tardan los cloruros en llegar desde la superficie de la estructura hasta la profundidad de las armaduras que se encuentran en una posición más externa de la mencionada estructura.

Para llevar a cabo esa cuantificación, es necesario en primer lugar conocer, o asumir, la forma de transporte de los iones cloruro en el hormigón. A partir de ahí, el cálculo de los parámetros que caracterizan el transporte de estos iones en el hormigón permitirá cuantificar el tiempo que éstos tardan en llegar a las armaduras.

Proceso de transporte de los iones cloruro en estructuras de hormigón: difusión

Cuando una estructura de hormigón se encuentra en un ambiente contaminado con cloruros, estos iones tienden a penetrar a través del hormigón. Los mecanismos de transporte de los

cloruros a través del hormigón responden a diversos procesos como la difusión o la acción capilar, pero son los procesos de difusión los que controlan principalmente el transporte.

Colleparidi et al. fueron quienes primero propusieron que la penetración de cloruros en estructuras de hormigón expuestas a ambientes con estos iones sucedía mediante procesos de difusión [82] y que, por tanto, el contenido de cloruros al nivel de las armaduras podía ser calculada a partir de la solución de la ecuación que describe este fenómeno, la segunda ley de Fick.

A partir de ese momento, la mayoría de los modelos se basan en los mismos principios de las leyes de Fick. No obstante, antes de presentar algunos de estos modelos, puede ser interesante dar algunas nociones del fenómeno de la difusión, las mencionadas leyes de Fick y de dónde procede la ecuación con la que se calcularán los parámetros que caracterizan el transporte de los cloruros a través del hormigón.

- *Primera ley difusión de Fick*

La teoría matemática de la difusión en materiales isotrópicos está basada en la hipótesis de que la tasa de transferencia de masa de la sustancia difusiva a través de la unidad de área es proporcional al gradiente de concentración medida de forma perpendicular a esa sección.

En 1855, Fick fue el primero en estudiar el movimiento aleatorio de las moléculas en la transferencia de masa y, a partir de ahí, todos los fenómenos de difusión están basados en esta ley que, para una sustancia que se difunde en la dirección x , tiene la expresión siguiente

$$j_c = -D \frac{\delta}{\delta x} C(x, t)$$

Ecuación 5

Donde

j_c es la tasa de transferencia de masa por unidad de área

C es la concentración de la sustancia difusiva

X es la coordenada de espacio medida de forma perpendicular a la sección

D es el coeficiente de difusión.

- *Ecuaciones del balance de masa*

La ecuación diferencial fundamental en un medio isotrópico puede ser obtenida tanto para el contenido de cloruros totales, libres o combinados, pero la más sencilla se consigue empleando la cantidad de cloruros totales. La Figura 16 muestra un esquema del balance de masa de los cloruros totales que se produce en una longitud dx de un medio isotrópico.

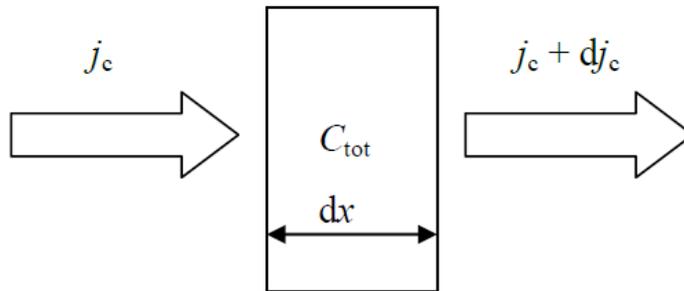


Figura 16. Balance de masa en una dimensión

De acuerdo con la Figura 16, la ecuación del balance de masa sigue la expresión

$$\frac{\delta}{\delta t} C = - \frac{\delta}{\delta x} j_c$$

Ecuación 6

- Segunda ley de difusión de Fick

La segunda ley de difusión de Fick, que procede de la combinación de la primera ley de difusión de Fick y la ecuación del balance de masa suponiendo que no se produce la combinación de los cloruros [83], viene representada por la siguiente expresión

$$\frac{\delta}{\delta t} C = \frac{\delta}{\delta x} (-j_c) = \frac{\delta}{\delta x} \left[- \left(D \frac{\delta}{\delta x} C(x, t) \right) \right] = D \frac{\delta^2}{\delta x^2} C(x, t)$$

Ecuación 7

Una vez descrito el fenómeno de la difusión y la procedencia de la segunda ley de difusión de Fick, se explican a continuación algunos de los modelos de transporte de cloruros más utilizados, todos ellos obtenidos a partir de la solución de la mencionada ley.

Modelos de transporte de los iones cloruro en el hormigón

La utilidad de los modelos de transporte de cloruros es incuestionable porque la mayoría de ellos permiten usar los resultados de ensayos de laboratorio para estimar el coeficiente de difusión de cloruros y el contenido de cloruros en la superficie o predecir el contenido de cloruros a cualquier profundidad del hormigón en el futuro.

Algunos de los modelos de transporte de cloruros más empleados son los siguientes:

- La función de error de Crank

La solución más simple de la segunda ley de Fick se obtiene cuando tanto el coeficiente de difusión de cloruros como el contenido de cloruros en la superficie se suponen constantes. Dicha solución es conocida como la función error [83] y viene expresada por la siguiente ecuación

$$C_{x,t} = C_S(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right))$$

Ecuación 8

Donde

$C_{x,t}$ es el contenido de cloruros medido a una profundidad media x y a un tiempo de exposición t (% en masa de hormigón)

C_S es el contenido de cloruros calculado en la superficie de exposición (% en masa de hormigón)

x es la profundidad desde la superficie hasta el punto medio de la capa analizada (m)

D es el coeficiente de difusión de cloruros aparente o en estado no estacionario (m^2/s). El término *aparente* es debido a que la velocidad de los iones cloruro está afectada por la concentración y la valencia de otras especies iónicas que también se encuentran en la solución de los poros, así como por la retención de estos iones por las fases sólidas de la pasta de cemento, lo que ocasiona que el flujo de cloruros no sea constante, es decir, sea *no estacionario*.

t es el tiempo de exposición (s)

erf es la función de error (también conocida como *Función de error de Gauss*) definida por la siguiente expresión:

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du$$

Ecuación 9

- *La función error del proyecto DuraCrete/DARTS*

Debido a que existen evidencias experimentales que muestran el cambio del coeficiente de difusión con el tiempo, muchos modelos basados en las leyes de Fick imponen que este parámetro sea dependiente del tiempo. Éste es el caso del modelo que se creó en el ámbito de los proyectos DuraCrete [77] y DARTS [84]. Dicho modelo también considera la posibilidad de que el hormigón contenga un contenido inicial de cloruros antes de su exposición, C_0 . La función de error de este modelo se expresa como sigue

$$C_{x,t} = C_0 + (C_S - C_0)\left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D(t)t}}\right)\right)$$

Ecuación 10

Siendo

$$D = k_e * D_{RCM,0} * k_t * A(t)$$

Ecuación 11

Donde

k_e es la variable de transferencia del ambiente (adimensional), y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$k_e = e^{b_e \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{real}} \right)}$$

Ecuación 12

Donde

b_e es la variable de regresión (K),

T_{ref} es la temperatura de referencia (K),

T_{real} es la temperatura del elemento estructural o del ambiente,

$D_{RMC,0}$ es el coeficiente de migración de cloruros (mm^2/s) a través del hormigón.

$A(t)$ es la función de envejecimiento del coeficiente de difusión, y sigue la siguiente expresión:

$$A(t) = \left(\frac{t_0}{t} \right)^a$$

Ecuación 13

Donde

t_0 es el tiempo de referencia (años),

a es el exponente de envejecimiento (adimensional).

Métodos de ensayo para la determinación del coeficiente de difusión de cloruros (D) y del contenido de cloruros en la superficie (Cs)

Para la cuantificación del periodo de transporte mediante la aplicación de cualquiera de los modelos mencionados anteriormente, es imprescindible conocer los parámetros que entran en juego en dichas ecuaciones. El valor de algunos de estos parámetros puede obtenerse de una medida directa o incluso el propio modelo lo proporciona, como sucede por ejemplo con la temperatura del elemento estructural o con la variable de regresión. Sin embargo, otros parámetros como el coeficiente de difusión de cloruros (D) o el contenido de cloruros en la superficie (Cs) requieren de la aplicación de métodos de ensayo para su determinación.

Existen diversos métodos de ensayo para la determinación del coeficiente de difusión de cloruros y el contenido de cloruros en la superficie, unos basados en el transporte natural de cloruros [85–87] y otros acelerando dicho transporte con acciones eléctricas externas [88,89].

A su vez, como los iones cloruro puede reaccionar con las pastas de cemento quedando ligados a ellas, es necesario, a la hora de definir las condiciones del ensayo, distinguir al menos dos tipos de coeficientes de difusión:

- Coeficiente de difusión en estado estacionario: es el que se calcula cuando se alcanza un flujo constante de iones cloruro durante el tiempo del ensayo. Debido a las condiciones del ensayo, este coeficiente de difusión no tiene en cuenta el potencial del hormigón para ligar cloruros.
- Coeficiente de difusión en estado no-estacionario: es el que se calcula cuando el flujo de cloruros durante el tiempo del ensayo es variable. Debido a las condiciones del

ensayo, este coeficiente de difusión tiene en cuenta la capacidad del hormigón para ligar cloruros.

Tanto para el caso en el que el transporte de cloruros es natural como cuando es acelerado, la mayoría de métodos de ensayo mantienen muchas similitudes entre sí. Es por ello que a continuación se describen de forma general, y sin entrar en los detalles de cada método, las bases más importantes que suelen regir la mayoría de métodos de ensayo, tanto para el caso de transporte natural como para el acelerado y la determinación de los coeficientes de difusión estacionario y no estacionario.

- Determinación de D y C_s en estado no estacionario a partir de ensayos de penetración natural de cloruros [85–87]

Existen diversos ensayos para hacer penetrar los cloruros en el hormigón de forma natural, como el descrito en la norma europea EN 12390-11 [85], en la ASTM C1556-16 [86] o el Nordtest method prescrito en la NT Build 443 [87].

Todos ellos tienen en común que las probetas deben ponerse en contacto con una disolución de cloruros, ya sea mediante la colocación de una piscina en contacto con una de las caras de la probeta, normalmente la superior, o sumergiendo la probeta. La Figura 17 muestra un esquema de una probeta sometida al contacto de una disolución de cloruros contenida en una piscina que se sella sobre la superficie superior de la probeta.

La finalidad del ensayo es que, tras un tiempo mínimo de contacto establecido, se obtiene un perfil de contenido de cloruros a distintas profundidades del hormigón a partir del cual se determina tanto el D como el C_s , ajustando dicho perfil a la solución de la segunda ley de Fick.

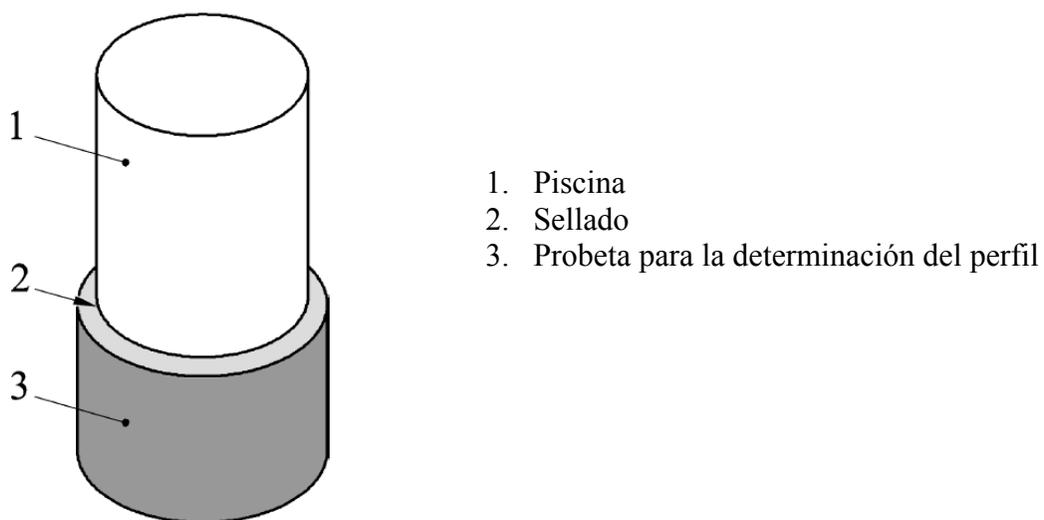


Figura 17. Esquema de probeta destinada a la determinación del perfil de cloruros y piscina sellada a la superficie de la probeta (extraída de [90] y traducida al español)

- Determinación de D y C_s en estado estacionario y no estacionario a partir de ensayos de penetración acelerada de cloruros (ensayos de migración) [88,89]

Existen varios métodos de ensayo para determinar el coeficiente de migración, entre ellos por ejemplo, el método multirregimen prescrito en la norma española UNE 83987 [88], que permite calcular el coeficiente de migración en estado estacionario y no-estacionario, o el Nordtest method que se define en la norma NT Build 492 [89].

La metodología del ensayo de todos ellos es parecida, y consiste en colocar una probeta de hormigón entre dos disoluciones diferentes, alojando una de ellas un electrodo negativo y los iones cloruro y la otra un electrodo positivo, tal y como se puede apreciar en la representación esquemática de la Figura 18 (extraída de [88]). Entonces, se aplica una diferencia de potencial a través de la probeta y los iones, al verse atraídos por el electrodo positivo, migran hacia él atravesando el hormigón, de ahí a estos ensayos se les conozca habitualmente por *ensayos de migración*. El incremento en la concentración de cloruros en el anolito se mide a partir de la determinación de la conductividad eléctrica del mismo.

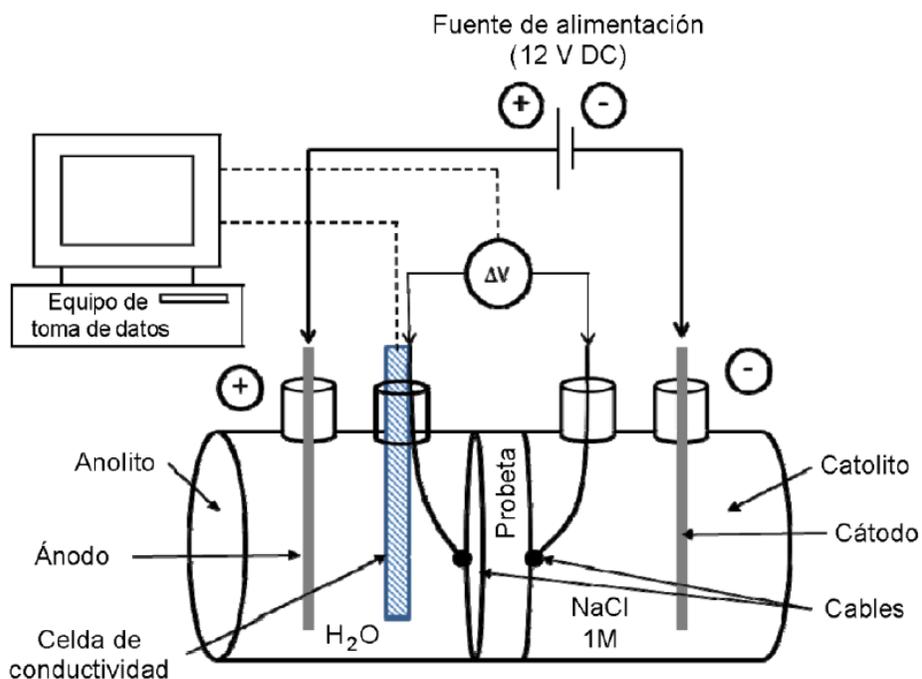


Figura 18. Esquema del método de ensayo de transporte acelerado de cloruros (extraído de [88])

Este método de ensayo permite además determinar los coeficientes de migración de cloruros tanto en estado estacionario (D_s) como no estacionario (D_{ns}). El estado estacionario se alcanza cuando el flujo de iones cloruro hacia el catolito es constante. El periodo de estado no estacionario es el correspondiente al *tiempo de paso*.

Valores de D y C_s encontrados en la literatura y factores que influyen en ambos parámetros

Es frecuente que en la mayoría de los trabajos relacionados con el transporte de cloruros se aporten valores del coeficiente de difusión y del contenido de cloruros en la superficie. Tal y como puede deducirse de los trabajos existentes en la literatura, tanto el D como el C_s

están afectados por variables como el agua/cemento de la mezcla [91–96], el tipo de cemento [92–94,97–99], el tipo de cloruros [100] o el tiempo de exposición a una fuente con estos iones [99,101], entre otras. En la Tabla 4 se presentan algunos valores del D y del C_s deducidos de probetas que fueron sometidas, en laboratorio, a la penetración natural de cloruros a través de su exposición a disoluciones que contenían estos iones, así algunos de los factores influyentes en estos dos parámetros. La Tabla 5 muestra resultados que proceden de ensayos de migración cloruros.

Tabla 4. Valores de D y de C_s procedentes de ensayos de penetración natural encontrados en la literatura

C_s (% spe)	D ($\cdot 10^{-12}$ m ² /s)	Composición de la amasada		Tiempo de curado (d)	Tipo elemento	Exposición		Referencia
		Tipo de cemento	a/c			Tipo	Duración (d)	
4.08	-	OPC	0.4	-	Probeta	Sumergida en disolución	730	[95]
2.55			0.5					
1.33			0.6					
-	4.7	OPC	0.45	28	Probeta	Piscina lateral	315	[97]
-	0.9	OPC-SR						
-	0.9	50% ESC						
-	6.5	30% ESC						
-	13.7	OPC	0.4	-	Probeta	Piscina superior	84	[91]
-	33.6		0.5					
-	62.2		0.6					

Para un mismo tipo de cemento, puede observarse en la Tabla 4 que a menor relación a/c se obtienen mayores contenidos de cloruros en la superficie [95] pero menores coeficientes de difusión de cloruros [91], fruto de la menor porosidad del hormigón. La misma tendencia se observa en los coeficientes de migración de cloruros (ver Tabla 5), mayores cuanto más alta es la relación a/c [102].

También para un mismo tipo de cemento, y a partir de los ensayos de migración de cloruros (ver Tabla 5), puede observarse que las probetas que han sido curadas durante un mayor tiempo revelan coeficientes de migración de cloruros más pequeños [102,103], resultado de una generación mayor de productos de hidratación que hace más compacta la matriz de hormigón.

El efecto del tiempo de exposición a la fuente de cloruros también puede deducirse de los ensayos de penetración de cloruros (ver Tabla 4). Para un mismo tipo de cemento, mientras que parece claro que el C_s aumenta con el tiempo de exposición [93,94,99,101], el coeficiente de difusión no siempre disminuye por efecto del envejecimiento [93,94,99,101].

La Tabla 4 y Tabla 5 también dejan ver la influencia del tipo de cemento en la penetración y transporte de cloruros a través del hormigón. Concretamente, mediante la sustitución parcial del cemento por adiciones minerales se consiguen valores más pequeños del coeficiente de difusión [92–94,97–99] y migración de cloruros [102–104], así como se logra que los cloruros tengan mayor dificultad para penetrar en el hormigón, de ahí los valores más altos de contenido de estos iones en la superficie. En el apartado siguiente se explica con más detalle el papel de las adiciones minerales en el transporte de cloruros a través del hormigón.

Tabla 5. Valores de D procedentes de ensayos de migración de cloruros de la literatura

C _s (% spc)	Dm ($\cdot 10^{-12}$ m ² /s)	Estado	Composición de la amasada		Tiempo de curado (d)	Ensayo (norma)	Referencia	
			Tipo de cemento	a/c				
-	10.9	No estacionario	OPC	0.4	-	NT Build 492	[104]	
-	5.4		20% ESC	0.45				
-	33.4	No estacionario	6-20% FC	-	28	NT Build 492	[103]	
-	18.4		6-20% FC y 30% ESC					
-	7.3		6-20% FC y 50% ESC					
-	4.1		6-20% FC y 70% ESC					
-	26.2		6-20% FC		112			
-	10		6-20% FC y 30% ESC					
-	4.8		6-20% FC y 50% ESC					
-	3		6-20% FC y 70% ESC					
-	26.3		6-20% FC		224			
-	8.8		6-20% FC y 30% ESC					
-	3.6		6-20% FC y 50% ESC					
-	2.1		6-20% FC y 70% ESC					
-	27.8		6-20% FC		336			
-	9.31		6-20% FC y 30% ESC					
-	3.7		6-20% FC y 50% ESC					
-	1.9		6-20% FC y 70% ESC					
-	18.7		6-20% FC		448			
-	7.6		6-20% FC y 30% ESC					
-	3		6-20% FC y 50% ESC					
-	1.5		6-20% FC y 70% ESC					
-	19.5		6-20% FC		672			
-	8		6-20% FC y 30% ESC					
-	3		6-20% FC y 50% ESC					
-	1.5		6-20% FC y 70% ESC					
-	15.6	No estacionario	OPC	0.35	3	NT Build 492	[102]	
	10.6		OPC		28			
	9.9		OPC		56			
	9.5		OPC		90			
	8.4		30% ESC		3			
	7.9		30% ESC		28			
	6.4		30% ESC		56			
	4.3		30% ESC		90			
	10.2		OPC		0.28			3
	7.9		OPC					28
	6		OPC	56				
	3.8		OPC	90				
	2.6		30% ESC	3				
	1		30% ESC	28				
	0.7		30% ESC	56				
	0.5		30% ESC	90				

Papel de las adiciones minerales en el transporte de cloruros a través del hormigón

De entre los factores más influyentes en la protección del hormigón frente a la entrada de cloruros, debe destacarse el tipo de cemento, en cuanto a la incorporación de adiciones minerales se refiere [92–94,97–99]. A continuación, se explica brevemente el efecto de algunas de las adiciones minerales más empleadas como materiales cementantes suplementarios del cemento Portland.

La adición de filler calizo tiene dos efectos contrapuestos sobre la penetración de cloruros en el hormigón. Por un lado, la porosidad efectiva de los hormigones que incorporan filler calizo disminuye debido a que la distribución del tamaño de partícula de esta adición ayuda al refinamiento de la estructura porosa, lo que dificultaría la entrada de los cloruros [105]. Por otro lado, el filler calizo reacciona con el C_3A del OPC, lo que hace que disminuya la capacidad ligante de los cementos que incorporan esta adición respecto a la que tiene el OPC [106], dejando pasar más cloruros.

Las cenizas volantes tienen un claro efecto beneficioso frente a la entrada de cloruros [10,107–109] debido al mayor efecto ligante que presentan sobre estos iones respecto al OPC y también a la mayor generación de geles C-S-H que se produce como consecuencia de su adición, lo que provoca una estructura de poros más refinada. No obstante, debe mencionarse que su reactividad es más lenta que la del OPC [110], lo que produce una mayor porosidad en los hormigones a edades tempranas de hidratación.

Las escorias siderúrgicas de alto horno, o simplemente escorias de alto horno, son también materiales muy utilizados como adición activa para la elaboración de distintos cementos comerciales [12] destinados generalmente a la fabricación de hormigones notoriamente impermeables frente a la entrada de agentes agresivos [111]. La protección frente a la entrada de cloruros de los hormigones que contienen escorias es esencialmente debido a dos fenómenos diferentes asociados a esta adición mineral. Por un lado, las escorias tienen la habilidad de combinar iones cloruros, lo que causa una reducción significativa de la entrada de estos iones en los hormigones que contienen esta adición [107,112–114]. Además, la inclusión de escorias en cementos lleva a un mayor refinamiento de la estructura de los poros del hormigón desde edades tempranas [115], lo que trae consigo un decremento en la porosidad al agua [17] y, consecuentemente, un retraso en el transporte de los cloruros a través del hormigón. La Figura 19, extraída de [116], permite tener un orden de magnitud del retraso en la entrada de cloruros que produce la adición de escorias. Como puede observarse en la Figura 19, el coeficiente de difusión de iones de Sodio y de Cloruro disminuye alrededor de un 50% cuando el cemento lleva en su composición escorias, independientemente de la proporción en la que sean adicionadas. Este resultado es claramente un punto a favor de la utilización de las escorias como adición activa para la realización de cementos puesto que en ambientes contaminados por cloruros se necesitan hormigones con las características que las escorias aportan en relación a la resistencia que ofrecen a la entrada de los cloruros.

Cuantificación de la vida útil: Periodo de iniciación de la corrosión y contenido crítico de cloruros

La etapa de transporte de cloruros finaliza con el inicio de la corrosión en las armaduras. Si el hormigón no está carbonatado, es decir, si sigue conservando su alcalinidad, la corrosión de las armaduras sólo ocurre cuando al nivel de las mismas se alcanza un cierto contenido de cloruros, conocido como contenido crítico de cloruros o valor umbral de cloruros, C_{crit} [117].

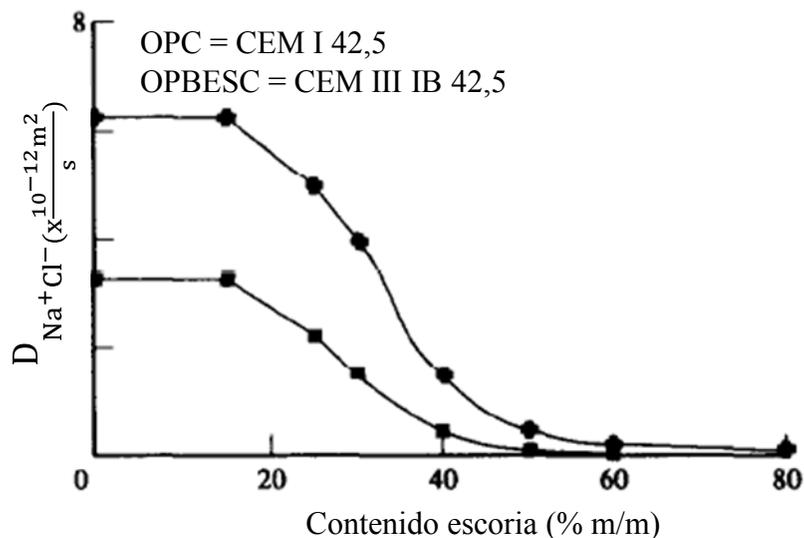


Figura 19. Dependencia del coeficiente de difusión de iones cloruro y sodio en una pasta de cemento Portland y una pasta de cemento Portland con escorias de alto horno (relación a/c 0.6, temperatura 21 °C) (El contenido en escorias viene expresado en % de masa; el marcador en forma de círculo representa la pasta de OPC y que tiene forma de cuadrado la pasta adicionada) (extraída de [116] y traducida al español)

Si bien la definición aportada en el párrafo anterior para C_{crit} puede parecer clara, debe señalarse que en la literatura existen dos formas de definir este parámetro, y que atienden al momento en el que se considera que se inicia la corrosión de las armaduras [118,119]. Unos autores defienden que la corrosión de las armaduras debe considerarse cuando empieza la despasivación de las mismas. Otros autores consideran esa primera definición demasiado conservadora y asocian C_{crit} al momento en el que se llega a un cierto nivel de deterioro de las armaduras que llaman *deterioro aceptable o visible*.

De la mera existencia de más de una definición para C_{crit} , ya puede inmediatamente deducirse que este parámetro no va a estar determinado por un único número sino por un intervalo de valores. Un intervalo, además, que generalmente está afectado por una gran variabilidad, tal y como se ve reflejado en la literatura. La definición de este parámetro mediante un intervalo de valores tiene, como se verá más adelante, consecuencias directas en las predicciones de la vida útil de las estructuras, puesto que dota estas predicciones también de una indeseable variabilidad y por tanto poca precisión.

Factores que influyen en el umbral de cloruros

Aparte de la variabilidad introducida en el umbral de cloruros como consecuencia de la elección de una de las dos definiciones anteriormente explicadas, existen también multitud de factores que influyen sobre este parámetro, algunos incluso relacionados, y que son los siguientes, tal y como se indica en [120]:

- interfase acero-hormigón
- concentración de iones hidróxidos en la solución de los poros (pH)
- potencial electroquímico del acero
- tipo de ligante (o *material cementicio*, comúnmente denominado simplemente *cemento*)
- estado de la superficie del acero
- contenido de humedad del hormigón
- disponibilidad de oxígeno en la superficie del acero
- relación agua/cemento
- resistividad eléctrica del hormigón
- grado de hidratación del hormigón
- composición química del acero
- temperatura
- procedencia de los cloruros (adicionados desde el principio en la amasada de hormigón o bien penetrando en el hormigón cuando ya está endurecido)
- tipo de catión que acompaña al ion cloruro
- presencia de otras especies, por ejemplo, sustancias inhibidoras.

Formas de expresar el umbral de cloruros

Antes de hacer un pequeño resumen sobre el rango de valores que se encuentra en la literatura para el umbral de cloruros del acero al carbono en hormigón, hay que destacar también que existen diferentes formas de expresar este parámetro. El C_{crit} puede expresarse como:

- *contenido de cloruros totales respecto al peso del cemento o del hormigón* [121–123],
- *contenido de cloruros libres respecto al peso del cemento, del hormigón o como concentración de la solución de los poros* [124],
- la relación de la actividad del ion cloruro respecto al pH de la solución de los poros, es decir, en términos de $(Cl^-)/(OH^-)$ o sólo Cl^-/OH^- [50,125,126],
- *contenido de cloruros totales relativo a la resistencia del hormigón a una caída en el pH (capacidad de neutralización de ácidos)* [123,127,128].

De entre todas las formas que se encuentran en la literatura para expresar C_{crit} , el *contenido de cloruros totales respecto al peso del cemento* es la más utilizada. La principal razón para esto es el hecho de que la medida del contenido de cloruros totales es relativamente sencilla y está bien documentada en las normas [121,122]. No obstante, si la cuantificación del cemento que contiene el hormigón es difícil, es preferible expresar C_{crit} como el *contenido de cloruros totales respecto al peso de hormigón*.

Variabilidad en el umbral de cloruros para armaduras de acero al carbono

Debida a la importancia del umbral de cloruros en la vida útil de las estructuras, existen muchos estudios cuyo objetivo es la determinación de este parámetro. Además, debido a la variabilidad anteriormente comentada que sufre este parámetro, existen también estudios que tratan de recopilar los diferentes valores encontrados en la literatura.

De entre recopilaciones de valores de umbral de cloruros para el acero al carbono, podrían destacarse por ejemplo la realizada por Alonso y Sánchez [129] o la llevada a cabo por Angst et al. [130].

Alonso y Sánchez recopilaron en [129] más de 1000 valores de umbral de cloruros de acero al carbono embebido en mortero u hormigón bajo condiciones de exposición tanto de laboratorio como de obra y procedentes de diversos ensayos (con y sin corriente eléctrica y con adición de cloruros desde el amasado o penetración de estos iones desde el exterior). Los valores de C_{crit} que se recogieron en este trabajo [129] estaban además expresados en diferentes formas. En la Figura 20 (extraída de [129]) Alonso y Sánchez muestran concretamente los valores de C_{crit} expresados como el contenido de cloruros totales respecto al peso del cemento y agrupados según el método de determinación de este parámetro. Como puede observarse en la Figura 20, existe una gran variabilidad de valores del C_{crit} , desde valores en torno al 0.1 %, obtenidos de ensayos de migración, hasta valores que llegan al 4 % de cloruros totales sobre el peso del cemento, y que proceden de ensayos naturales. Para este caso, el de ensayos de penetración natural de cloruros en laboratorio, Alonso y Sánchez reportaron un valor de C_{crit} de 1.35 ± 0.94 % de cloruros totales sobre el peso de cemento [129].

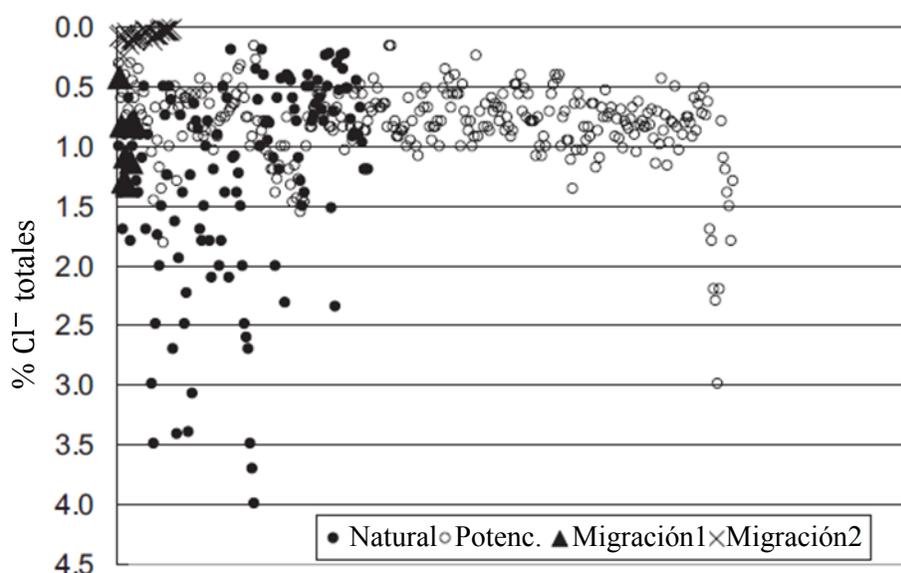


Figura 20. Valores de C_{crit} (expresados como contenido de cloruros totales respecto al peso de cemento) obtenidos de los métodos natural, potencióstático y migración (extraída de [129] y traducida al español)

Papel de las adiciones en el umbral de cloruros del acero al carbono

La inclusión de adiciones minerales puede desde afectar la alcalinidad de la solución de los poros del hormigón hasta la microestructura de la interfase acero-hormigón [53]. Además, la capacidad de las adiciones para combinar cloruros también puede cambiar la disponibilidad de cloruros libres en la solución de los poros así como la resistividad del hormigón, debido tanto a los cloruros ligados como al refinamiento de la estructura de poros que también se produce cuando se emplean este tipo de cementos [131].

Sería normal pensar que estas variaciones podrían afectar a la cantidad de cloruros que inicia la corrosión de las armaduras, y lo cierto es que en la literatura puede encontrarse cierta preocupación por estudiar este tema. Si bien es cierto que existe cierta controversia sobre el umbral de cloruros para una misma adición mineral. En el caso de las cenizas volantes, por ejemplo, mientras que algunos trabajos muestran que el umbral de cloruros disminuye cuando se emplea esta adición [132,133], otros indican lo contrario [134]. En la Tabla 6 se muestran valores del umbral de cloruros de las armaduras de acero al carbono cuando son embebidas en hormigones fabricados con distintos tipos de adiciones minerales.

Diseño de la vida útil de las estructuras de hormigón

Los modelos de predicción de vida útil más avanzados, basados en consideraciones probabilísticas, aplican la teoría del estado límite para definir el final de la vida útil de una estructura de hormigón armado [70,79,135,136].

Se entiende por “Estado Límite de Durabilidad” 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 [70].

Además, no todos los modelos consideran el mismo estado límite. Existen ingenieros que hacen coincidir el final de la vida útil con el momento de la despasivación de las armaduras, es decir, consideran que la vida útil es el periodo de iniciación de la corrosión (tiempo de transporte más tiempo para la despasivación). Otros dicen que la vida útil es la suma del tiempo de iniciación y de propagación, y que ésta finaliza llegado un determinado nivel de deterioro de la estructura por corrosión, que también varía con el diseño. Mientras que algunos diseños imponen que la vida útil finalice cuando se estima que se ha alcanzado una determinada pérdida de sección en las armaduras, otros asocian el final de la vida de la estructura al momento cuando los productos de corrosión de las armaduras generan en el hormigón un cierto nivel de fisuras.

El tipo de corrosión que se espera se produzca en la estructura es un factor que suele tenerse en cuenta en la elección del estado límite a considerar [78]. Cuando la corrosión es generalizada, como la que se produce por carbonatación, suele considerarse como estado límite la fisuración o el desprendimiento del recubrimiento de hormigón. Sin embargo, si se espera una corrosión localizada en las armaduras, como la que inducen los iones cloruros, el estado límite que se impone es el de inicio de corrosión, mucho más conservador que en el caso de la carbonatación puesto que, una vez que los cloruros producen una picadura, ésta

normalmente conlleva a una rápida reducción de sección, incluso cuando el hormigón no presenta daños.

Tabla 6. Valores del contenido crítico de cloruros del acero al carbono en hormigones fabricados con cementos que incluyen adiciones minerales

CCC (% spc)	Cemento	a/mc	Criterio para determinación del CCC	Referencia
0.70	OPC	0.49-0.68	0.1% pérdida masa armadura	[137]
0.65	15% CV	0.44-0.61		
0.50	30% CV	0.39-0.54		
0.20	50% CV	0.32-0.44		
<0.115	OPC	0.6	$I_{\text{corr}} = 10 \mu\text{A}$ (ASTM G109 [138])	[139]
0.075	25% CV (F)			
<0.204	40% CV (F)			
0.112	56% CV (F)			
0.077	40% CV (C)			
0.062	8% HS	0.5		
<0.044	OPC			
0.072				
>0.046	25% CV (F)			
>0.079	25% ESC			
0.033	50% ESC	0.55	$E_{\text{corr}} < -300 \text{ mV vs SCE}$	[133]
0.78	OPC			
0.93	OPC			
0.89	OPC			
0.45	CEM V			
0.90	15% CV			
0.68	30% CV			
0.97	30% ESC			
0.23-1.52	OPC	-	-	[140]
0.72-2.35	10% CAC			
0.31-0.53	OPC SR			
0.25-0.35	30% CVP			
0.22-0.51	65% ESC			
0.35-1.52	OPC	0.45	Incremento en I_{corr} (μA) de 2-3 órdenes magnitud	[141]
0.44-0.8	30% CVP	0.4		
0.53-0.8	65% ESC	0.4		
0.56	OPC	0.45	$\Delta E_{\text{corr}} \geq 100 \text{ mV vs SCE}$ hacia valores más negativos	[142]
>0.1	70% ESC			
0.95-1.78	OPC	0.61	Variación de E_{corr} e i_{corr} brusca y simultánea	[131]
0.05-1.25	15% FC			
0.24-1.32	30% FC			
0.44-1.23	30% FC			
0.96-3.32	30% CV	0.61		
0.35-1.06	30% PUZ			

Model Code for service life design de la Fédération International du Béton (2006) [135]

El Código Modelo para el diseño de la vida útil de las estructuras de hormigón que preparó la FIB en el año 2006 (en adelante, *Código Modelo de la FIB*) [135] basa el diseño de la vida útil de las estructuras en el estado límite de la despasivación de las armaduras, es decir, cuando el contenido de cloruros al nivel de las armaduras es igual a la que éstas son capaces de soportar, embebidas en hormigón, antes de iniciar su corrosión. La asunción de este estado

límite supone, a efectos prácticos, que la vida útil es el periodo de iniciación de la corrosión en las armaduras.

El *Código Modelo de la FIB* [135] asume, como Collepardi [82], que la penetración de cloruros en el hormigón sucede mediante difusión y, propone, para hormigón no fracturado, la siguiente solución a la segunda ley de Fick

$$C_{crit} = C(x = a, t) = C_0 + (C_{S,\Delta x} - C_0) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{a - \Delta x}{2\sqrt{D(t)t}}\right)\right)$$

Ecuación 14

Donde

C_{crit} es el contenido crítico de cloruros (% en masa de hormigón)

$C(x=a,t)$ es el contenido de cloruros medido a la profundidad del recubrimiento de hormigón y a un tiempo de exposición t (% en masa de hormigón)

a es el recubrimiento de hormigón (mm)

Δx es la profundidad de la zona de convección, es decir, la profundidad hasta la que el proceso de penetración de cloruros difiere de la segunda ley de difusión de Fick (mm)

$D(t)$ es el coeficiente de difusión, y sigue la misma expresión que la que incorpora el modelo de transporte que se dedujo de los proyectos DuraCrete y DARTS, y que anteriormente se describió. No obstante, pueden encontrarse más detalles en [135].

El resto de variables ya han sido explicadas con anterioridad en la presente tesis doctoral.

1.3. MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE LAS ARMADURAS PARA LA EXTENSIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

1.3.1. Definición. Tipos

Con objeto de garantizar la vida útil prescrita en el proyecto para las estructuras de hormigón armado en determinados ambientes agresivos, se vuelve fundamental explorar métodos de protección frente a la corrosión de las armaduras, es decir, formas de evitar o, más bien, frenar la corrosión de las armaduras durante el mayor tiempo posible.

En la literatura pueden encontrarse diferentes métodos de protección para la extensión de la vida útil de las estructuras de hormigón armado así como diversas formas de agrupar dichos métodos [143], siendo la más habitual la que los divide en actuaciones sobre el hormigón y sobre las armaduras. En la Figura 21 se han pretendido esquematizar los diferentes métodos de protección de armaduras existentes.

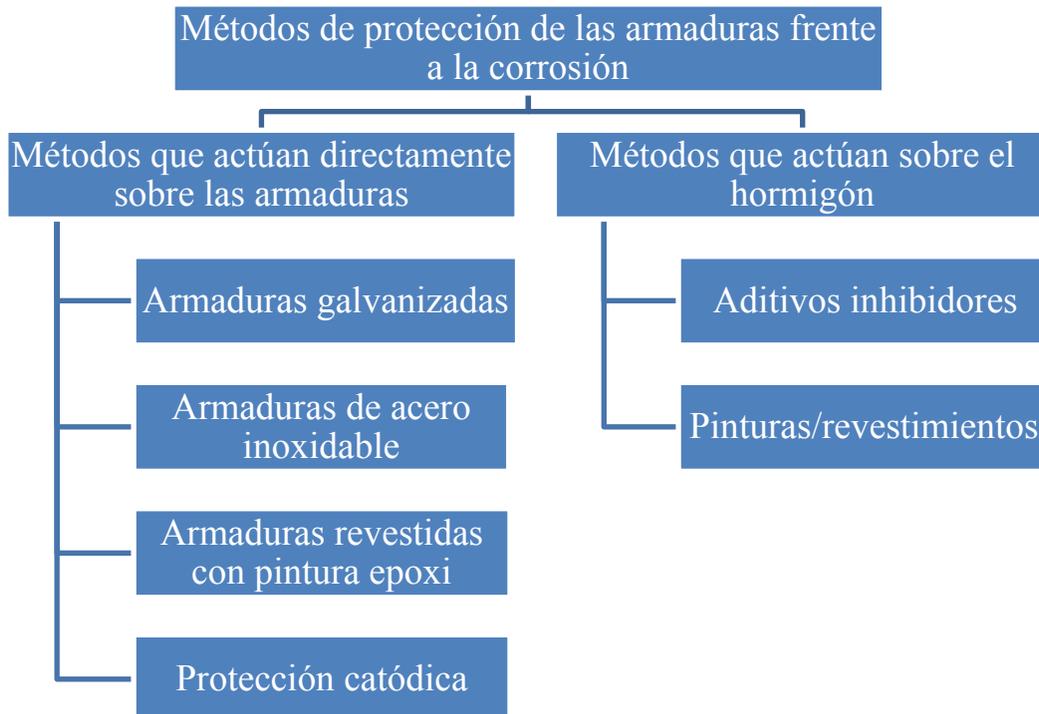


Figura 21. Métodos de protección de las armaduras frente a la corrosión

A continuación, se describen con detalle los métodos de protección basados en el empleo de armaduras galvanizadas y de armaduras de acero inoxidable, por ser éstos objeto de estudio en la presente tesis doctoral.

1.3.2. Las armaduras galvanizadas

Definición del acero galvanizado

En el sentido más amplio, la galvanización en caliente es un proceso industrial para recubrir las armaduras de acero al carbono con Zinc con el propósito de protegerlas frente a la corrosión [144].

La técnica de la galvanización en caliente consiste en la inmersión de acero limpio en un baño de Zinc fundido a unos 470 °C durante el cual ocurre una reacción metalúrgica entre el acero y el Zn. El proceso de galvanización completo va desde una limpieza con sosa cáustica de las armaduras hasta su inmersión en un baño de Zn, pasando por un decapado y enjuagues entre las diferentes fases [144].

La reacción entre el acero y el Zn fundido produce un recubrimiento sobre la superficie del acero que está compuesto de una serie de capas aleadas de Fe-Zn (nombradas como *gamma*, *delta* y *zeta*) que crecen desde la interfase acero/Zn y una capa externa (llamada *eta*) esencialmente de Zn puro [144]. La dureza de estas capas crece cuanto menor es la distancia de las mismas al acero base. La Figura 22 muestra una microfotografía de un recubrimiento galvanizado, donde se aprecian con detalle sus diferentes capas, cada una con su composición y dureza correspondiente.

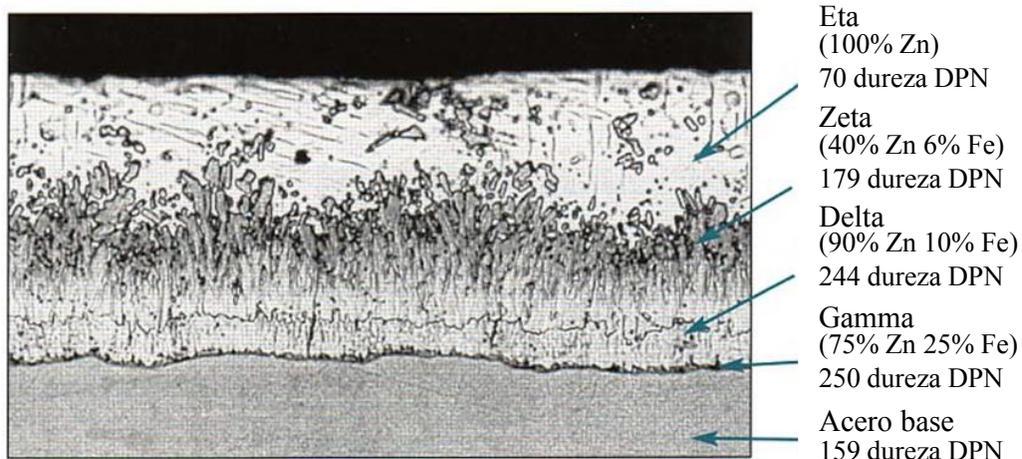


Figura 22. Microfotografía de un recubrimiento galvanizado (a la derecha se indican los nombres de las diferentes subcapas, junto a su composición y dureza) (extraída de [144] y traducida al español)

Debe destacarse en el marco de la presente tesis doctoral algo que diferencia la galvanización de otras técnicas de recubrimiento. El recubrimiento galvanizado está metalúrgicamente unido al acero, por lo que llega a ser una parte integrada en el mismo [144], a diferencia de lo que ocurre con las pinturas epoxi, que presentan únicamente una adherencia física con el acero.

Adherencia de las armaduras de acero galvanizado con el hormigón

Si bien es cierto que la mayoría de trabajos que se encuentran en la literatura sobre el acero galvanizado van dirigidos a estudiar su comportamiento frente a la corrosión, también existe cierta preocupación por conocer si la galvanización de las armaduras influye, y en qué medida, en la adherencia de éstas con el hormigón. Es por ello que se considera necesario introducir este apartado en la presente tesis doctoral.

Simplemente el hecho de conocer las cuatro componentes que contribuyen a la tensión de adherencia entre el hormigón y las armaduras (química, por fricción, por sostenimiento de las corrugas o por resistencia a cortante del hormigón), tal y como se vio en la Figura 3, invita a pensar que la galvanización de las barras podría influir en la adherencia que éstas puedan presentar con el hormigón. En primer lugar, hay un cambio de material, Zn en lugar de acero, lo que podría afectar a la adherencia química y por fricción. En segundo lugar, la geometría de las armaduras podría ser diferente cuando éstas están recubiertas por la capa galvanizada, lo que también podría hacer cuestionarse sobre si la adherencia debida al sostenimiento de las corrugas sufriría variaciones.

Fruto de esos cuestionamientos, se han realizado numerosas investigaciones para determinar si la galvanización afecta la adherencia de las armaduras con el hormigón.

Muchos autores aseguran que el proceso de galvanización tiene una influencia despreciable en la adherencia armadura/hormigón [42,145–147]. Por ejemplo, Kayali y Yeomans [42] dedujeron, a partir de ensayos en vigas, que el proceso de galvanización no inducía efectos adversos en la adherencia de las armaduras con el hormigón. Así lo demostraron estos

autores en la Figura 23, donde representaron las curvas de fuerza de adherencia-deslizamiento para acero al carbono, acero revestido con pintura epoxi y acero galvanizado. Hamad et al. evaluaron el efecto de la galvanización en la adherencia de barras solapadas [145] y de barras ancladas [146,147], concluyendo también que las armaduras galvanizadas desarrollaron valores de adherencia similares a las armaduras de acero al carbono no galvanizadas.

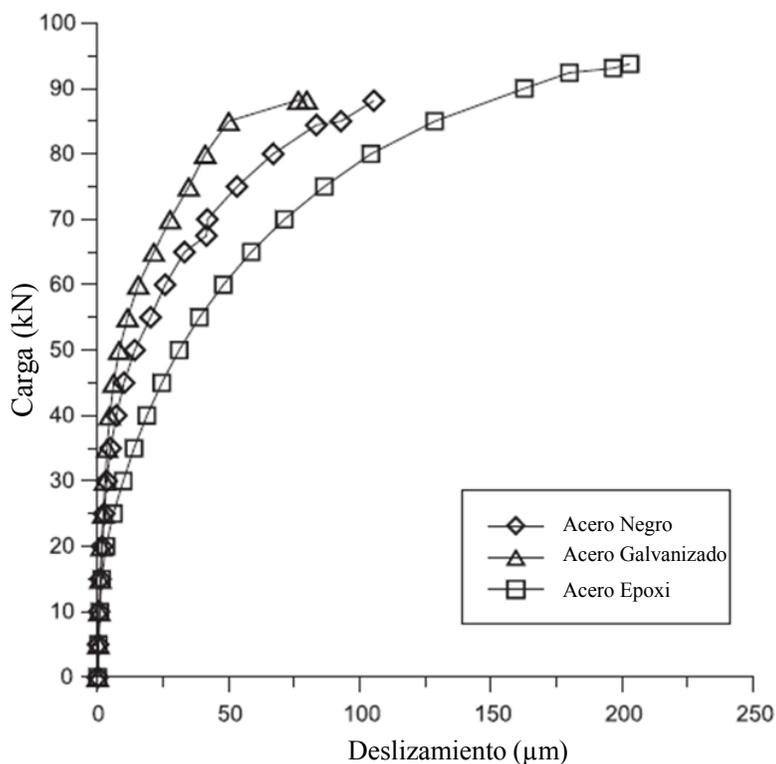


Figura 23. Curvas fuerza de adherencia-deslizamiento para el acero al carbono, acero galvanizado y acero epoxi (indicadas con una línea de marcadores en forma de rombo, triángulo y cuadrado respectivamente) (extraída de [42] y traducida al español)

Otros autores, sin embargo, aseguran que el recubrimiento galvanizado sí genera una disminución de la adherencia de las barras con el hormigón. Entre ellos, puede destacarse a Ebell et al., quienes demostraron en [148] que las armaduras galvanizadas desarrollaban tensiones de adherencia menores que las barras sin recubrimiento galvanizado tanto en hormigón tradicional como en un hormigón con escorias de alto horno.

Si bien es cierto que existen diferencias evidentes en la literatura sobre la tensión de adherencia de las armaduras galvanizadas con el hormigón, no es menos cierto que el fenómeno de adherencia en sí se ve afectado por muchos factores, como se comentó anteriormente. Es por ello que, a pesar de un número de trabajos poco despreciable en la literatura sobre la adherencia de las armaduras galvanizadas con el hormigón, surge la necesidad de seguir realizando estudios en los que sólo se considere la variable de la galvanización de las armaduras y que estén fundamentados en ensayos con poblaciones suficientemente grandes de probetas para dotarlos de mayor credibilidad.

Pasivación del acero galvanizado en hormigón

Cuando el acero galvanizado entra en contacto con la fase acuosa alcalina de los poros del hormigón se produce una rápida disolución de la capa externa de Zn, generándose productos de corrosión de este elemento que se depositan sobre la superficie del acero y favorecen su pasivación.

El comportamiento del Zn ha sido ampliamente estudiado en medios con distinta alcalinidad, habiéndose encontrado que los fenómenos que ocurren en el recubrimiento galvanizado dependen del valor de pH [149–155]:

- Para valores de pH inferiores a 13.2, se produce la corrosión del Zn pero, mientras que cuando el pH está entre 12 y 13.2, el recubrimiento galvanizado se corroe con una velocidad de corrosión aceptable y es posible la formación de la capa pasiva, si el pH es inferior a 12, se produce la corrosión localizada del recubrimiento. En cualquier caso, los productos de oxidación que se forman son ZnO_2^{2-} y ZnO.
- Para valores de pH superiores a 13.2, se produce la total disolución del recubrimiento, sin posibilidad incluso de pasivación, siendo el principal producto de oxidación que se forma el Zn(OH)_2 .

Si el medio, además de alcalino, es rico en iones calcio, como lo es la fase acuosa de los poros del hormigón, el principal producto de oxidación del Zn es el hidroxizincato cálcico (CaHZn), que se describe por primera vez por Lieber y Gebauer [156], y posteriormente se confirma por otros autores [144,149].

Corrosión por cloruros del acero galvanizado en hormigón

La resistencia de las armaduras galvanizadas frente a la corrosión inducida por los cloruros que penetran a través del hormigón depende de la compacidad de la capa de CaHZn y de la microestructura del recubrimiento galvanizado (teniendo en cuenta que parte del recubrimiento se ha consumido en ir formando la capa de CaHZn) [149].

En condiciones normales, cuando los cloruros alcanzan el nivel de las armaduras, la capa de CaHZn ya debería de haberse formado y gozar de cierta compacidad y continuidad. Si en ese momento existe aún una capa de Zn puro, el recubrimiento galvanizado es capaz de ejercer su máxima protección frente al ataque de los cloruros. Si, por el contrario, la capa de Zn puro era tan delgada que se ha consumido en la formación de la película pasiva de CaHZn , cuando los cloruros alcancen la armadura se encontrarán directamente con las capas aleadas, donde la velocidad del ataque es mayor [149].

Si la cantidad de cloruros continúa creciendo, la corrosión de la capa galvanizada progresa. No obstante, las armaduras de acero galvanizado presentan una mayor resistencia al ataque por picaduras que las convencionales, tal y como demuestran los estudios que se han realizado tanto en disoluciones alcalinas que simulan los poros del hormigón como en matrices cementosas [151–154,157]. En el siguiente apartado se aborda el estado del conocimiento que existe en la literatura sobre el umbral de cloruros del acero galvanizado.

Umbral de cloruros para la corrosión de la armadura galvanizada

Aunque en menor cantidad que para el acero al carbono, en la literatura pueden encontrarse también trabajos que tratan de encontrar el umbral de cloruros del acero galvanizado cuando se embebe en hormigón [158–162]. A continuación, se describen los resultados encontrados en algunos de ellos.

Maldonado realizó un estudio de la corrosión de armaduras de acero desnudo y galvanizadas con ánimo de obtener su umbral de cloruros [159]. Para ello, embebió las armaduras en hormigones de diferentes relaciones a/c (de 0.4 a 0.7) que expuso a las condiciones de la costa norte de la península de Yucatán (Méjico). Los resultados de este estudio muestran que la corrosión se inició con posterioridad en el acero galvanizado que en el acero al carbono para todos los casos, asumiendo que ésta comenzaba cuando se producían corrientes de corrosión superiores a $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, hecho que lamentablemente no puede conocerse puesto que no se revelan datos del estado de corrosión de las armaduras. Los contenidos de cloruros que se encontraron al nivel de las armaduras en el momento de inicio de la corrosión fueron de 0.3-0.7 % sobre el peso de cemento para el acero galvanizado, mientras que para el acero al carbono el intervalo era 0.1-0.27 %.

El incremento en el uso del acero galvanizado en estructuras de hormigón llevó a Belleze et al. [162] a realizar un estudio del comportamiento frente a la corrosión por cloruros de armaduras galvanizadas con diversos tipos de recubrimientos, uno de Zn-Pb, otro de Zn-Ni-Bi y un tercero de Zn-Ni-Sn-Bi. Las probetas de hormigón que embebían las armaduras fueron sometidas a 22 ciclos de humectación por inmersión (1 día)-secado (6 días), empleando una solución de 5 % NaCl. Asumiendo que el inicio de corrosión se producía cuando se manifestaban incrementos en la velocidad de corrosión, analizaron, en probetas sin armaduras, el contenido de cloruros del hormigón que se encontraba a la profundidad del recubrimiento en ese momento, y continuaron el ensayo hasta completar los 22 ciclos. Como resultado, obtuvieron contenidos de cloruros entre 1.36 y 4.02 % sobre el peso de cemento. Además, en dicho estudio se observa que la corrosión no ha afectado al acero al carbono para contenidos de cloruros incluso superiores al 4% sobre el peso de cemento.

En un informe realizado por Darwin et al. [160], las armaduras galvanizadas mostraron un umbral de cloruros, en valor medio, mayor al del acero al carbono cuando fueron sometidas a un ensayo de penetración acelerada de cloruros consistente en ciclos de 14 días divididos en 4 días de exposición a estos iones mediante *ponding*, 3 días a baja humedad relativa y 40°C y 7 días de *ponding*. En este estudio, se consideró el inicio de corrosión cuando se producían descensos pronunciados del potencial de corrosión o valores de corriente superiores a 0.03 y $0.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el caso del acero al carbono y acero galvanizado respectivamente. Con este criterio, el valor medio del contenido de cloruros que inició la corrosión en las armaduras galvanizadas fue 0.43% sobre el peso de cemento. Para el caso del acero al carbono, 0.27%. En todas las armaduras de acero al carbono se observó corrosión por picaduras. En el caso de las armaduras galvanizadas, se observaron productos de corrosión del Zn y picaduras en el recubrimiento, pero no se produjo corrosión en el acero base.

La Figura 24 recoge los valores de umbral de cloruros para el acero galvanizado en hormigón que se han encontrado fruto de la revisión bibliográfica que se ha realizado en el marco de la presente tesis doctoral [158–162].

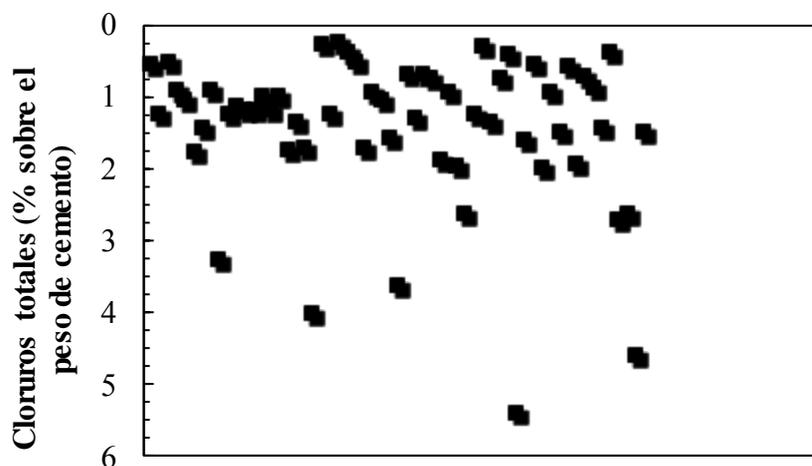


Figura 24. Recopilación de valores de contenido de cloruros totales (% sobre el peso de cemento) que inician corrosión en armaduras de acero galvanizado [158–162]

Como puede observarse Figura 24, el acero galvanizado es capaz de soportar contenidos de cloruros totales de hasta 6% respecto el peso del cemento antes del inicio de su corrosión.

Extensión de la vida útil de estructuras de hormigón armado con armaduras de acero galvanizado

Al igual que Tuutti estableció un modelo de vida útil para las estructuras de hormigón armado con acero convencional, otros autores han hecho lo mismo para el caso de las armaduras de acero galvanizado [163]. La Figura 25 muestra el modelo de vida útil para las estructuras de hormigón armado con acero galvanizado que planteó Yeomans [163].

Como se observó en el apartado anterior, el acero galvanizado presenta un mayor umbral de cloruros que el acero desnudo. Esta diferencia entre aceros se traduce en un retraso del inicio de corrosión del acero galvanizado respecto del acero desnudo y, por tanto, en un mayor periodo de iniciación. A partir de ese momento, empieza el periodo de protección, que se asocia a la progresiva corrosión del recubrimiento galvanizado, aún sin verse afectado el acero base. Por último, cuando el recubrimiento galvanizado ya está totalmente destruido o, simplemente, no es capaz de ejercer su protección catódica al acero base, se produce el inicio de corrosión, comenzando el periodo de propagación, que se caracteriza por la corrosión del acero al carbono bajo la acción de elevadas cantidades de cloruros. La existencia de estas tres etapas y las características de cada una de ellas sin duda van a modificar la vida útil de una estructura de hormigón armada con acero galvanizado respecto de una que embebe armaduras convencionales. La Figura 26 muestra la comparación entre el modelo fenomenológico de vida útil de una estructura de hormigón armada con acero galvanizado y el caso en que la estructura embebe armaduras de acero convencional.

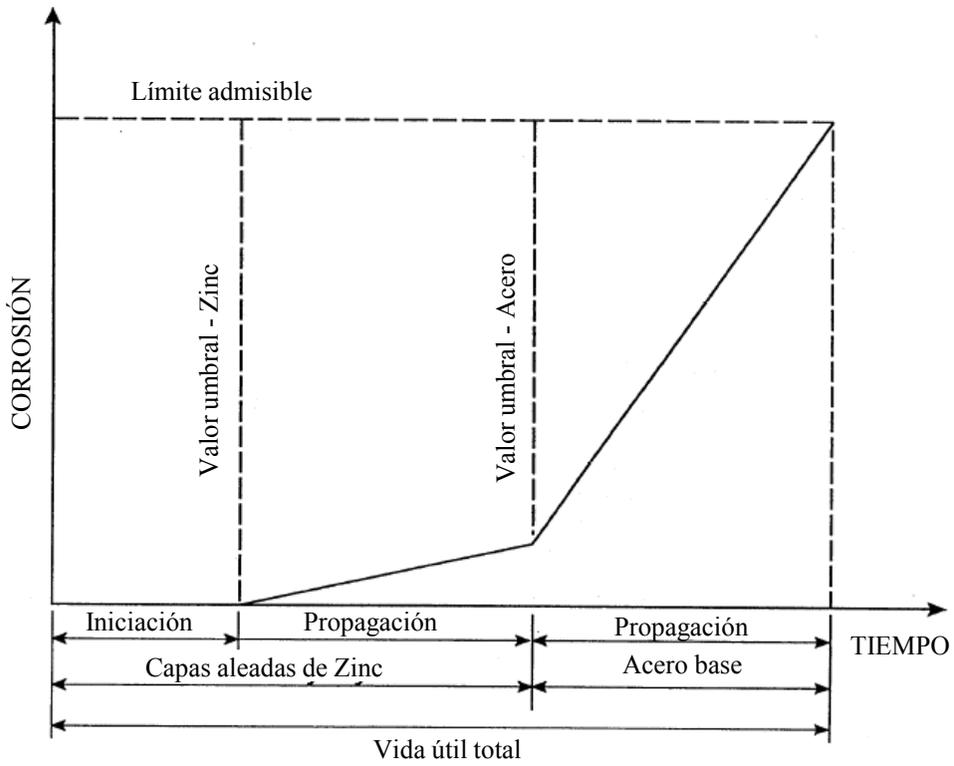


Figura 25. Modelo de vida útil de una estructura de hormigón armado con acero galvanizado (extraída de [163] y traducida al español)

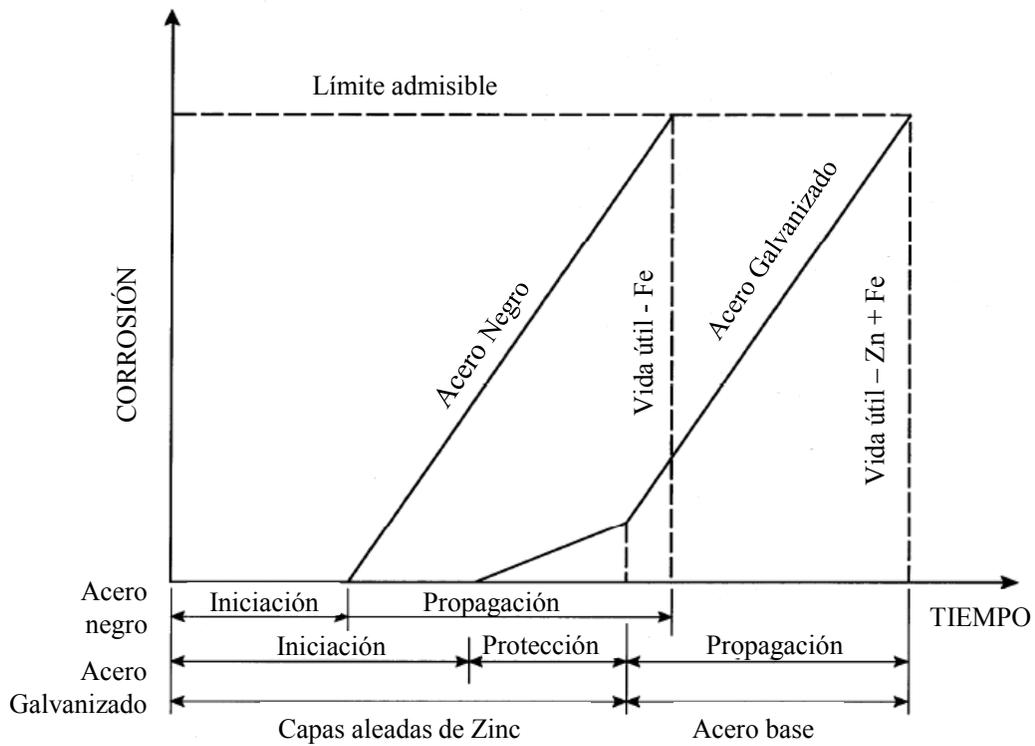


Figura 26. Comparación del modelo de vida útil de una estructura de hormigón armado con acero al carbono y una estructura de hormigón que embebe acero galvanizado (extraída de [163] y traducida al español)

Tal y como puede apreciarse en la Figura 26, la implementación de armaduras galvanizadas produce una extensión en la vida útil de las estructuras de hormigón. En [158], Yeomans asegura que en la literatura puede encontrarse que el acero galvanizado extiende la vida útil de las estructuras en unas 4-5 veces respecto de las estructuras de hormigón armado con acero al carbono. Por otro lado Yeomans [158] realiza estimaciones sobre la extensión de la vida útil de las estructuras con armadura de acero galvanizado. Para una determinada concentración de cloruros en el exterior, un hormigón con un determinado coeficiente de difusión de estos iones y suponiendo un umbral de cloruros de 0.4 y 1% respecto al peso de cemento para el acero al carbono y galvanizado respectivamente, Yeomans asegura que la extensión de la vida útil se multiplica por tres veces cuando se embeben armaduras galvanizadas.

Como puede deducirse de la literatura, parece que la vida útil de las estructuras que embeben acero galvanizado es superior a la vida útil que presentan con armaduras de acero al carbono, pero es necesario realizar aún muchos esfuerzos para garantizar con mayor fiabilidad el grado de extensión. Para ello, se vuelve necesario contar con datos de umbral de cloruros que hayan sido deducidos de estructuras ya construidas o de probetas que hayan sido realizadas usando matrices de hormigón y en las que se haga que los cloruros penetren desde el exterior de forma natural, situación más parecida a la realidad. Grandes esfuerzos en esta línea de investigación permitirían predecir de forma más precisa los beneficios de utilizar acero galvanizado en las estructuras.

1.3.3. Las armaduras de acero inoxidable

Una forma de impedir o al menos retrasar la corrosión de las armaduras convencionales de acero al carbono de una estructura es sustituir dicho material por uno menos susceptible a la corrosión. Con este objetivo, armaduras de diversos materiales han sido investigadas y empleadas en la construcción, como son las armaduras de acero inoxidable [164–167] o las armaduras poliméricas [168,169], como por ejemplo las de fibra de vidrio o de carbono, que son las más usuales.

De entre los diferentes tipos de armaduras alternativas que se han comentado, se ha escogido para la elaboración de la presente tesis doctoral el acero inoxidable, que se desarrollará a continuación.

Definición de acero inoxidable y tipos

La norma EN 10088-1:2014 [170] considera como *acero inoxidable* todo acero cuyo contenido en Cromo (Cr) es de al menos 10.5% y que presentan un contenido máximo de Carbono (C) de 1.2%.

El contenido máximo en C viene determinado porque es lo que separa al acero de la fundición, tal y como se prescribe en la norma UNE-EN 10020:2002 [171]. No obstante, hay quien considera como aceros inoxidables algunos aceros con contenidos de hasta 2% en C, siempre y cuando por supuesto respeten el contenido mínimo de Cr mencionado anteriormente.

El contenido mínimo de un 10.5% de Cr está establecido para que pueda generarse una capa de óxido de Cr sobre la superficie que, aun siendo muy fina, es autoprotectora, es decir, hace al acero resistente a la corrosión en la atmósfera a la temperatura ambiente o incluso en soluciones que pueden dar lugar a ataques electroquímicos, como es el caso por ejemplo de los poros del hormigón en contacto con las armaduras embebidas.

Pero la protección que aporta el contenido mínimo de Cr mencionado anteriormente puede no ser suficiente para una armadura embebida en hormigón si el ambiente es agresivo, especialmente con cloruros, y podría producirse corrosión localizada [172]. Es por ello que se vuelve necesaria la fabricación de aceros inoxidable que también incluyan en su composición otros elementos de aleación, como el Nickel (Ni), el Molibdeno (Mo), el Manganeso (Mn), el Cobre (Cu), etc.

Los aceros inoxidables pueden agruparse de varias formas. Atendiendo a su microestructura, existen cinco grupos [173], que son: ferríticos, martensíticos, endurecidos por precipitación, austeníticos y austeno-ferríticos (llamados también *dúplex*).

Los aceros inoxidables ferríticos (llamados también aceros-cromo) tienen una cantidad de Cr entre 11.2 y 19% pero no contienen (o contienen muy poco) Ni. Suelen tener un precio estable debido a que no contienen Ni, elemento de aleación cuyo precio suele sufrir grandes variaciones y es especialmente elevado también. Este tipo de acero inoxidable es magnético.

Los aceros martensíticos son el grupo de aceros inoxidables más pequeño [174]. Su mayor contenido en C en comparación con otros grupos les hace tener mayor resistencia y templabilidad. Normalmente no contienen Ni (o contienen muy poco), sólo se les adiciona para mejorar su pobre soldabilidad (a la vez que se disminuye también su contenido en C). A veces se les adiciona sulfuro (S) para mejorar su maquinabilidad y rara vez se les adiciona Mo. También es un grupo de aceros inoxidables con propiedades magnéticas y endurecibles [173,174].

Los aceros inoxidables endurecidos por precipitación son endurecidos por un mecanismo especial que promueve la formación de precipitados dentro de la microestructura [173,174]. También es un grupo de aceros inoxidables magnéticos.

Los aceros austeníticos son el grupo más grande de aceros inoxidables [173] y pueden dividirse a su vez en cinco grupos, tipos Cr-Mn, tipos Cr-Ni, tipos Cr-Ni-Mo, tipos austeníticos de alta prestación y tipos austeníticos de alta temperatura. Tienen un comportamiento excelente a la corrosión, buena formabilidad y soldabilidad. También tienen buena resistencia al impacto a bajas temperaturas. El conformado en frío incrementa su resistencia y, aunque no son magnéticos, ciertos tipos pueden serlo en su condición de templados y laminados debido a la presencia de martensita.

El quinto grupo lo forman los aceros *dúplex*, que tienen estructura austeno-ferrítica, con un balance de fases de 50% de ferrita y 50% de austenita aproximadamente [173,174]. Combinan muchas de las propiedades beneficiosas de los aceros inoxidables ferríticos y de los austeníticos. Tienen alta resistencia mecánica y frente a la corrosión bajo tensión. Otra de sus características es su alto contenido en Cr (20.1-25.4) y su bajo contenido en Ni (1.4-7 %) comparado con los austeníticos, por lo que son más estables en precio. A veces se les

añade Molibdeno y Nitrógeno para mejorar más aún su resistencia a la corrosión. Como sustituto del Ni, a veces se emplea Mn, que además facilita la solubilidad del Nitrógeno que a veces se les añade para incrementar su resistencia mecánica.

Para terminar con la identificación de los tipos aceros inoxidable, debe mencionarse que existen diferentes designaciones. Entre las más empleadas están las de la norma EN 10088-1:2014 [170], la de la AISI (*American Iron and Steel Institute*), la de la SAE (*Society of Automotive Engineers*), la de la norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) y la reciente UNS (*Unified Numbering System*) diseñada por la SAE y la ASTM.

En la presente tesis doctoral se utilizará la nomenclatura numérica prescrita en la norma EN 10088-1:2014 [170]. Según esta norma, los aceros inoxidable se designan por un código de cinco números. El primer número es siempre 1, los dos siguientes hacen referencia al grupo y los dos últimos son secuenciales para cada aleación concreta. En definitiva, las designaciones según esta norma siguen este formato:

- 1.40xx: aceros inoxidable con menos del 2.5% de Ni, sin Mo y sin adiciones especiales
- 1.41xx: aceros inoxidable con menos del 2.5% de Ni, con Mo y sin adiciones especiales
- 1.43xx: aceros inoxidable con 2.5% o más de Ni, sin Mo y sin adiciones especiales
- 1.44xx: aceros inoxidable con 2.5% o más de Ni, con Mo y sin adiciones especiales
- 1.45xx y 1.46xx: aceros inoxidable con adiciones especiales como Ti, Nb o Cu.

Pasivación de los aceros inoxidable en hormigón

Los aceros inoxidable deben su alta resistencia a la corrosión principalmente a la capa de óxidos que se forma en su superficie, por lo que su pasivación es una cuestión de vital importancia en sus prestaciones finales. La resistencia de las películas pasivas de los aceros inoxidable viene determinada por la composición de los mismos (aleaciones y su proporción), por el medio y por las condiciones en las que se forman.

En la literatura pueden encontrarse diversos estudios que revelan la composición de la capa pasiva, formada en medios alcalinos, de diversos aceros inoxidable [175,176]. La Figura 27 se muestra, a modo de ejemplo, la variación de la concentración atómica con la profundidad de la capa pasiva de un acero dúplex 1.4462 formada tras ocho ciclos de polarización en un medio alcalino (1M NaOH) y obtenida a través de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) [175].

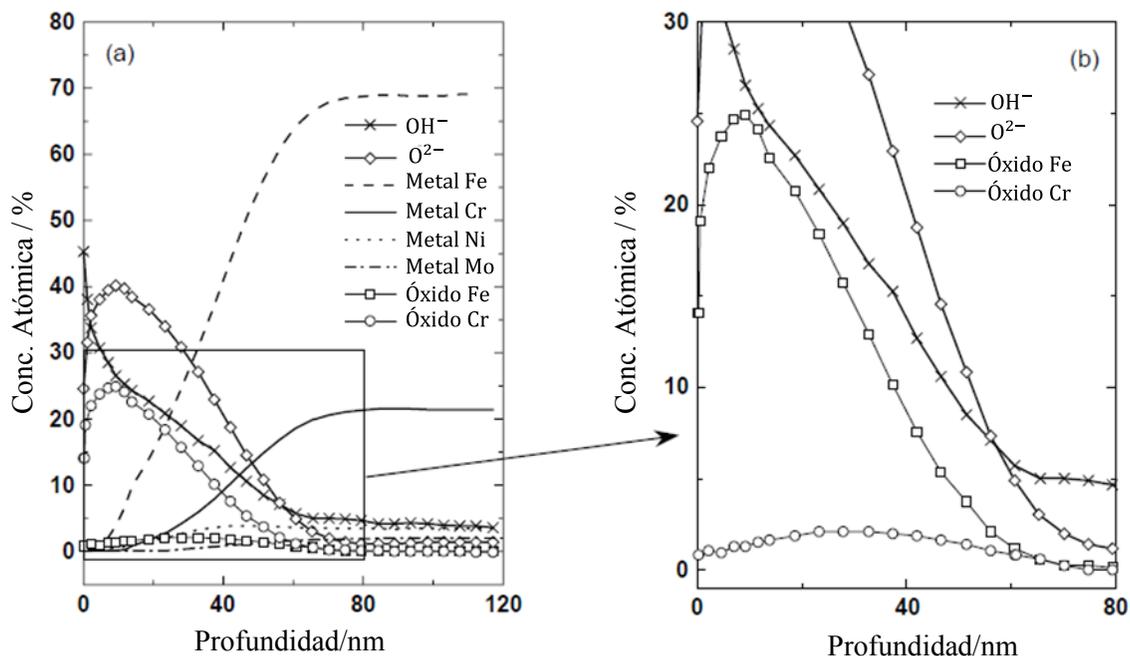


Figura 27. a) Variación con la profundidad la concentración atómica de la capa pasiva del acero dúplex 1.4462 formada después de ocho ciclos de polarización en una solución de NaOH al 1 M de concentración y obtenida a través de XPS; b) zona ampliada (extraída de [175] y traducida al español)

La Figura 27 muestra que la capa pasiva formada tras la polarización en el acero dúplex 1.4462 está compuesta principalmente por óxido de hierro y una pequeña cantidad de óxido de cromo en la parte más externa y similar concentración de ambos elementos en la parte más interna de la capa pasiva [175]. Debe destacarse también que, a pesar de la existencia de Mo en el acero inoxidable 1.4462, la capa pasiva no contiene este elemento de aleación.

Corrosión por cloruros de los aceros inoxidables embebidos en hormigón

A pesar de la alta resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables, éstos pueden corroerse cuando se exponen a condiciones altamente agresivas [177].

La corrosión en los aceros inoxidables puede manifestarse en diferentes formas: corrosión generalizada, corrosión galvánica, corrosión bajo tensión y corrosión por picaduras. A continuación, se explica la corrosión por picaduras puesto que es la forma de corrosión que aparecerá en la experimentación llevada a cabo para el desarrollo de la presente tesis doctoral.

Los aceros inoxidables embebidos en hormigón son susceptibles de presentar corrosión por picaduras cuando el contenido de cloruros al nivel de las armaduras alcanza el umbral de cloruros. Las zonas afectadas por la corrosión por picaduras son áreas relativamente pequeñas con respecto al área expuesta. Esta diferencia entre el área catódica y el área anódica induce un flujo de densidad de corriente elevado y, como consecuencia, la propagación de la corrosión en profundidad de la picadura.

La etapa más crítica del mecanismo de corrosión por picaduras es la fase de iniciación. Una vez que la picadura se ha iniciado, tiene lugar un proceso autocatalítico con un rápido crecimiento de picaduras. El riesgo de inicio de corrosión por picaduras en la superficie del acero inoxidable está controlado por muchos parámetros, entre los que se encuentra la concentración de iones agresivos, el pH del medio de exposición y la composición y microestructura del acero inoxidable.

En cuanto a la composición de los aceros inoxidables, conviene mencionar que algunos de los elementos de aleación más empleados para la fabricación de estos aceros con objeto de incrementar su resistencia a la corrosión por cloruros son el cromo, el molibdeno y el nitrógeno.

En lo que se refiere a la microestructura, conviene decir que los aceros inoxidables austeníticos y dúplex son los que presentan mejor resistencia a la corrosión localizada por cloruros.

Umbral de cloruros de los aceros inoxidables en hormigón

Si ya resulta difícil encontrar en la literatura valores del umbral de cloruros del acero galvanizado, para el acero inoxidable resulta aún más complicado puesto los esfuerzos en la investigación de este parámetro deben repartirse en la multitud de tipos de acero inoxidable diferentes que existe en el mercado.

La Tabla 7 muestra una recopilación de valores encontrados en la literatura para el umbral de cloruros de diferentes tipos de aceros inoxidables que han sido embebidos en morteros u hormigones y expuestos a diferentes tipos de exposición frente a los cloruros. En dicha tabla se especifica, aparte del tipo de acero inoxidable y su umbral de cloruros, parámetros como la matriz cementosa empleada, la forma de introducir los cloruros en el sistema y el tipo de exposición, así como la referencia de donde ha sido extraído el valor.

Tal y como muestra la Tabla 7, pueden apreciarse grandes diferencias en el umbral de cloruros, no sólo entre diferentes tipos de aceros inoxidables sino también en un mismo tipo. Esto sucede por ejemplo con el tipo 1.4362, que en un estudio realizado en hormigón [178] manifestó indicios de corrosión para un contenido de cloruros del 3% sobre el peso de cemento y, sin embargo, para el caso en que fue embebido en un mortero con un contenido de cloruros del 4% [179], no presentó síntomas de corrosión.

También puede verse en la Tabla 7 que los tipos 1.4301, 1.4311, 1.4306/7, 1.4401 y 1.4406 presentan los valores más altos de umbral de cloruros, en ocasiones incluso mayores al 8% de cloruros sobre el peso de cemento. Sin embargo, los aceros inoxidables dúplex 1.4462, 1.4362 y 1.4482 presentan valores normalmente inferiores al 5%, siendo el tipo 1.4462 el que presenta la mayor protección. Como puede observarse, todos estos valores de umbral de cloruros para el acero inoxidable son al menos 4-5 veces mayores que los contenidos que suele soportar el acero al carbono.

De la revisión bibliográfica realizada y recogida en la Tabla 7 también puede deducirse que existen muy pocos datos de umbral de cloruros para el caso de que las armaduras están embebidas en hormigón y, menos aún, con la circunstancia de que los cloruros penetran

desde el exterior y sin la aplicación de acciones eléctricas externas, es decir, para el caso de penetración natural de cloruros. Además, esta falta de datos se acentúa para los aceros inoxidable de más reciente incorporación en el mercado, como los de baja aleación (por ejemplo, el tipo 1.4482) o incluso para los tipos 1.4462 y 1.4362, a pesar de llevar más tiempo en circulación. Por ello, se hace necesario el estudio del umbral de cloruros de los aceros inoxidable cuando son embebidos en matrices de hormigón y, aún mejor, cuando los cloruros penetran en su interior sin la aplicación de ninguna corriente eléctrica.

Tabla 7. Valores encontrados en la literatura para el umbral de cloruros de algunos aceros inoxidable cuando son embebidos en matrices de base cemento

Tipo de acero inoxidable	Umbral de cloruros (% sobre peso cemento)	Matriz cementosa	Tipo de exposición/Forma de incorporación de los cloruros	Acción eléctrica exterior	Referencia
1.4301 1.4311 1.4306 1.4307	5-8	Hormigón	Amasado	+200 mV vs SCE	[180]
	>5	Mortero	Amasado	-	[181]
1.4310	3.2	Hormigón	10 años al aire libre/Amasado	-	[182]
1.4401 1.4406	>8	Hormigón	Amasado	+200 mV vs SCE	[180]
	>3.2	Hormigón	10 años al aire libre/Amasado	-	[182]
	>5	Mortero	Amasado	-	[181]
1.4462	3.5	Hormigón	Ponding	-	[183]
	>5	Mortero	Succión capilar	-	[184]
	>1.5	Hormigón	Salpicaduras de agua con cloruros en un túnel	-	[184]
	>2.5	Hormigón	913 días de rociamiento	-	[185]
	>1.9	Mortero	9 años/inmersión parcial	-	[186]
	>3.5	Mortero	9 años/amasado	-	[186]
1.4362	<3	Hormigón	Amasado	-	[178]
	>4	Mortero	2 años/Amasado	-	[179]
1.4482	>4	Mortero	2 años/Amasado	-	[179]

*El signo > indica que no hubo indicios de corrosión en el ensayo

Extensión de la vida útil de las estructuras de hormigón armado con aceros inoxidable

La vida útil de una estructura de hormigón armada con acero inoxidable podría seguir un modelo fenomenológico muy parecido al que Tuutti planteó para el caso de acero convencional, sólo diferenciándose en algunos matices. En la Figura 28 tratan de detallarse estas diferencias.

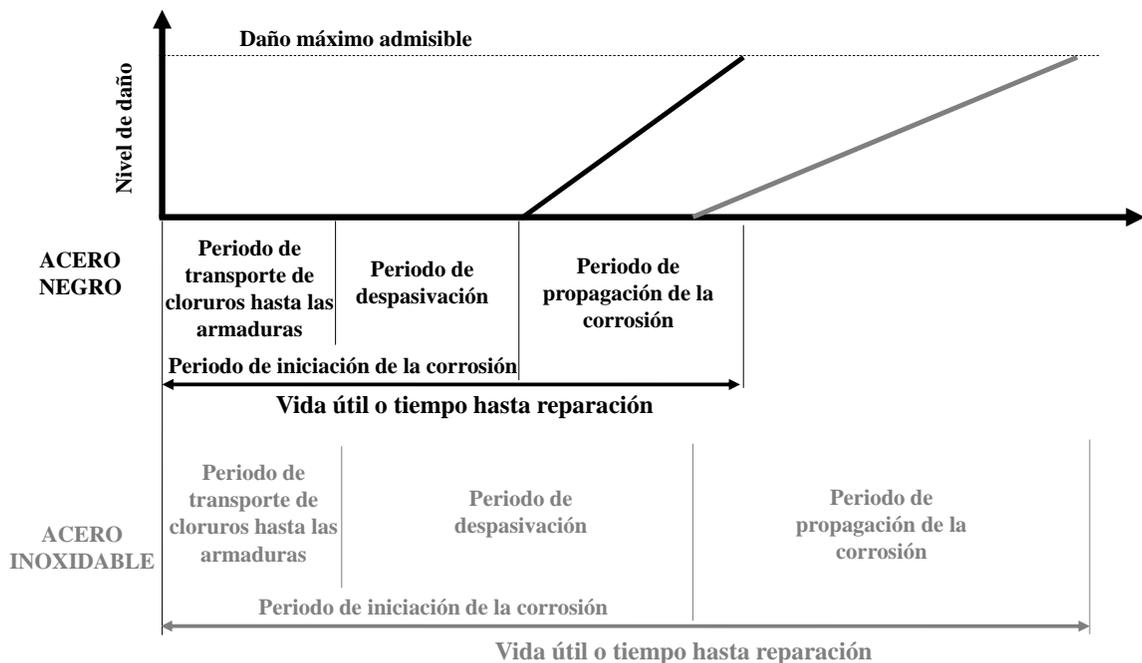


Figura 28. Modelo de vida útil de una estructura de hormigón armado con acero al carbono y con acero inoxidable

Como ha podido comprobarse en el apartado anterior, el umbral de cloruros de los diferentes tipos de aceros inoxidables es muy variable, pero lo que sí parece claro es que todos ofrecen como mínimo un valor 4-5 veces mayor que el acero al carbono. Este aumento en el umbral de cloruros de los aceros inoxidables respecto del acero al carbono supone necesariamente un incremento del periodo de iniciación de la corrosión de las armaduras, debido a que éstas ofrecen más resistencia a su despasivación (ver Figura 28). También puede apreciarse que las armaduras de acero inoxidable presentan una velocidad de propagación de la corrosión menor una vez iniciada la corrosión, lo que se representa en la Figura 28 con la menor pendiente de la recta. No obstante, debe aclararse que la velocidad de propagación es menor en el caso del acero inoxidable porque la picadura es más pequeña, pero debe tenerse presente que ésta tiende a progresar en profundidad una vez iniciada la corrosión y puede, por tanto, producir un daño más local y crítico para la armadura que en el caso del acero al carbono. A consecuencia de estas diferencias, la vida útil (o el tiempo hasta reparación) de las estructuras de hormigón armado con acero inoxidable es mayor que las de acero convencional, como se reflejan en la Figura 28.

No obstante, al igual que para el acero galvanizado, es necesario realizar aún muchos esfuerzos para predecir con mayor fiabilidad el grado de extensión de la vida útil que proporciona el uso del acero inoxidable. Para ello, se vuelve necesario contar con datos de umbral de cloruros que hayan sido deducidos de estructuras ya construidas o de probetas que hayan sido realizadas usando matrices de hormigón y en las que se haga que los cloruros penetren desde el exterior de forma natural, situación más parecida a la realidad. Grandes esfuerzos en esta línea de investigación permitirían predecir de forma más precisa los beneficios, en términos de durabilidad, de emplear un tipo concreto de acero inoxidable en las estructuras.

2. OBJETIVOS

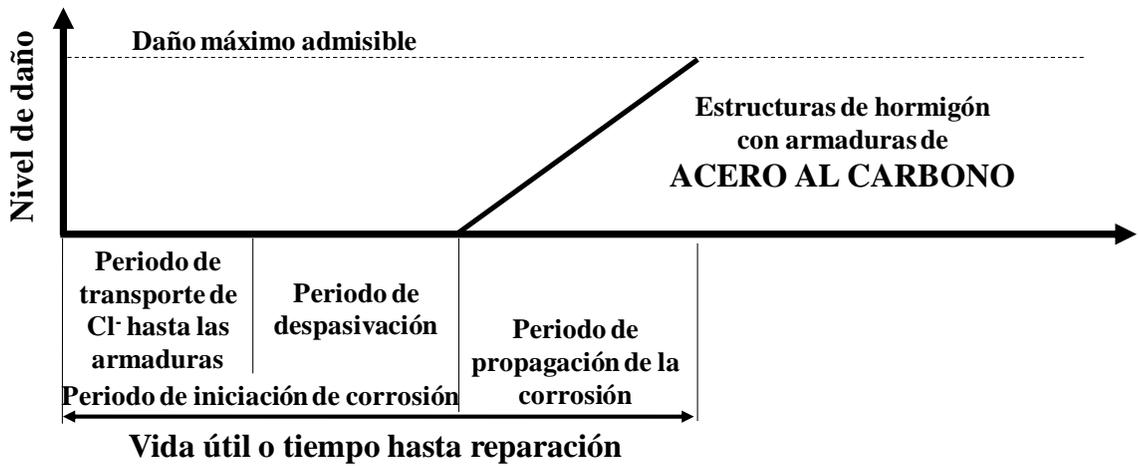
La realización de estructuras de hormigón armado cada vez más durables es una exigencia presente en los proyectos de ingeniería de la construcción actuales y su consecución pasa necesariamente, tal y como se ha tratado de dejar claro en la introducción, por retrasar la corrosión de las armaduras el mayor tiempo posible mediante métodos de protección.

Entre los métodos de protección frente a la corrosión que actúan directamente sobre las armaduras, se ha podido comprobar en la introducción el excelente comportamiento frente a la corrosión por cloruros tanto del acero galvanizado como de los aceros inoxidables respecto al acero desnudo. Además, aparte de presentar ambos métodos de protección valores de umbral de cloruros muy superiores al acero al carbono, ventajas como la unión metálica del recubrimiento galvanizado al acero base o las altas resistencias mecánicas y elevada ductilidad de los aceros inoxidables han llevado a escoger estos métodos de protección para la realización de la presente tesis doctoral.

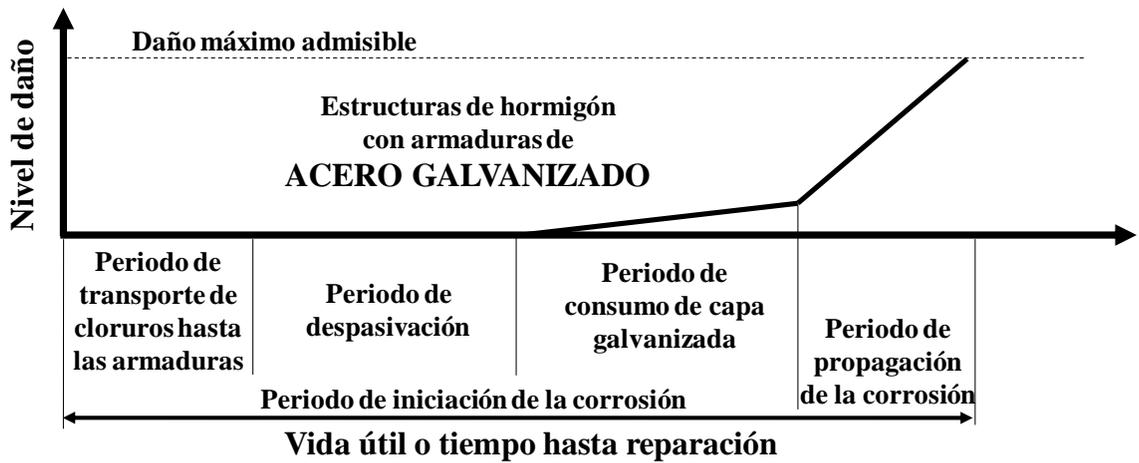
El mejor comportamiento de las armaduras de acero galvanizado e inoxidable frente a la corrosión por cloruros lleva a plantear unos modelos fenomenológicos para la vida útil de las estructuras de hormigón que incluyen este tipo de armados que se diferencian en ciertos aspectos del modelo que Tuutti planteó para el acero al carbono, tal y como se aprecia en la Figura 29.

Como también se ha descrito en la introducción, la etapa de iniciación de la corrosión, es decir, el tiempo necesario para que los cloruros penetren en el hormigón y lleguen al nivel de las armaduras en un contenido tal que inicien su corrosión, es la más significativa en la vida útil de las estructuras de hormigón. Tanto es así que en las predicciones de vida útil es habitual definir el estado límite como el momento de la despasivación de las armaduras y que constantemente se están realizando esfuerzos para incrementar este periodo.

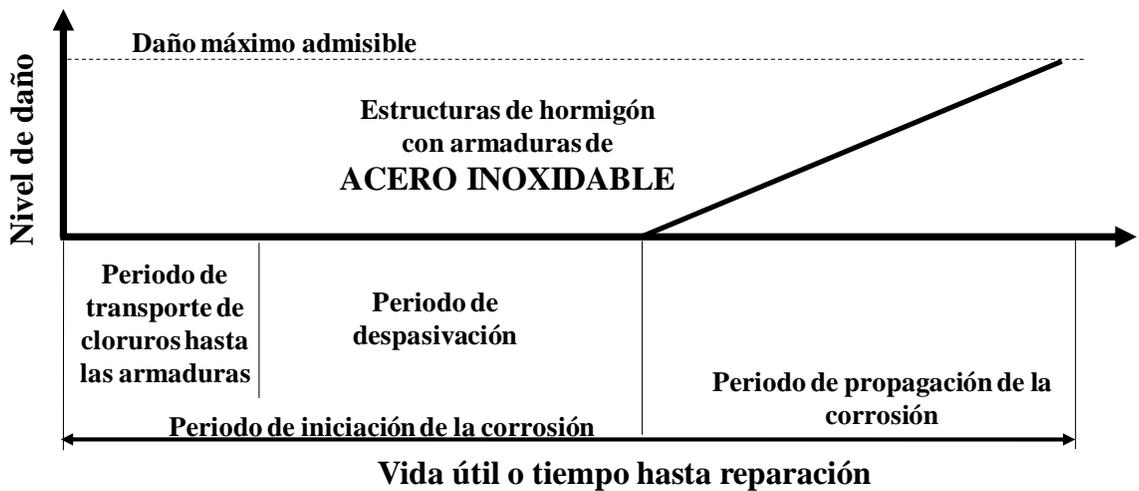
El objetivo global de la presente tesis doctoral es: ***determinar la extensión de la vida útil de las estructuras de hormigón armado, en cuanto al periodo de iniciación de la corrosión se refiere, cuando se emplean armaduras de acero inoxidable y galvanizado tanto en un hormigón fabricado con cemento Portland como en un hormigón con alto contenido en escorias como material de base cemento. En el caso de las armaduras galvanizadas, se fijó también como objetivo determinar la extensión de la vida útil de las estructuras con este tipo de armado asumiendo como estado límite de durabilidad el descubrimiento del acero base.***



a)



b)



c)

Figura 29. Modelos de vida útil de una estructura de hormigón armado: a) Acero al carbono; b) Acero galvanizado; c) Acero inoxidable

Para lograr acometer el objetivo global de la presente tesis doctoral, se han fijado los siguientes *objetivos parciales*:

- Definir el estado límite de durabilidad que marcará la vida útil de la estructura de hormigón armado de acuerdo al método de protección frente a la corrosión empleado, armaduras de acero galvanizado o de acero inoxidable dúplex.
- Determinar el contenido de cloruros que hace que se alcance el estado límite de durabilidad considerado en la estructura de hormigón armado a ser analizada.
- Determinar la respuesta frente a la entrada y el transporte de cloruros del hormigón fabricado con cemento Portland puro y del hormigón con adición de escorias de alto horno y filler calizo.
- Con los datos anteriores, y algunos encontrados en la literatura, predecir el tiempo que tarda en alcanzarse el estado límite de durabilidad considerado para cada estructura de hormigón armado que resulte de la combinación de hormigón con cemento Portland o con cemento con adiciones, y armaduras de acero galvanizado o inoxidable. Calculada la vida útil de estas estructuras, predecir también la extensión de la vida útil con respecto a una estructura de hormigón armado convencional.
- Determinar el coste del ciclo de vida de diferentes alternativas de hormigón armado, resultado de combinar acero al carbono, galvanizado o inoxidable con el hormigón Portland o el hormigón con adiciones minerales, con el objetivo de evaluar la idoneidad económica del empleo de los armados más resistentes a la corrosión.

Además, tal y como también se describió la introducción, existe un debate acerca de si la adherencia de las armaduras galvanizadas con el hormigón es suficiente, que se encuentra avivado por la elevada disparidad entre los resultados que han obtenido los distintos autores que han abordado el tema.

Con ánimo de dar respuesta a las carencias e incertidumbres comentadas con anterioridad, el trabajo de investigación abordado en la tesis doctoral también ha buscado satisfacer el cumplimiento de un objetivo secundario en cuanto a la vida útil de una estructura de hormigón, pero crítico desde el punto de vista de su respuesta estructural, y que es *el conocimiento del comportamiento adherente entre las armaduras de acero galvanizado y el hormigón y la identificación de las razones de la controversia existente al respecto*.

3. METODOLOGÍA

En este apartado se describirán los materiales utilizados, las probetas fabricadas y los ensayos realizados para alcanzar los objetivos de este estudio, conocer la extensión que produce el empleo de métodos de protección frente a la corrosión de armaduras en la vida útil de las estructuras de hormigón armado.

Como métodos de protección frente a la corrosión de armaduras, se eligieron acero galvanizado y varios tipos de acero inoxidable, que se embebieron en dos hormigones, uno que contenía cemento Portland y otro cuyo cemento contenía escorias de alto horno y filler calizo como adiciones minerales, con objeto de estudiar también su efecto en un hormigón más sostenible.

Sobre las probetas de hormigón armado, se llevaron a cabo ensayos mecánicos y de durabilidad, aparte de los ensayos de caracterización que se realizaron tanto de las armaduras como de los hormigones. Además, se fabricaron probetas de mortero para completar el estudio de caracterización de la estructura porosa de las matrices de base cemento en estudio. La Tabla 8 muestra los ensayos realizados en la presente tesis doctoral y en los siguientes apartados se describen con detalle tanto los materiales como cada uno de los ensayos realizados.

Tabla 8. Ensayos realizados

Generalidad del ensayo		Particularidad del ensayo	
Ensayos de caracterización de morteros y hormigones		Ensayos mecánicos de compresión, tracción indirecta y flexotracción	
Ensayos de caracterización de armaduras		Ensayos de porosidad Ensayo de tracción Caracterización de la microestructura y el espesor del recubrimiento galvanizado	
Ensayos de comportamiento estructural		Ensayo de adherencia de las armaduras con el hormigón: Ensayo de adherencia por arrancamiento (<i>pull-out</i>)	
Ensayos de durabilidad	Ensayos de penetración y transporte de cloruros en hormigón	Ensayo de difusión Ensayo de migración	
	Ensayos de corrosión de armaduras	Corrosión inducida por penetración natural de cloruros	Armaduras de acero inoxidable Armaduras de acero galvanizado
		Corrosión inducida por cloruros adicionados desde el amasado	Armaduras de acero galvanizado

3.1. MATERIALES

3.1.1. Armaduras de acero al carbono convencionales

Las armaduras de acero al carbono empleadas en la presente tesis doctoral fueron fabricadas con acero B 500 SD por la empresa ArcelorMittal.

Se emplearon dos diámetros diferentes, 12 y 16 mm, dependiendo del ensayo a realizar, como se verá más adelante.

3.1.2. Armaduras de acero galvanizado

El acero empleado en la presente tesis doctoral procede de la galvanización de las armaduras de acero al carbono de 12 y 16 mm descritas en el apartado anterior.

Las armaduras fueron galvanizadas por la empresa GALESA mediante la técnica de la galvanización en caliente y siguiendo las prescripciones de la norma UNE-EN ISO 1461:2010 [187]. Este proceso consiste en la inmersión en un baño de Zn al 99% de pureza fundido a 450 °C durante aproximadamente 9 minutos. Tras este proceso, sobre la armadura de acero al carbono se queda metalúrgicamente unido un recubrimiento formado por varias capas, la más externa de Zn puro y el resto a base de aleaciones de Fe-Zn, y de un espesor aproximado entre 120 y 280 micrómetros, como se observa en la Figura 30.

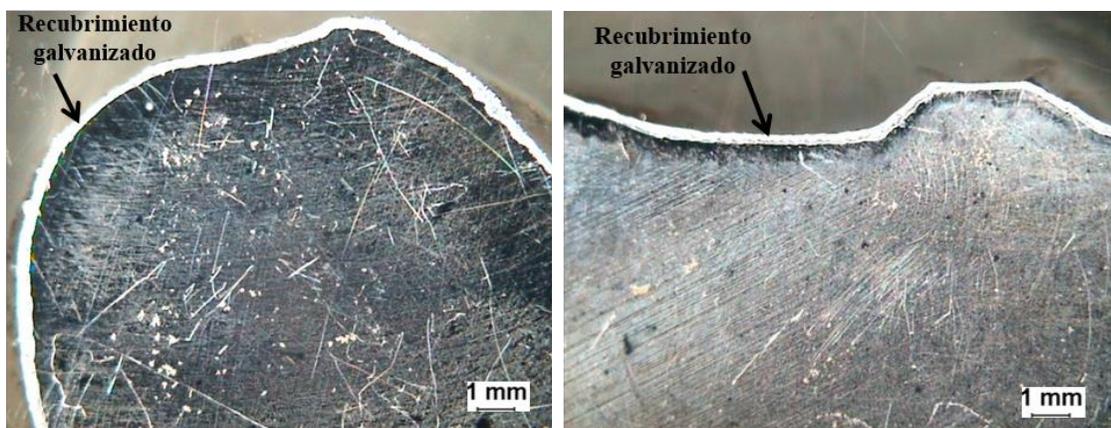


Figura 30. Recubrimiento galvanizado de una barra de 16 mm de diámetro galvanizada en caliente: a) sección transversal de la barra; b) sección longitudinal de la barra

3.1.2.1. Caracterización del espesor del recubrimiento galvanizado

Con objeto de conocer el espesor de recubrimiento galvanizado que se consumiría en los ensayos de corrosión a consecuencia del ataque de los cloruros, en la presente tesis doctoral se determinó el espesor inicial de capa galvanizada.

Para ello, se tomó una de las armaduras galvanizadas recibidas en el laboratorio y se seleccionaron tres zonas a lo largo de su longitud total, una zona cercana al nudo de galvanización de las barras, la zona más alejada a este nudo y una zona intermedia entre el

nudo de galvanización y el extremo de la barra. La Figura 31 muestra los pasos principales del acondicionamiento de las armaduras galvanizadas previo a la observación del espesor de recubrimiento galvanizado así como el aspecto de una probeta tipo para la medida de espesor de recubrimiento galvanizado.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 31. Preacondicionamiento de probeta para observación de espesor de capa galvanizada: a) Sierra utilizada para el corte de las armaduras y la compensación de altura de las probetas, b) proceso de embebido de los trozos de armadura elegidos para la observación del espesor de recubrimiento, c) Equipo para el pulido de las probetas, d) Aspecto final de una probeta tipo para la medida de espesor de recubrimiento galvanizado

Seleccionadas las zonas donde quería observarse el recubrimiento, las armaduras se cortaron transversalmente en esas zonas con una sierra *Struers* modelo *Accuton 50* (ver Figura 31.a) con objeto de extraer trozos de armadura de alrededor de unos 20 mm.

Estos trozos de armadura se alojaron en los moldes que se observan en la Figura 31.b con objeto de embeberlos en resina epoxi. Dicha resina se fabricó mezclando *EpoFix Resin* y *EpoFix Hardener* en una proporción 15:2.

El resultado del embebido de los fragmentos de las armaduras en resina ya eran las probetas a ser observadas en el microscopio metalográfico. No obstante, después del embebido de los fragmentos de armaduras, y mediante el empleo del equipo *Struers* compuesto por *TegraPol-35* y *TegraForce-3* (ver Figura 31.c), se realizó una compensación de la altura de las probetas

y un pulido de las mismas para conseguir una superficie espejo. El aspecto final de la probeta en la que se observaría el espesor del recubrimiento galvanizado con el microscopio metalográfico se muestra en la Figura 31.d.

La Figura 32.a muestra con mayor detalle la probeta así como los elementos de la geometría superficial observados y las zonas aproximadas donde se realizaban las microfotografías, representadas por rectángulos. Sobre cada microfotografía se realizaban aproximadamente 20 medidas de espesor, tal y como se muestra en la Figura 32.b, donde se observa, a modo de ejemplo, una microfotografía tomada en la parte alta de una corruga longitudinal, habiendo sido representada cada medida de espesor de recubrimiento galvanizado mediante una línea negra continua.

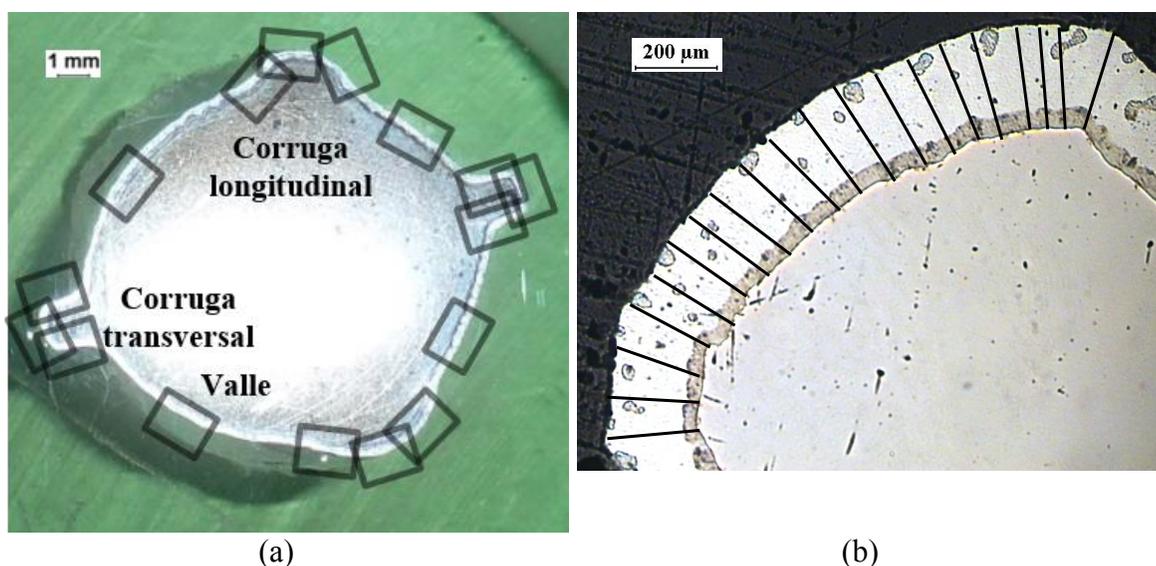


Figura 32. a) sección transversal de una armadura galvanizada de 12 mm de diámetro, donde se indican los elementos de la geometría superficial observados y las microfotografías realizadas, b) Alto de corruga longitudinal, indicando las medidas de espesor de recubrimiento realizadas

Como resultado de todas las medidas de espesor realizadas en esas tres probetas, se desprendió un espesor de recubrimiento galvanizado inicial de $229 \pm 37 \mu\text{m}$. Además, con objeto de obtener más información acerca del recubrimiento galvanizado de la que aporta el valor medio y la desviación típica, se construyó una distribución de frecuencias de espesor de capa galvanizada como la que se observa en la Figura 33.

La Figura 33 también permitirá realizar una mejor comparación entre el espesor inicial y el espesor residual de recubrimiento galvanizado como consecuencia del ataque de los cloruros debido a los ensayos de corrosión, como se verá más adelante en la presente tesis doctoral.

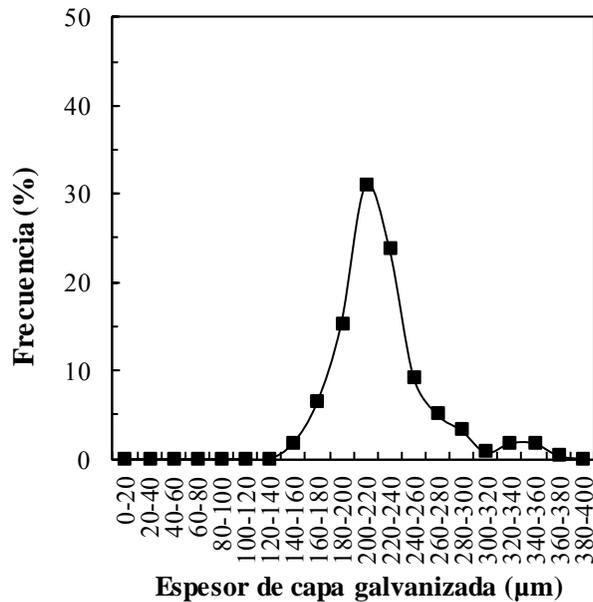


Figura 33. Distribución de frecuencias de espesor de recubrimiento galvanizado inicial

3.1.3. Armaduras de acero inoxidable

Las armaduras de acero inoxidable utilizadas en la presente tesis doctoral fueron fabricadas por la empresa Acerinox.

Se utilizaron armaduras corrugadas de tres tipos de acero inoxidable diferentes, denominados 1.4462, 1.4362 y 1.4482 de acuerdo con la norma EN 10088-1:2014 [170]. La Tabla 9 muestra la composición de los aceros inoxidables empleados.

Tabla 9. Elementos de aleación principales de los aceros inoxidables

Tipo (EN 10088-1)	Elemento de aleación (% en masa)									
	C	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	N	P	S	Cu
1.4462	0.019	0.31	22.3	4.7	3.37	1.69	0.16	0.03	0.002	0.2
1.4362	0.014	0.62	22.6	4.2	0.12	1.61	0.14	0.03	0.001	0.3
1.4482	0.019	0.66	20.0	1.8	0.17	4.13	0.10	0.03	0.001	0.1

Como se observa en la Tabla 9, las principales diferencias en la composición química de los tipos de acero inoxidable empleados residen en el contenido de Ni (1.8-4.7 %), Mo (0.1-3.4 %) y Mn (1.6-4.1 %). El contenido de Cr es muy similar en los tres tipos empleados, pero debe destacarse que mientras que para los tipos 1.4462 y 1.4362 es prácticamente igual (22.3 y 22.6 % respectivamente), el tipo 1.4482 contiene más de un 2% menos de este elemento de aleación (20 %).

3.1.4. Ensayos de caracterización mecánica de las armaduras

Para la caracterización mecánica de las armaduras de acero al carbono y el galvanizado, se sometieron 3 armaduras de diámetro 16 mm al ensayo de tracción directa prescrito en la norma ISO 15630-1:2002 [188]. La Tabla 10 muestra los valores medios de la resistencia a

tracción en rotura del acero al carbono y del galvanizado. Los valores que se muestran en la Tabla 10 para los aceros inoxidable fueron suministrados por la empresa manufacturera de las armaduras.

Tabla 10. Resistencia última a tracción de las armaduras de diámetro 16 mm (MPa)

Tipo de acero	Tensión de tracción última (MPa)
Acero al carbono	657 ± 4
Acero galvanizado	664 ± 1
Acero inoxidable 1.4462 (EN 10088-1)	780*
Acero inoxidable 1.4362 (EN 10088-1)	724*
Acero inoxidable 1.4482 (EN 10088-1)	792*

*Estos valores fueron suministrados por la empresa

Como puede verse en la Tabla 10, el proceso de galvanización en caliente no influye en la resistencia a tracción de las armaduras. También debe destacarse de la Tabla 10 la mayor resistencia a tracción de las armaduras de acero inoxidable respecto las de acero al carbono o galvanizado, independientemente del tipo de inoxidable.

3.1.5. Observación de la superficie de las armaduras

En un estudio de corrosión de armaduras es importante conocer no sólo el estado de la superficie de las barras tras la realización de los ensayos de corrosión sino también el estado inicial, puesto que posibles manchas de óxido, defectos de fabricación o incluso cortes o abolladuras del manipulado pueden influir en los procesos de corrosión.

La observación de la superficie de las armaduras galvanizadas y de acero inoxidable se realizó tanto a simple vista como a través de un microscopio estereoscópico. Dicho microscopio es de la marca *Nikon*, modelo *SMZ-2T*. Además, se empleó el software *KAPPA Image Base* y una lente de televisión *Nikon C-0.45x* para observar las armaduras en la pantalla del ordenador y realizar las microfotografías. Dependiendo del estado superficial de cada armadura, las fotografías eran tomadas con diferentes aumentos (x1, x2, x3, x4, x5 y x6.3).

Como resultado de la mencionada observación, debe destacarse que no se apreció daño en ninguna de las armaduras que luego serían destinadas a los ensayos de corrosión.

3.1.6. Cemento Portland

Para la fabricación de los hormigones empleados en la presente tesis doctoral, se empleó un tipo de cemento Portland de 42.5 N/mm² de resistencia nominal y bajo contenido en álcalis (Na₂O_{eq} < 0.6%), nombrado como CEM I 42.5 R-SR 5 de acuerdo con la norma UNE-EN 197-1:2011 [6] y fabricado por Cementos Portland Valderrivas. La composición química del cemento puede observarse en la Tabla 11.

Tabla 11. Composición química del CEM I 42.5 R-SR 5 (% en peso)

%	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	SO ₃
CEM I 42.5 R-SR 5	0.18	0.34	4.68	60.30	5.08	17.40	1.78	3.17

3.1.7. Cemento ternario a base de cemento Portland, escorias y filler calizo

Con objeto de elaborar un hormigón con alta capacidad de protección frente a la entrada de cloruros, y con la característica adicional de que sea sostenible, se ha diseñado para la presente tesis doctoral un cemento ternario.

El ligante diseñado está compuesto por un 64% de CEM I 42.5 R-SR 5, un 30% de escorias de alto horno y un 6% de filler calizo (FC). Atendiendo a la revisión que se ha propuesto [7] de la actual norma europea de cementos (UNE-EN 197-1:2011 [6]), este ligante se clasifica dentro de una de las nuevas familias que se pretenden incorporar, siendo su denominación concreta CEM II/C-M (S-L). No obstante, este cemento se denominará *SL* a lo largo de la presente tesis doctoral, haciendo la S alusión a las escorias de alto horno (por su nombre en inglés, *blast furnace slag*) y la L al filler calizo (*limestone filler* en inglés).

Las escorias de alto horno fueron proporcionadas por la empresa Cementos Tudela Veguín y el filler calizo por la empresa Canteras el Cerro. La composición química de las dos adiciones minerales puede observarse en la Tabla 12.

Tabla 12. Composición química de las escorias de alto horno y del filler calizo (% en peso)

%	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	SO ₃
BFS	0.42	0.49	10.39	45.50	0.29	36.57	7.46	0.05
LF	0.55	2.65	7.75	26.09	2.57	21.39	5.80	0.05

3.1.8. Morteros

A partir de los cementos descritos anteriormente, se fabricaron 2 tipos de morteros, que se denominaron *OPC* y *SL* según fueron confeccionados con el cemento Portland o el cemento ternario respectivamente. Para la fabricación de ambos morteros, se estableció una relación agua/cemento de 0.5 y cemento:arena de 1:3.

3.1.9. Hormigones

Para la presente tesis doctoral se realizaron dos hormigones diferenciados entre sí fundamentalmente en el tipo de cemento empleado. El hormigón que contenía el cemento Portland se ha denominado *OPC* y el hormigón fabricado con el cemento ternario, *SL*. La dosis de cemento y de áridos se mantuvo constante para los dos hormigones y el agua adicionada para la realización de ambos hormigones varió sensiblemente con objeto de conseguir una consistencia de clase S2 de acuerdo con la norma [71]. La clase de consistencia se determinó a través del ensayo de escurrimiento, de acuerdo con lo prescrito

en [189]. El hormigón OPC experimentó un escurrimiento de 6.5 cm y el hormigón SL, 7 cm. La composición de los dos hormigones se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13. Composición de los hormigones

Hormigón	Árido fino 0/6 mm (kg/m ³)	Árido grueso 6/12 mm (kg/m ³)	CEM I 42,5 R-SR (kg/m ³)	Escorias de alto horno (kg/m ³)	FC (kg/m ³)	a/mc
OPC	802	842	385	-	-	0.6
SL	802	842	247	116	23	0.6

3.1.10. Ensayos de caracterización de morteros y hormigones

3.1.10.1. Ensayos de resistencia mecánica

En la presente tesis doctoral se realizaron ensayos de caracterización mecánica tanto de los morteros como de los hormigones empleados.

Para la caracterización mecánica de los morteros, se determinó su resistencia a compresión, f_c , y a flexión, f_b , de los mismos a las edades de curado de 28 y 90 días. De acuerdo con la norma EN 196-1:2005 [190], se fabricaron 3 probetas prismáticas de 40x40x160 mm por condición (tipo de cemento y edad de curado). Cada uno de esos prismas se sometió a un ensayo de flexión, en primer lugar, y después, sobre los dos trozos resultantes de cada prisma, se determinó la resistencia a compresión, tal y como está prescrito en [190]. Todas las probetas fueron fabricadas y curadas también como se indica en [190]. Las propiedades mecánicas de los morteros pueden observarse en la Tabla 14, donde viene expresado el valor medio y la desviación típica de 3 probetas por condición ensayada.

Tabla 14. Resistencias mecánicas de los morteros

Tipo de mortero	$f_{c,28d}$ (MPa)	$f_{c,90d}$ (MPa)	$f_{b,28d}$ (MPa)	$f_{b,90d}$ (MPa)
OPC	51.2 ± 2.0	52.5 ± 1.8	8.17 ± 0.19	8.08 ± 0.37
SL	46.7 ± 1.7	56.4 ± 0.6	7.74 ± 0.06	8.65 ± 0.30

Para la caracterización mecánica de los hormigones, se determinó la resistencia compresión y a tracción de los mismos a 7 y a 28 días de curado. Se realizaron 2 probetas cilíndricas de 100 y 200 mm de base y altura respectivamente por condición (hormigón, resistencia, edad de curado). Los ensayos de compresión se realizaron de acuerdo a lo prescrito en [191], midiéndose la resistencia a compresión, f_c , de una forma directa. A partir de la resistencia a tracción obtenida del ensayo de tracción indirecta, $f_{ct,sp}$, y obtenida siguiendo las prescripciones de [192], se calculó un valor aproximado de la resistencia a tracción del hormigón mediante la siguiente expresión:

$$f_{ct} = 0.9 * f_{ct,sp}$$

Ecuación 15

prescrita en [192]. Las propiedades mecánicas de los hormigones pueden observarse en la Tabla 15, donde viene expresado el valor medio y la desviación típica de 3 probetas por condición ensayada.

Tabla 15. Resistencias mecánicas de los hormigones

Tipo de hormigón	$f_{c,7d}$ (MPa)	$f_{c,28d}$ (MPa)	$f_{ct,7d}$ (MPa)	$f_{ct,28d}$ (MPa)
OPC	19.6±4.0	26.8±0.9	2.20±0.05	2.45±0.22
SL	16.4±2.1	25.9±3.0	2.70±0.05	3.65±0.30

De acuerdo con lo observado en [193], el hormigón SL presentó menos resistencia a la compresión que el OPC tras 7 días de curado (ver Tabla 15), pero después de 28 días ambos hormigones experimentaron valores similares. En cuanto a la resistencia a tracción (ver Tabla 15), el hormigón SL alcanzó valores mayores que el OPC, tal y como otros autores aseguran haber encontrado [194,195].

3.1.10.2. Ensayo de porosimetría

La porosidad total y la distribución de poros de un hormigón son factores que influyen en la corrosión de armaduras en la medida en que, atendiendo a los valores y a la forma que presenten, logran dificultar más o menos la entrada de agentes agresivos como los iones cloruro. Es por ello que en la presente tesis doctoral se incluye un estudio de porosimetría.

Así como la porosidad de un hormigón es un factor influyente en la corrosión de armaduras, también existen diversos factores que pueden influir en la porosidad. En la presente tesis doctoral se ha querido estudiar, a través del ensayo de porosimetría de intrusión de mercurio, el efecto que puede tener el tipo de cemento, el tiempo de curado y el tipo de matriz cementosa en la porosidad. Para ello se fabricaron las mezclas que se detallan a continuación. Para el estudio de la influencia del tipo de matriz cementosa, se fabricaron probetas de mortero y hormigón. Para el estudio del curado, se fabricaron morteros que fueron curados a las edades de 28 y 90 días. Todas las mezclas fueron realizadas tanto con cemento OPC como SL para estudiar también la influencia del tipo de cemento en la porosidad. A continuación, se detalla el procedimiento experimental.

La porosimetría por intrusión de mercurio se basa en ir aplicando presiones crecientes a un líquido que no moja con objeto de medir la resistencia de un material poroso a su entrada. La alta tensión superficial del mercurio imposibilita que éste entre dentro de los poros del material por capilaridad, por lo que se vuelve necesario un incremento significativo de presión para que dicho líquido pase a un diámetro de poro inferior. El fundamento de la técnica está basado en la relación que establece la ley de Washburn entre la presión que se requiere para introducir el mercurio en los poros y el tamaño de los mismos, suponiendo los poros cilíndricos. Dicha ley sigue la siguiente expresión:

$$r^p = \frac{-2\gamma \cos \theta}{\Delta p}$$

Ecuación 16

Siendo

r^p el radio de poro

θ el ángulo de contacto del mercurio con la superficie del sólido (141°),

γ la tensión superficial del mercurio (484 mN/m),

p la presión aplicada

Conociendo el volumen de mercurio que ha sido inyectado en cada rango de presiones, puede conocerse la cantidad de poros existente para cada tamaño de poro.

El primer paso es la toma de muestra de cada material, en la presente tesis doctoral, los dos hormigones y los dos morteros. Las muestras se extrajeron de probetas fabricadas en la misma amasada que las probetas destinadas a la determinación de las propiedades mecánicas. En el caso de los hormigones, la probeta de la que se extrajo era cilíndrica de 75 y 150 mm de base y altura respectivamente y en el caso de los morteros, de un prisma de 40x40x160 mm. Además, las muestras en morteros se tomaron tras 28 y 90 días de curado y en hormigones únicamente tras 28 días. Tanto en el caso de los morteros como de los hormigones, se tomó una muestra por tipo de cemento y edad de curado. El equipo empleado para el presente ensayo fue el AutoPore IV 9500 V1.05, de Microtronics Instrument Corporation. La Figura 34 y Figura 35 muestra los resultados de porosidad total y de distribución de tamaño de poro de los morteros para las edades de hidratación de 28 y 90 días respectivamente. Los resultados relativos a los hormigones pueden observarse en la Figura 36.

De la observación de las Figura 34-Figura 36, puede destacarse en términos generales lo siguiente respecto a la influencia del tipo de cemento en la porosidad. Independientemente de la matriz cementosa analizada (mortero u hormigón) y del tiempo de curado analizado, la porosidad total siempre es menor para las mezclas que fueron fabricadas con el cemento SL. Esto es atribuible a la mayor formación de geles C-S-H que se produce por la adición de las escorias [115,196,197] respecto a los que se generan cuando se emplea cemento Portland. Además, puede observarse en las Figura 34 y Figura 36 que la distribución de la porosidad por diámetros de poros atiende a una forma característica según el tipo de cemento empleado. Mientras que en las mezclas OPC las mayores frecuencias de poros se encuentran en el rango de diámetros 0.1-1 μm , después en el intervalo de poros con diámetro menor de 0.1 μm y finalmente en el resto de diámetros, en las mezclas SL las mayores frecuencias siempre se encuentran en el intervalo de diámetro menor de 0.1 μm , seguido del intervalo 0.1-1 μm y luego el resto de diámetros. La adición tanto de filler calizo como de escorias es la responsable de las diferencias observadas en la distribución de tamaños de poros de las mezclas fabricadas, puesto que ambas adiciones producen un refinamiento sobre la estructura porosa de las matrices cementosas que los incorporan, tal como se postula en la literatura [10,115].

La influencia del tiempo de curado en la porosidad puede deducirse de la comparación entre los resultados de los morteros (Figura 34 y Figura 35). Independientemente del tipo de cemento empleado para la fabricación de los morteros, se observan valores de porosidad total similares tanto para el periodo de curado de 28 días (Figura 34) como para el caso de 90 días (Figura 35). Este hecho revela que con un curado tradicional de 28 días ya se consigue un nivel de desarrollo bastante avanzado de la estructura porosa.

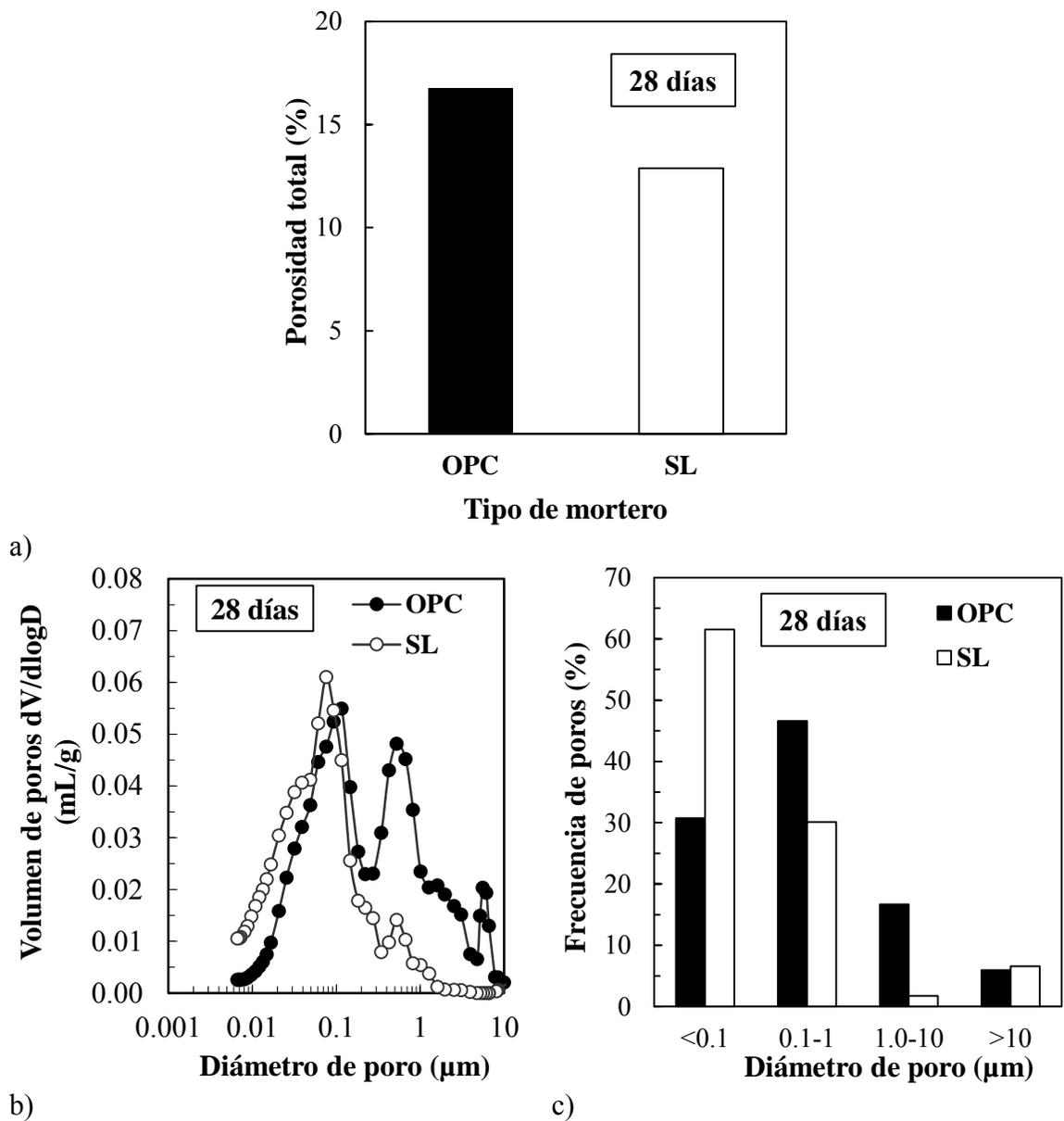


Figura 34. Comparación de la porosidad de los morteros OPC y SL tras 28 días de curado: a) Porosidad total; b) Volumen de poros $dV/d\log D$; c) distribución de frecuencias del diámetro de poro

La comparación de la Figura 34 y Figura 36 permite conocer el efecto del tipo de matriz cementosa empleada (mortero u hormigón) sobre la porosidad. Aunque en general podría considerarse que no existen diferencias significativas ni en la porosidad total ni en la distribución de poros de los morteros (Figura 34) y de los hormigones (Figura 36), puede merecer la pena comentar las ligeras desigualdades obtenidas.

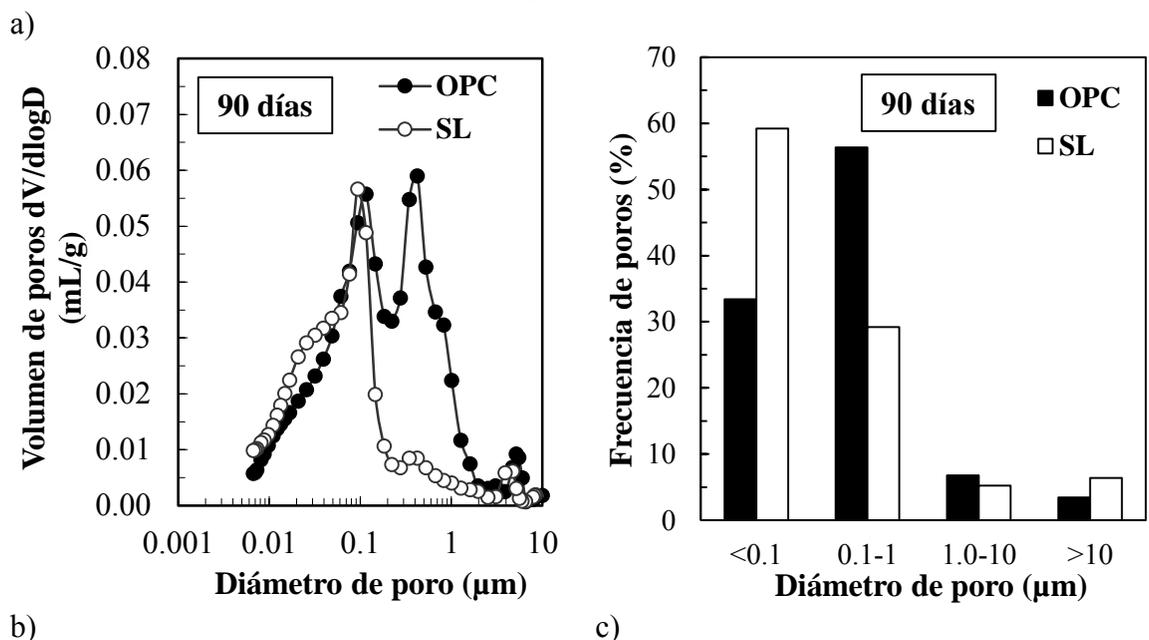
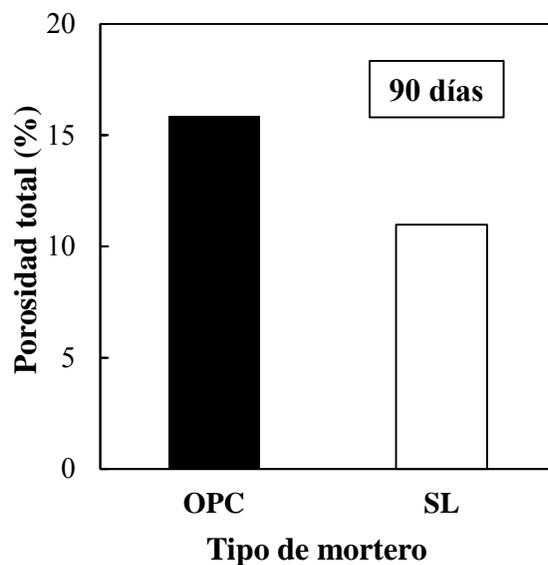
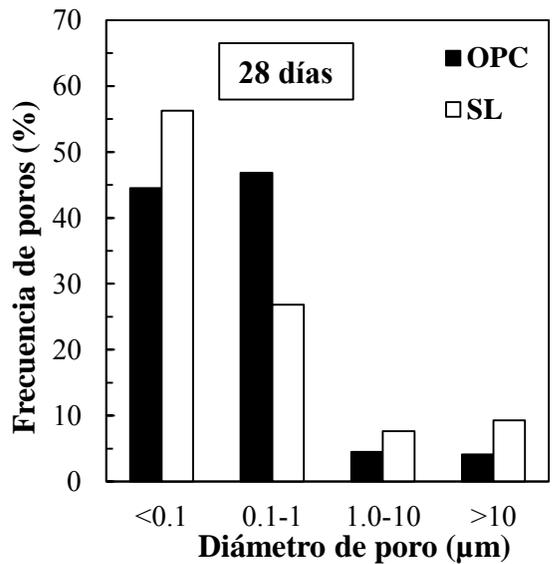
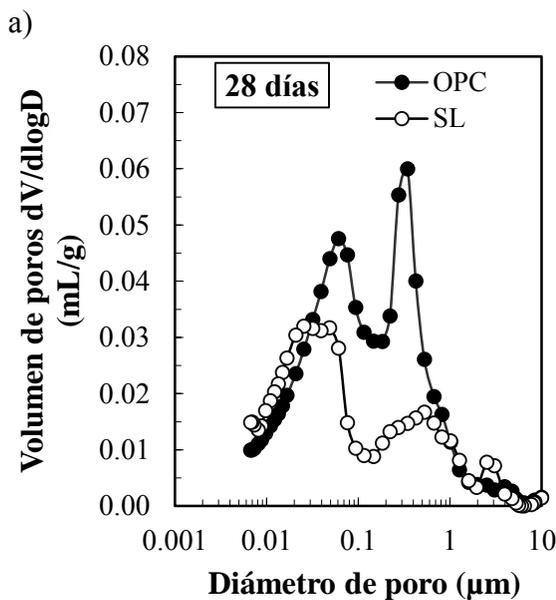
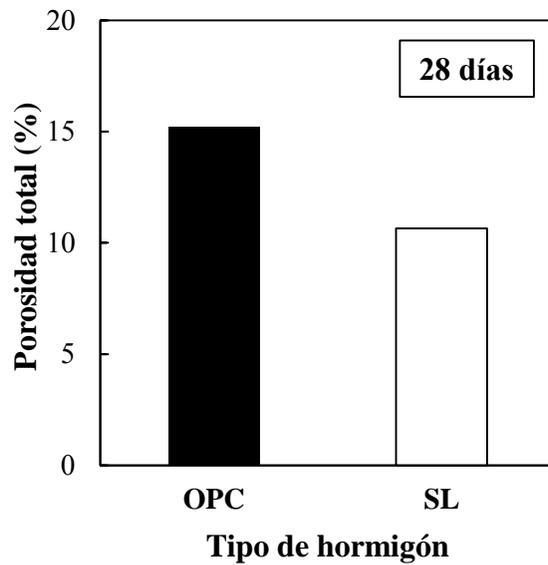


Figura 35. Comparación de la porosidad de los morteros OPC y SL tras 90 días de curado: a) Porosidad total; b) Volumen de poros $dV/d\log D$; c) distribución de frecuencias del diámetro de poro

En lo que se refiere a la porosidad total, los morteros presentan valores algo mayores que los hormigones (Figura 36), independientemente del cemento empleado. En cuanto a la distribución de poros, mientras que las frecuencias por diámetro de poro del hormigón SL (Figura 36) son parecidas a las obtenidas en el mortero SL (Figura 34), cuando se emplea OPC, la distribución de poros se reparte más en todos los intervalos establecidos cuando se emplea el mortero OPC que en el caso del hormigón OPC, donde hay un claro aumento de los poros más pequeños, tal y como refleja su distribución (ver Figura 36), con valores de frecuencias superiores a 45% para los intervalos <0.1 y $0.1-1$ y valores menores del 5% para los intervalos de poros más grandes.



b) c) *Figura 36. Comparación de la porosidad de los hormigones OPC y SL tras 28 días de curado: a) Porosidad total; b) Volumen de poros dV/dlogD; c) distribución de frecuencias del diámetro de poro*

3.2. ENSAYOS

3.2.1. Ensayos para la evaluación del comportamiento estructural

3.2.1.1. Estudio de la geometría superficial de las armaduras

La geometría superficial de las armaduras de acero al carbono y acero galvanizado utilizadas en la presente tesis doctoral se midió de acuerdo a las prescripciones de la norma ISO 15630-

1:2002 [188]. En la Figura 37 se indican los parámetros que definen la geometría superficial de una armadura, y que son: altura de corruga (a), altura de corruga longitudinal (a'), ancho de corruga (b), inclinación de corruga (β_{or} para las corrugas oblicuas y β_{tr} para las corrugas transversales), separación entre corrugas (c) e inclinación del flanco de las corrugas transversales y oblicuas (α).

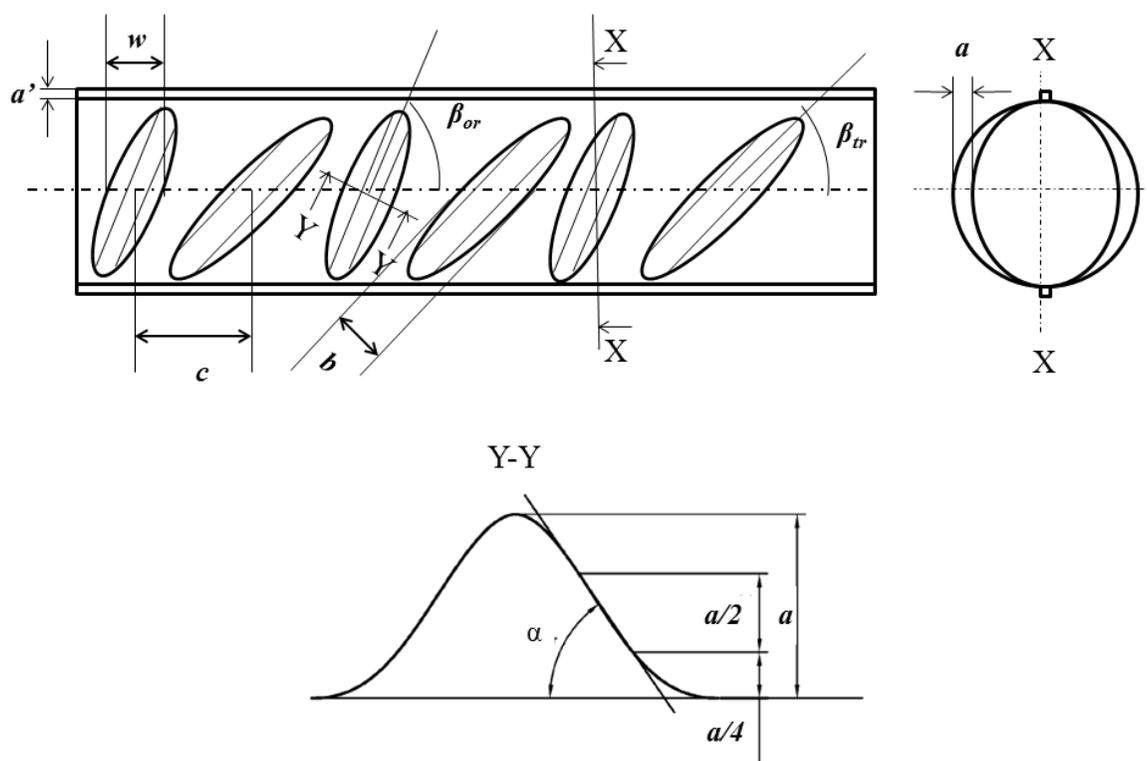


Figura 37. Geometría superficial de una armadura

La Figura 38 muestra el equipo con el que se realizaron las medidas de la superficie de las armaduras, y que estaba compuesto por varios instrumentos de medida, concretamente un transportador de ángulos, una regla y un extensómetro analógico, cada uno utilizado dependiendo del parámetro a medir. Se empleó también un calibre para el caso concreto de medir la altura de corruga longitudinal.

Tanto para la caracterización de la geometría superficial del acero al carbono como del acero galvanizado se emplearon 12 armaduras, considerándose en cada una de ellas, y por ambos lados, una longitud de estudio comprendida entre 11 corrugas consecutivas. Se realizaron 792 medidas de altura de corruga (a), 528 medidas tanto de altura de corruga longitudinal (a') como de ancho de corruga (b), 264 medidas tanto de inclinación de corruga (β_{or} para las corrugas oblicuas y β_{tr} para las corrugas transversales) como de separación entre corrugas (c) y una combinación de algunas estas medidas para la determinación de la inclinación del flanco de las corrugas transversales y oblicuas (α). En total, se llevaron a cabo 4752 medidas para la caracterización de la geometría superficial de las armaduras.



(a)



(b)

Figura 38. Disposición para la medida de la geometría superficial de las armaduras: a) vista general, b) vista detallada

3.2.1.2. Ensayo de adherencia de las armaduras con el hormigón

Para la realización de las probetas destinadas a los ensayos de adherencia se siguieron las prescripciones de la norma EN 10080:2005 [31]. Las probetas consistían en cubos de hormigón de 200 mm de lado en cuyo centro embebían una armadura de acero al carbono galvanizada o sin galvanizar. De los 200 mm de armadura embebidos en hormigón, se dejó una longitud de 5 veces del diámetro de armadura en contacto directo con el hormigón y el resto de armadura fue cubierto con un tubo de plástico. La Figura 39 muestra un esquema detallado de la probeta.

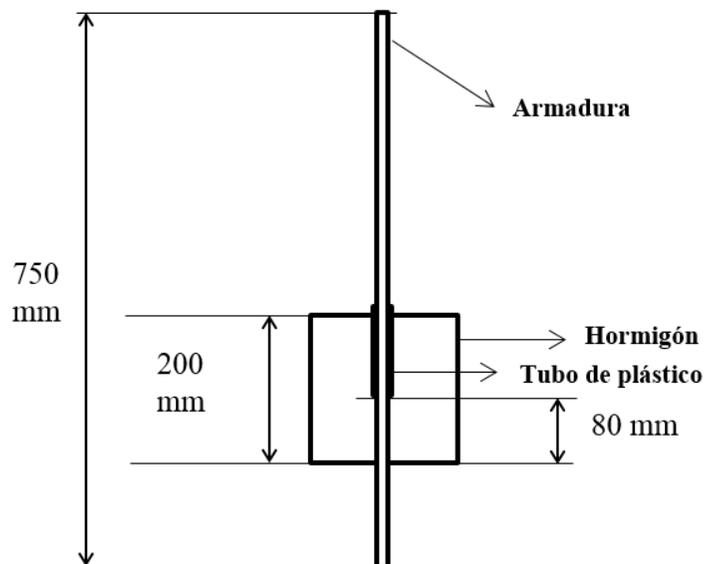


Figura 39. Probeta para los ensayos pull-out

Los ensayos tipo pull-out se realizaron sobre probetas que se fabricaron a partir de la combinación del hormigón OPC o el SL con una armadura de acero al carbono sin galvanizar o galvanizada. Los ensayos se realizaron en probetas que fueron curadas tanto 7 como 28 días y se fabricaron 7 probetas por condición (sistema hormigón-acero, tiempo de curado), tal y como se detalla en la Tabla 16.

Tabla 16. Número de probetas para ensayo pull-out fabricadas por condición

Tiempo de curado (d)	OPC		SL	
	Acero al carbono	Acero galvanizado	Acero al carbono	Acero galvanizado
7	7	7	4	4
28	7	7	4	4

Las probetas se mantuvieron en los moldes, cubiertas por una arpillera húmeda, durante las 24 horas siguientes al moldeado. Después, las probetas se desmoldaron y se sumergieron en agua hasta la edad de realización de los ensayos pull-out (7 ó 28 días). La temperatura de curado fue de 20 ± 2 °C.

En la presente tesis doctoral, el procedimiento de ensayo utilizado para determinar la tensión de adherencia fue el ensayo de arrancamiento tipo *pull-out* prescrito en la norma EN 10080:2005 [31]. El ensayo consiste en la aplicación de una fuerza de tracción sobre el extremo más largo de la armadura (de ahora en adelante, *extremo cargado*) a una velocidad que depende del diámetro de armadura atendiendo a la siguiente expresión

$$v_p = 0.56 * d^2$$

Ecuación 17

Donde v_p es la velocidad de carga y d el diámetro de la armadura.

La carga fue aplicada mediante el empleo de un gato hidráulico de $1.4 \cdot 10^6$ N y se registró para calcular después la tensión de adherencia mediante su división por el área de adherencia ($\pi \cdot d \cdot 5 \cdot d$). El deslizamiento de la armadura durante el ensayo de adherencia se midió con una precisión de 0.005 mm mediante el empleo de 3 transductores de desplazamiento variable lineal (LVDT, por su nombre en inglés, *linear variable displacement transducer*) que fueron fijados al extremo no cargado de la armadura, en paralelo a ella y apoyados contra la superficie más cercana del cubo de hormigón. La Figura 40 muestra un esquema de la disposición del ensayo *pull-out*.

3.2.2. Ensayos de durabilidad

3.2.2.1. Ensayos de penetración y transporte de cloruros a través del hormigón

En la presente tesis doctoral, se realizaron ensayos de transporte de cloruros a través de los hormigones OPC y SL tanto por difusión como por migración. A continuación, se describe el procedimiento experimental para ambos ensayos.

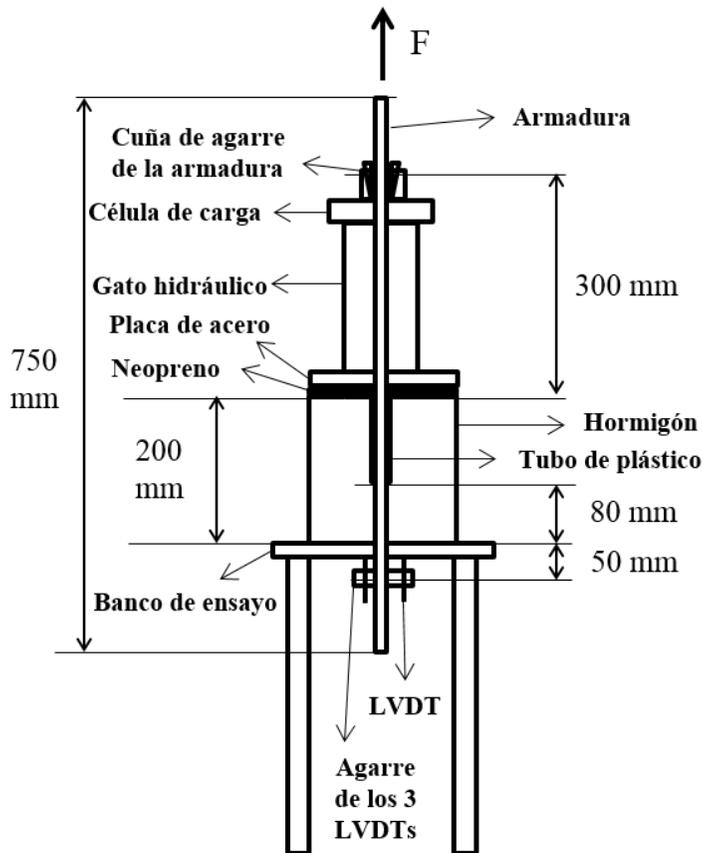


Figura 40. Esquema de la disposición del ensayo pull-out (indicados en el esquema los elementos más significativos que conforman la disposición del ensayo así como sus dimensiones)

Ensayo de transporte de cloruros por difusión

Probetas

Las probetas para los ensayos de difusión de cloruros a través de los dos hormigones objeto de estudio se fabricaron atendiendo a lo prescrito en la norma EN 12390-11:2015 [85]. Para la presente tesis doctoral, las probetas que se fabricaron fueron cubos de hormigón de 100 mm de lado. Además del efecto de las adiciones minerales en la penetración de transporte y penetración de cloruros a través del hormigón, se pretendía ver el efecto del curado y del tiempo de exposición a la fuente de cloruros. Concretamente, se quería conocer el efecto de la extensión del curado de 28 a 90 días y de la extensión del tiempo de contacto con la fuente de cloruros de 3 a 6 y 12 meses. Se fabricaron dos probetas por cada condición de estudio (hormigón, tiempo de curado y tiempo de exposición a la fuente de cloruros), tal y como se indica en la Tabla 17.

El curado de las probetas se realizó en un baño de agua a 20 ± 2 °C de temperatura de acuerdo con la norma EN 12390-2:2015 [90].

Tabla 17. Número total de probetas fabricadas por condición de estudio

Período de curado (meses)	Período de exposición a la fuente de cloruros (meses)	Hormigón	
		OPC	SL
1	3	2	2
	6	2	2
	12	2	2
3	3	2	2
	6	2	2
	12	2	2

Acondicionamiento de probetas

Después del periodo de curado correspondiente, los cubos de hormigón se acondicionaron para la exposición a los iones cloruro como prescribe la norma EN 12390:2015 [85]. En primer lugar, las probetas se saturaron al vacío. Para ello, se colocaron en un contenedor de vacío y se mantuvieron bajo presiones entre 10 y 50 mbar (1 a 5 kPa) durante 3 horas, tiempo durante el cual se llenaba el contenedor de agua destilada con objeto de sumergir completamente las probetas y saturarlas. Una vez realizada la saturación en vacío de las probetas, se pintaron con resina epoxi todas las superficies de los cubos de hormigón excepto una, la que posteriormente se expondría a la fuente de cloruros. Después de cubrir las superficies con resina epoxi, los cubos de hormigón se introdujeron en una disolución de hidróxido de calcio saturado cumpliendo con el mínimo tiempo de 18 horas que indica la norma [85]. Entonces, se selló un tubo de plástico a la superficie que no se había cubierto de resina epoxi para formar una especie de piscina (ver Figura 41) en la que se vertió una solución de NaCl al 3% y posteriormente se tapó hasta la finalización del tiempo de exposición correspondiente. Durante el tiempo de exposición, las probetas se mantuvieron en el laboratorio.

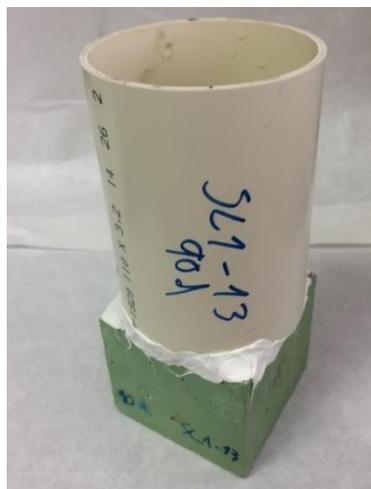


Figura 41. Cubo de hormigón con todas las caras pintadas con resina epoxi menos la de exposición, a la que se ha sellado una piscina, antes del vertido de la solución de cloruros

Extracción de testigos y muestras de hormigón

Finalizado el periodo de exposición, se taladró un cilindro de 50 mm de diámetro en cada cubo de hormigón y a lo largo de toda su altura. En cada cilindro se molieron en seco capas de 2 mm de espesor desde la superficie de exposición hasta 16 mm de profundidad. A partir de esa profundidad, se realizaron cortes paralelos con una sierra con el objetivo de extraer rodajas de 10 mm de la parte restante del cilindro. Se consideró que cada corte entre rodajas suponía la pérdida de unos 5 mm de altura. El polvo de hormigón de cada capa molida se almacenó en tubos de plástico para posterior análisis de su contenido total de cloruros. El hormigón relativo a las rodajas fue, en primer lugar, triturado con un martillo, como muestra la Figura 42, y después molido a polvo para el análisis de su contenido de cloruros.



Figura 42. Rodajas de hormigón, extraídas del testigo cilíndrico, antes de su trituración y molido previos al análisis del contenido de cloruros

Determinación del contenido de cloruros

El contenido de cloruros totales de cada capa se determinó de acuerdo a lo prescrito en la norma EN 14629:2007 [198]. El método elegido para la determinación del contenido en iones cloruro fue una valoración potenciométrica. Dicha valoración se realizó con un valorador automático modelo 702SM Titrino de Metrohm y a través del software Tinet 2.5.

Determinado el contenido de cloruros en todas las capas, se calculó el contenido de cloruros en la superficie (C_s) y el coeficiente de difusión de cloruros en estado no estacionario (llamado también *coeficiente de difusión de cloruros aparente*) a través del análisis de regresión lineal realizado mediante el ajuste por mínimos cuadrados de los valores de profundidad media de capa-contenido de cloruros a la solución de la segunda ley de Fick (recordar Ecuación 14). Para la realización del ajuste, se consideraban todas las capas existentes entre la segunda capa (a contar desde la superficie) y la primera capa con un contenido de cloruros menor de 0.015% sobre masa de hormigón (a contar también desde la superficie), como se indica en [85]. Además, se asumió el valor de 0 para el contenido inicial de cloruros en los dos hormigones objeto de estudio puesto que se conocía que las materias primas no estaban contaminadas por estos iones.

Ensayo de transporte de cloruros por migración

El coeficiente de difusión de cloruros de un hormigón también puede determinarse de forma acelerada mediante el empleo de métodos que promueven el transporte acelerado de estas iones a través del hormigón aplicando una fuerza eléctrica externa y haciéndoles que migren. Es por ello que, en la presente tesis doctoral, también se ha determinado el coeficiente de difusión de cloruros de los hormigones OPC y SL mediante un procedimiento acelerado. Concretamente, se ha empleado el método de multirrégimen que prescribe la norma UNE 83987:2014 [88], y el procedimiento experimental que se ha seguido se explica a continuación.

Fabricación y acondicionamiento de probetas

Para los ensayos de migración de cloruros, se fabricaron dos cilindros de hormigón, de base 75 mm de base y 150 mm de altura, por tipo de hormigón (OPC y SL) y tiempo de curado (28 y 90 días).

La fabricación de los cilindros se llevó a cabo atendiendo a lo prescrito en la norma EN 12390-11:2015 [85] y su curado se realizó en un baño de agua a 20 ± 2 °C de temperatura de acuerdo con la norma EN 12390-2:2015 [90]. De cada cilindro de hormigón, se cortaron dos lonchas, de 30 mm de espesor, que fueron las probetas que se sometieron al ensayo de migración de cloruros y que se acondicionaron tal y como se prescribe en la norma UNE 83987:2014 [88].

Método multirrégimen para la determinación de los coeficientes de difusión

Cada una de las probetas (lonchas preacondicionadas) se interpuso entre dos compartimentos, uno con disolución de 1M NaCl y el otro con agua desionizada, tal y como se indica en la norma UNE 83987:2014 [88], y formando la configuración que se muestra en la Figura 43, donde se encuentran dos lonchas en estudio.



Figura 43. Disposición del ensayo multirrégimen

Una vez colocados los electrodos y la célula de conductividad en los orificios de los compartimentos, y preparados los equipos de toma de datos, se aplicó la diferencia de potencial conectándose el cátodo (electrodo sumergido en el catolito) al polo negativo, y el ánodo (electrodo sumergido en el anolito) al polo positivo de la fuente de alimentación, ajustándose a un voltaje de 12 ± 0.1 V, como se prescribe en la norma UNE 83987:2014 [88]. Periódicamente se realizaron medidas de voltaje efectivo, de conductividad y de la temperatura en el compartimento anódico. El ensayo se dio por terminado cuando se alcanzó la etapa 3 (ver Figura 44) con claridad, tal y como se prescribe en la norma que se siguió para la realización del mismo [88].

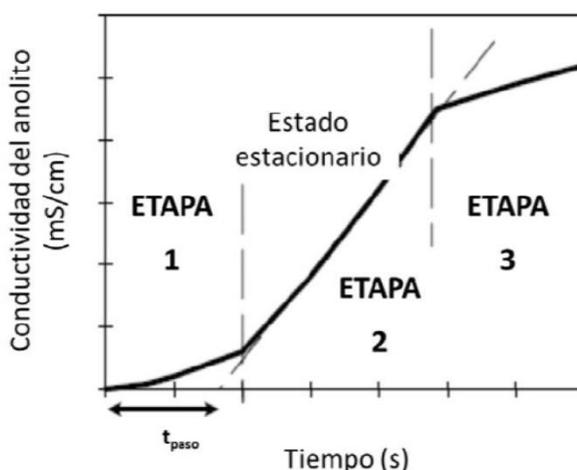


Figura 44. Representación esquemática de la evolución de la conductividad medida en el anolito durante el ensayo (extraída de [88])

Con los datos obtenidos durante el ensayo, se calculó el coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario, D_s , mediante el empleo de la siguiente expresión

$$D_s = \frac{A \cdot R \cdot T \cdot e}{z \cdot S \cdot F \cdot Cl \cdot \gamma \cdot \Delta\phi_{SS}}$$

Ecuación 18

Siendo

D_s el coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario (en cm^2/s),

A es la pendiente de la ecuación de regresión lineal del tramo del periodo de estado estacionario, en mol/s ;

R es la constante de los gases perfectos, en $\text{cal/mol}\cdot\text{K}$ (1.9872);

T es la temperatura media del anolito durante el ensayo, en K, es decir, $^{\circ}\text{C} + 273$;

e es el espesor de la probeta, en cm;

z es la valencia del ion cloruro (1),

S es el área superficial de la probeta expuesta a la disolución de cloruros, en cm^2 ;

F es la constante de Faraday, en cal/veq (23060);

Cl es la concentración inicial de cloruro en el catolito, en mol/cm^3 ;

γ es el coeficiente de actividad del ion cloruro de la disolución del catolito (0.657);

$\Delta\phi_{SS}$ es la media de los voltajes efectivos medidos durante el periodo de estado estacionario, en V.

3.2.2.2. Ensayos de corrosión de armaduras

Ensayos de corrosión de armaduras inducida por penetración de cloruros en el hormigón

Materiales y probetas

Para los ensayos de corrosión de armaduras inducida por penetración de cloruros se fabricaron probetas consistentes en cubos de hormigón que embebían en el centro una armadura.

Los cubos tenían 100 mm de lado y fueron fabricados tanto de hormigón OPC como de SL. Las armaduras eran de acero galvanizado o de acero inoxidable dúplex tipo 1.4462, 1.4362 ó 1.4482. Por tipo de hormigón y de acero se fabricaron dos probetas, como se detalla a continuación.

De las barras de acero galvanizado e inoxidable de aproximadamente 1.5 m que suministraba la empresa de fabricación de los aceros en el laboratorio, se cortaban trozos de 150 mm que serían las armaduras a ensayar. Dichas armaduras se desengrasaron con acetona y se pintaron con resina epoxi en las zonas de corte para evitar corrosión en los bordes o galvanía en el caso del galvanizado. Finalmente, eran embebidas verticalmente 9 cm, dejando sobresalir del hormigón una longitud de 6 cm para realizar las conexiones eléctricas. El diámetro de las armaduras galvanizadas fue 12 mm, mientras el de las armaduras de acero inoxidable 16 mm, de tal manera que el área embebida fue 34 y 45 cm² respectivamente. El curado de las probetas se realizó durante un mes en una cámara a 95±5% de humedad relativa y una temperatura de 20±2 °C.

Monitorización electroquímica de las probetas durante el curado

La respuesta electroquímica de las armaduras galvanizadas y las armaduras de acero inoxidable fue monitorizada durante el curado mediante medidas periódicas del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la resistencia de polarización (R_p).

Para la medida de E_{corr} se empleó un electrodo de calomelanos (en adelante, *SCE*, de *saturated calomel electrode*), que se conectó al electrodo de trabajo (la armadura) a través de un voltímetro.

La R_p se determinó mediante la técnica de la resistencia a la polarización lineal. Para ello, se empleó un sistema de tres electrodos, compuesto por el electrodo de trabajo (la armadura), un electrodo de referencia (un electrodo SCE) y un contraelectrodo que consistía en una malla externa de acero inoxidable. Cumpliendo con las prescripciones de la norma UNE 112072:2011 [68], y mediante el empleo de un software y un potenciostato ACM, se polarizaron las probetas desde $E_{\text{corr}}-20$ mV vs SCE a $E_{\text{corr}}+20$ mV, y a una velocidad de polarización de 10 mV/min. El software devolvía el valor de R_p y la resistencia eléctrica del hormigón (o caída óhmica). La caída óhmica del recubrimiento de hormigón (iR_c) se eliminó para la realización de una medida más precisa de la R_p y que además ayudara a identificar las etapas de penetración de cloruros para cada tipo de hormigón.

La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se calculó a través de la ecuación de Stern and Geary, sustituyendo los valores de R_p medidos y asumiendo un valor de 26 mV para la constante B, como se ha realizado en numerosos trabajos para las armaduras galvanizadas [199–201] como para las de acero inoxidable [179,202–210].

En el caso de las armaduras de acero galvanizado, se calculó la pérdida de espesor del recubrimiento durante el periodo de curado. Para ello, se determinó la pérdida de masa a través de la ley de Faraday. A partir del recubrimiento inicial, la pérdida de masa calculada, la densidad del Zn y asumiendo que la pérdida de masa se distribuía de manera uniforme a lo largo de la superficie de la armadura, se predijo el espesor de recubrimiento galvanizado residual.

Preacondicionamiento de probetas

Una vez finalizado el periodo de curado, se realizó un preacondicionamiento de las probetas con el objetivo de favorecer la entrada de cloruros, haciendo que éstos lleguen en el menor tiempo posible al nivel de las armaduras y con ello disminuir el tiempo de iniciación de la corrosión y el daño. A continuación, se detalla el procedimiento de acondicionamiento de para una de las probetas.

A partir de una de las superficies de cada cubo de hormigón se realizó un corte paralelo a la armadura que embebía. Como resultado, quedaban dos piezas, una sólo de hormigón y la otra de hormigón conteniendo la armadura. Ambas piezas fueron pintadas con resina epoxi en todas sus superficies menos en la de corte, por donde se harían entrar los cloruros. En el trozo de hormigón con armadura, el recubrimiento final de hormigón que separaría ésta de la solución de cloruros fue de unos 15 mm aproximadamente. La Figura 45 muestra un ejemplo de probeta para el ensayo de corrosión inducida por penetración de cloruros. Todas las probetas fueron mantenidas durante 24 horas en el ambiente del laboratorio.



Figura 45. Probeta tipo para el ensayo de corrosión inducida por penetración de cloruros

Entrada de cloruros mediante succión

Las dos piezas resultantes del corte se secaron durante 8 días en una cámara climática a 20 ± 2 °C de temperatura y 30% de humedad relativa y tras dicho periodo se sumergieron durante 24 horas en una solución NaCl de concentración 1 M.

El trozo sin armadura se utilizó para conocer la profundidad de penetración de los cloruros y el contenido de estos iones en el hormigón del frente de penetración tras el preacondicionamiento llevado a cabo. Para ello, dicho trozo se fracturó y se roció nitrato de plata sobre las caras fracturadas (ver Figura 46).



a) b)
Figura 46. Trozo de probeta de hormigón tras la aplicación de nitrato de plata: a) OPC, b) SL

El contenido total de cloruros en el frente se determinó mediante toma de muestra del hormigón de esa zona, disolución en ácido nítrico de los cloruros de ese hormigón y posterior valoración potenciométrica de los cloruros disueltos en ácido. En el hormigón OPC, los cloruros entraron hasta una profundidad media de 7.5 ± 0.1 mm en un contenido de 0.73 ± 0.01 % sobre el peso de cemento (en adelante, spc) mientras que en el caso del hormigón SL la profundidad de penetración media fue de 6.6 ± 0.1 mm y el contenido de cloruros en el frente de 0.69 ± 0.18 % spc.

Exposición a largo plazo a la penetración de cloruros

Las probetas con armadura preacondicionadas se mantuvieron inmersas en la disolución 1 M de NaCl durante 1 año. Después de este tiempo, la concentración de la solución exterior de cloruros se incrementó a 2 M y se mantuvo así durante 6 meses, cuando se incrementó de nuevo a 3 M. Las probetas que contenían armaduras de acero galvanizado se mantuvieron en la disolución de cloruros hasta el momento en que se estimó el acero base podía haber empezado a estar descubierto en alguna zona. En el caso de las probetas que contenían acero inoxidable, la desconexión se realizó cuando se detectó inicio de corrosión siguiendo unos criterios que se indican a continuación.

Detección del inicio de corrosión

Para la detección del inicio de corrosión tanto en las armaduras galvanizadas como en las de acero inoxidable se emplearon las mismas técnicas electroquímicas que para la monitorización de las probetas durante el curado. Es decir, la respuesta electroquímica de las armaduras galvanizadas y las armaduras de acero inoxidable durante la exposición a la disolución de cloruros fue monitorizada mediante medidas periódicas del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la resistencia de polarización (R_p), y siguiendo el mismo procedimiento que el explicado para el curado. También se registraron los resultados relativos a la resistencia eléctrica del recubrimiento de hormigón de las probetas.

Los criterios de inicio de corrosión se explicarán más adelante en el documento, cuando se exponen los resultados obtenidos fruto de la investigación de la presente tesis doctoral para cada tipo de acero.

En el caso de las armaduras de acero galvanizado, y al igual que se hizo al término del periodo de curado, se calculó la pérdida de espesor del recubrimiento a partir de las medidas electroquímicas realizadas.

Determinación del contenido de cloruros en el hormigón a nivel de la armadura

En primer lugar, cada probeta se fracturó en una sección paralela a la dirección de entrada de los cloruros y a la altura del centro de la armadura. A continuación, en cada uno de los dos trozos resultantes y con ayuda de un martillo y un cincel, se toma una muestra del hormigón de la cuna de armadura a lo largo de toda la longitud de armadura embebida, tal y como como se indica en la Figura 47.



Figura 47. Detalle de toma de muestras de hormigón en una probeta del ensayo de corrosión de armaduras inducida por penetración de cloruros

El hormigón recogido de cada probeta se trituró y molió a tamaño polvo, la determinación de cloruros en el hormigón se realizó siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para las probetas de los ensayos de transporte de cloruros mediante difusión. Se llevaron a cabo al menos dos determinaciones de cloruros por muestra de hormigón.

Observación del estado de corrosión superficial de las armaduras

La observación de la superficie de las armaduras galvanizadas y de acero inoxidable tras los ensayos de corrosión se realizó a través del microscopio estereoscópico descrito para el examen visual de las barras previo a ser embebidas en el hormigón. El software y la lente para la observación de las armaduras en el ordenador también fueron los mismos que para la evaluación inicial de la superficie de las barras.

Las armaduras se observaron tanto recién extraídas del hormigón (con restos de hormigón y de productos de corrosión) como después de haberse limpiado. La limpieza de las armaduras galvanizadas fue mediante su inmersión en una solución 1:4 de NH_4Cl y la aplicación de un baño de ultrasonidos de unos 5-10 minutos (ver Figura 48). En el caso de los aceros inoxidables, se empleó un cepillo de cerdas de plástico bajo el agua, se sumergieron en acetona y se secaron.



Figura 48. Disposición de las armaduras galvanizadas extraídas del hormigón durante el baño en ácido con ultrasonidos para la limpieza de sus productos de corrosión y restos de hormigón

Caracterización microscópica del espesor residual de recubrimiento galvanizado

En el caso de las armaduras galvanizadas, no sólo es importante conocer el aspecto superficial de las mismas a la finalización de los ensayos de corrosión sino también el espesor residual del recubrimiento galvanizado puesto que la valoración del grado de ataque del mismo y la observación de si la corrosión ha afectado o no al acero base permite evaluar la protección frente a la corrosión que aporta la galvanización.

En primer lugar, se realizó una observación visual de cada armadura con objeto de detectar las zonas aparentemente más dañadas a consecuencia de la corrosión. Seleccionadas dichas zonas, se prepararon las probetas donde se analizaría el espesor residual de recubrimiento galvanizado del mismo modo que se hizo para la caracterización del espesor inicial.

El espesor residual de recubrimiento galvanizado también se estudió mediante microscopía electrónica de barrido de electrones retrodifundidos (BSEM, *de backscattered scanning electro microscopy*) y análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDX, *de energy dispersive X-ray analysis*).

Para la aplicación de esta técnica, las superficies de las probetas se metalizaron con carbón con objeto de hacerlas conductoras. Se empleó un microscopio Hitachi S-4800 equipado con un analizador de rayos X por energía dispersiva (EDX) BRUKER 5030. Además de obtener micrografías del espesor residual de recubrimiento galvanizado, la técnica BSEM-EDX permitió conocer la composición química en diferentes puntos del espesor de recubrimiento residual.

Ensayos de corrosión de armaduras galvanizadas inducida por cloruros adicionados al hormigón durante el amasado

Materiales y probetas

Para el caso de las armaduras galvanizadas, también se llevaron a cabo ensayos de corrosión eliminando la etapa de transporte de cloruros. Concretamente, el método empleado en la presente tesis fue la adición de diferentes cantidades de cloruros en el momento del amasado. El objetivo de este estudio era conocer la cinética de disolución del recubrimiento galvanizado tras su exposición durante un tiempo determinado a un hormigón con un contenido determinado de cloruros.

Para la realización de estos ensayos se fabricaron probetas consistentes en cubos de lado 100 mm tanto de hormigón OPC como SL, que se embebían en el centro una armadura galvanizada de 12 mm de diámetro, siguiendo el mismo procedimiento de preparación de armaduras y confección de probetas que se realizó para los ensayos de corrosión por penetración de cloruros, a excepción de que se añadieron cloruros en el amasado y que el área de exposición de cada armadura fue en este caso de 20.7 cm².

Los cloruros fueron adicionados en el amasado en forma de cloruro sódico y en 3 contenidos diferentes, 0.6, 1.5 y 3% sobre el peso de cemento. También se fabricaron probetas sin cloruros que servirían como referencia. Además, se establecieron diversos periodos de exposición a los cuales se examinaría el grado de deterioro del recubrimiento galvanizado, y que fueron 6, 12, 18 y 24 meses. Por condición (tipo de hormigón, contenido de cloruros adicionados y periodo de exposición) se fabricaron dos probetas.

Monitorización electroquímica de las armaduras galvanizadas durante su exposición al hormigón contaminado con cloruros

Desde el día siguiente a la fabricación de las probetas, éstas se mantuvieron en una cámara a 95±5% de humedad relativa y una temperatura de 20±2 °C durante el tiempo de exposición correspondiente y durante el cual fueron monitorizadas electroquímicamente, también a través de medidas periódicas de E_{corr} y de R_p , como en el ensayo de corrosión por penetración de cloruros, con la diferencia de que no estaban sumergidas en una disolución de cloruros (ver Figura 49).

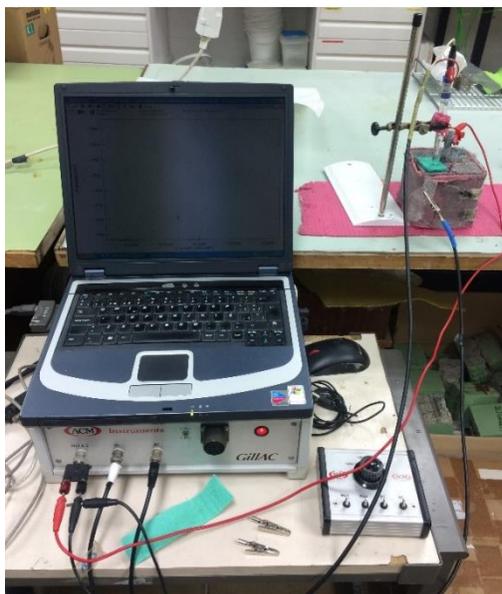


Figura 49. Disposición de una probeta de hormigón armada con acero galvanizado mediante su monitorización electroquímica

Observación del estado de corrosión superficial de las armaduras y evaluación del espesor residual de recubrimiento galvanizado

La evaluación del estado de corrosión de las armaduras galvanizadas al término del periodo de exposición al hormigón contaminado con cloruros se realizó siguiendo los mismos procedimientos y equipos que se emplearon en los ensayos de corrosión inducida por penetración de cloruros, descritos anteriormente.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ADHERENCIA DE LAS ARMADURAS DE ACERO AL CARBONO Y ACERO GALVANIZADO

En los siguientes apartados se trata de dilucidar la influencia de la galvanización de las armaduras en su adherencia con el hormigón, tanto a través del estudio de la geometría superficial de éstas como mediante la realización de ensayos de arrancamiento (*pull-out*) y su comparación respecto a la armadura sin galvanizar.

4.1.1. Validación de la capacidad adherente de las armaduras galvanizadas atendiendo a su geometría superficial

La geometría superficial de una armadura puede determinar su validez para ser empleada como refuerzo de una estructura de hormigón puesto que aporta información sobre la potencial adherencia que puede presentar cuando se integra con el hormigón.

De acuerdo a lo prescrito en la norma EN 10080:2005 [31], una armadura posee una capacidad potencial adherente para ser embebida en el hormigón si los parámetros que caracterizan su geometría superficial (ver Figura 37) están dentro de un intervalo de aceptación definido en la citada norma. Este intervalo de aceptación es constante para algunos parámetros y depende del diámetro de las armaduras (d) en otros casos. A continuación, se detallan los intervalos de aceptación de cada parámetro.

El ángulo de corruga transversal/oblicua (β_{or}/β_{tr}) de una armadura potencialmente adherente con el hormigón debería estar entre 35 y 75 °, de acuerdo a las prescripciones de [31]. La inclinación del flanco de corruga transversal/oblicua (α) debería ser mayor de 45 °. La separación entre corrugas debería estar dentro del intervalo $0.4d-1.2d$ que, para un diámetro de 16 mm queda en 6.4-19.2 mm. La altura de corruga oblicua/transversal (a) y longitudinal (a') debería encontrarse dentro del intervalo $0.03d-0.15d$, es decir, 0.48-2.4 mm para el diámetro de la armadura investigado, 16 mm. Además, para el caso concreto de las corrugas longitudinales, la norma EN 10080:2005 también prescribe que debería ser menor o igual que $0.15d$, es decir, 2.4 mm para el diámetro de armadura empleado. En la Tabla 18 se indica el valor medio y la desviación estándar de los parámetros analizados así como los intervalos de aceptación correspondientes a cada uno de ellos.

Tal y como puede observarse en la Tabla 18, todos los parámetros excepto α (inclinación del flanco de corruga transversal/oblicua) satisfacen los requisitos de adherencia indicados en la norma EN 10080:2005 [31]. No obstante, debe subrayarse que este parámetro no podía medirse con los equipos empleados de forma directa y por tanto se calculó mediante la combinación de medidas en horizontal y en vertical. Quizás este hecho ha sido la causa de los valores que se han obtenido para este parámetro. Pero teniendo en cuenta este hecho, la proximidad al intervalo de aceptación, y la influencia de la galvanización en el resto de parámetros, podría aceptarse que α también se encuentra dentro del intervalo de aceptación.

A la vista de los resultados obtenidos, puede concluirse que tanto las armaduras de acero al carbono sin galvanizar como las armaduras galvanizadas presentan suficiente capacidad potencial adherente para fabricar con ellas hormigón armado.

Tabla 18. Geometría superficial de las armaduras y validación de su potencial capacidad adherente

Parámetro	Valor medido		Intervalo de aceptación
	Acero al carbono sin galvanizar	Acero galvanizado	
β_{or} (°)	62 ± 2	64 ± 2	35-75
β_{tr} (°)	44 ± 2	45 ± 2	35-75
α (°)	42 ± 4	37 ± 5	>45
c (mm)	11.1 ± 1.0	10.7 ± 1.3	6.4-19.2
a (mm)	1.4 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.48-2.4
a' (mm)	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.48-2.4

4.1.2. Comparación de la tensión de adherencia de las armaduras de acero galvanizado frente a las de acero al carbono

En este apartado se presentan los resultados de los ensayos de adherencia por arrancamiento de las armaduras de acero al carbono y galvanizadas de los hormigones OPC y SL. Concretamente, se presentarán las curvas tensión de adherencia-deslizamiento, mediante las cuales se pretende describir el comportamiento general de adherencia, y unas tablas resumen de los resultados más relevantes de los ensayos de adherencia realizados. Los resultados se describen por tipo de hormigón.

Hormigón OPC

Una curva tensión de adherencia-deslizamiento típica tiene un brazo ascendente desde cero hasta la tensión última de adherencia, para la que se produce la rotura, y un brazo descendente desde este último punto hasta la tensión de adherencia residual. La pendiente del primer brazo refleja la rigidez de la adherencia armadura-hormigón, es decir, la resistencia del hormigón a las deformaciones que le transmite la armadura a consecuencia de la fuerza aplicada.

La Figura 50 muestra el comportamiento adherente de las probetas de hormigón OPC armadas tanto con armaduras de acero al carbono como de acero galvanizado y curadas a 7 y a 28 días.

En primer lugar, se comenta la rigidez de la adherencia armadura-hormigón, a través del análisis de las tensiones que se han producido para los valores iniciales de deslizamiento. Para ello, en cada gráfica de la Figura 50 se han trazado dos líneas gruesas continuas con las que se pretende delimitar el rango de la rigidez de la adherencia armadura-hormigón. De los ensayos realizados a 7 días, se obtuvieron rigideces de la adherencia armadura-hormigón similares, independientemente del tipo de acero empleado (Figura 50.a y Figura 50.b). Cuando el curado se extendió a 28 días, mientras que el rango de la rigidez de la adherencia de las armaduras de acero al carbono con el hormigón OPC permaneció prácticamente invariable (Figura 50.c), para el caso de las armaduras galvanizadas (Figura 50.d) se aprecia un estrechamiento del rango, acompañado también de un aumento notable de la rigidez, independientemente del deslizamiento para el que se analice. Otros autores [27] indican sin embargo que la rigidez de la adherencia de las armaduras con el hormigón es 1.44 veces

mayor cuando se utilizan armaduras sin galvanizar que para el caso de las barras galvanizadas.

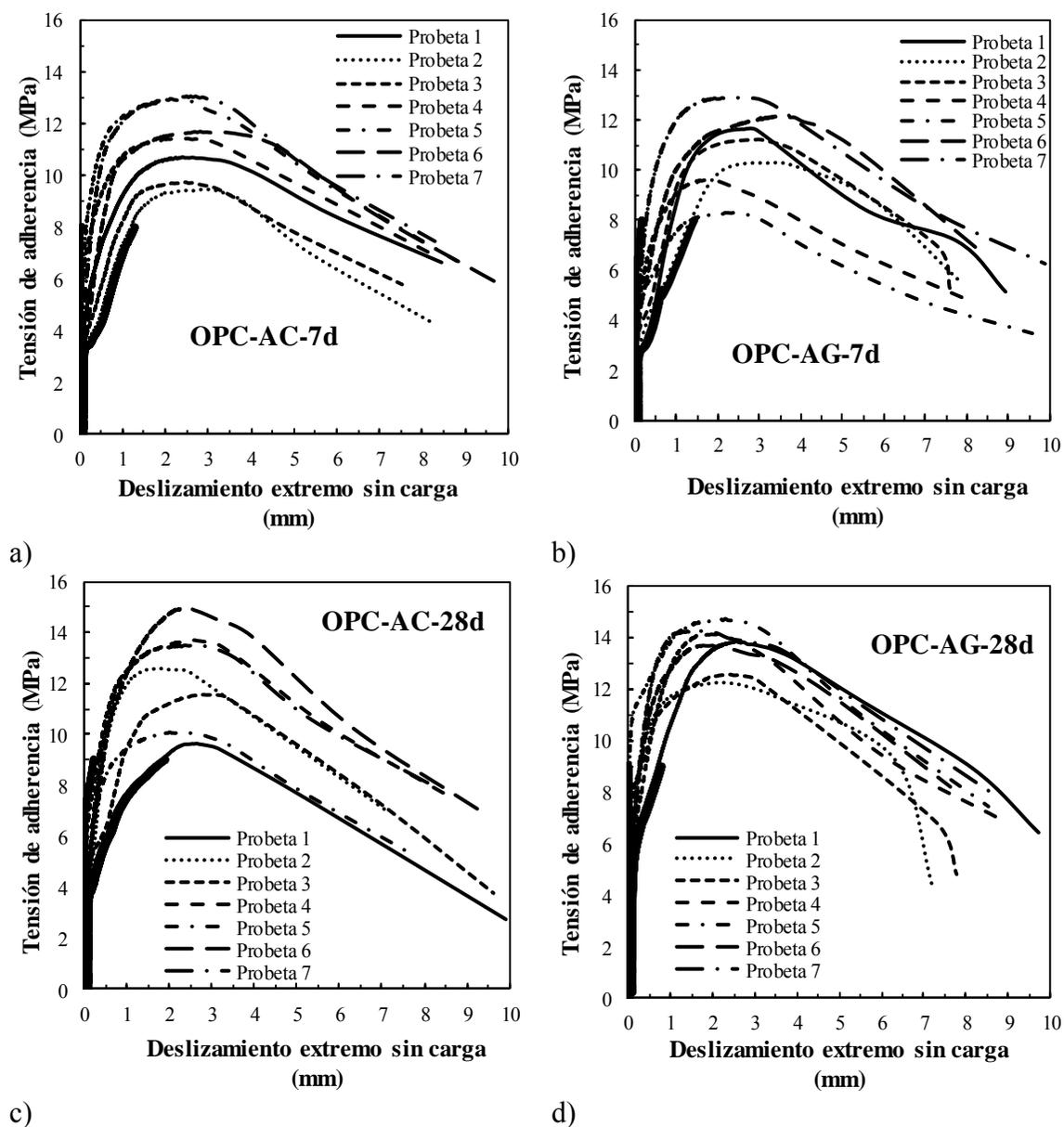


Figura 50. Curvas tensión de adherencia-deslizamiento: a) OPC-AC-7d, b) OPC-AG-7d, c) OPC-AC-28d, d) OPC-AG-28d

Una posible explicación a las diferencias entre ambos tipos de armaduras es que durante las primeras horas de contacto del hormigón con el Zn del recubrimiento galvanizado, se libera Hidrógeno gas (H) y se forman iones Zn [211,212], hecho que tendría un efecto retardador del endurecimiento del hormigón próximo a las armaduras [213]. A edad temprana (hasta 7 días de curado), este hecho puede afectar negativamente la resistencia a la adherencia. A medida que avanza la edad de hidratación del hormigón, la capa pasiva de cristales de hidroxizincato cálcico va creciendo y rellenando los huecos que se formaron en la interfase durante las primeras horas de interacción, favoreciendo una mejor adherencia de la barra con

el hormigón [20,214]. Esto explicaría la mayor rigidez que presenta la adherencia a edades más largas de curado cuando se emplean armaduras galvanizadas.

También se ha analizado el efecto del galvanizado en la tensión crítica de adherencia (considerada en la presente tesis como la tensión para un deslizamiento de 0.5 mm) y en la tensión última de adherencia, así como su deslizamiento asociado. Aunque la Figura 50 puede utilizarse para la discusión, se han recogido en la Tabla 19 los resultados de los parámetros más relevantes de los ensayos de adherencia.

Tabla 19. Resultados principales de los ensayos de adherencia de las armaduras con el hormigón OPC

Hormigón	Tiempo de curado (d)	Acero	Probeta	$\tau_{0.5}$ (MPa)	$\tau_{\text{máx}}$ (MPa)	$S_{\tau, \text{máx}}$ (mm)
OPC	7	Acero al carbono	1	7.3	10.7	2.4
			2	4.7	9.5	2.9
			3	5.7	9.7	2.5
			4	9.3	11.4	2.3
			5	11.0	13.0	2.1
			6	7.9	11.7	2.8
			7	10.4	13.1	2.5
		Media	8.0±2.3	11.3±1.4	2.5±0.3	
		Acero galvanizado	1	4.8	11.6	2.6
			2	4.8	10.3	2.9
			3	5.6	11.2	2.9
			4	7.6	9.6	1.7
			5	6.1	8.3	2.4
			6	7.5	12.2	3.5
7	10.1		12.9	2.5		
Media	6.6±1.9	10.9±1.6	2.7±0.6			
	28	Acero al carbono	1	6.0	9.6	2.6
			2	9.6	12.6	1.8
			3	6.3	11.6	2.7
			4	10.6	13.7	2.6
			5	8.4	10.1	2.2
			6	9.7	15.0	2.4
			7	10.1	13.5	2.4
		Media	8.7±1.8	12.3±2.0	2.4±0.3	
		Acero galvanizado	1	8.0	13.9	2.6
			2	10.5	12.3	2.3
			3	10.0	12.6	2.4
			4	9.8	14.1	2.1
			5	12.3	14.7	2.3
			6	11.0	13.7	2.2
7	11.8		14.3	1.6		
Media	10.5±1.4	13.6±0.9	2.2±0.3			

Según los resultados de la Tabla 19, concretamente los valores medios, las armaduras de acero galvanizado desarrollaron a 7 días menor tensión crítica de adherencia y menor tensión última de adherencia que las armaduras no galvanizadas. En las probetas curadas durante 28 días, tanto la tensión crítica de adherencia generada por las armaduras galvanizadas como la tensión última fueron mayores que las desarrolladas por las armaduras de acero al carbono sin galvanizar, debido a la mayor formación de cristales de hidroxizincato cálcico a un mayor tiempo de curado [20,214]. Este resultado refleja la importancia que puede tener el tiempo de curado en la adherencia que desarrollan las armaduras galvanizadas puesto que, mientras

a 7 días podría decirse que las armaduras galvanizadas tienen un comportamiento adherente peor que las de acero al carbono, a la edad de 28 días, el galvanizado parece no sólo no afectar sino incrementar sustancialmente la resistencia a adherencia en el hormigón OPC respecto de las barras no galvanizadas.

Se destaca finalmente que todas las probetas fabricadas con hormigón OPC experimentaron una rotura tipo *pull-out*.

Hormigón SL

En la Figura 51 se observa el comportamiento adherente de las armaduras galvanizadas y sin galvanizar con el hormigón SL a partir del resultado de las probetas curadas durante 7 y 28 días.

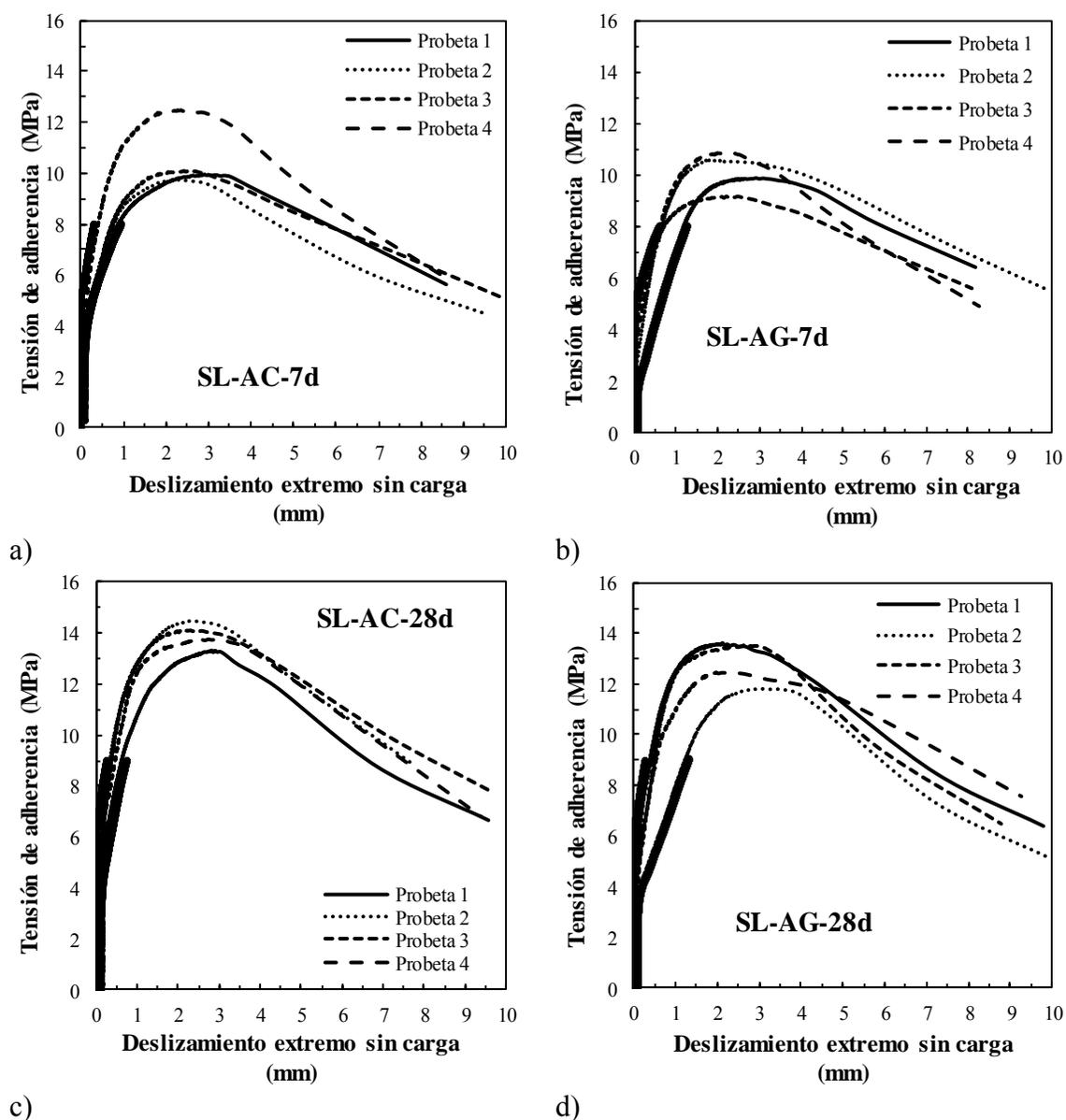


Figura 51. Curvas tensión de adherencia-deslizamiento: a) SL-AC-7d, b) SL-AG-7d, c) SL-AC-28d, d) SL-AG-28d

A diferencia de lo que ocurría en el hormigón OPC, donde la rigidez de adherencia de las armaduras galvanizadas era similar o incluso superior a la conseguida cuando se embebían armaduras de acero al carbono, en el hormigón SL, la rigidez de la adherencia armadura-hormigón fue ligeramente inferior en el caso de las armaduras galvanizadas, independientemente de la edad de curado (comparar Figura 51.a con Figura 51.b y Figura 51.c con Figura 51.d.). Además, es de destacar que el rango de rigideces es menor cuando se emplea el hormigón SL (Figura 51) que para el caso del OPC (Figura 50), independientemente del tipo de armadura empleada y de la edad de curado de las probetas.

Al igual que se ha hecho para el hormigón OPC, los resultados más relevantes de los ensayos de adherencia en las probetas fabricadas con el hormigón SL se han recogido en la Tabla 20 para una mejor visualización y discusión de los resultados.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 20, puede decirse que, al contrario de lo que sucedía en el hormigón OPC, donde la evolución con el tiempo de las tensiones de adherencia de las armaduras galvanizadas respecto de las no galvanizadas era mayor, en el hormigón SL la evolución de tensiones es mucho más parecida para ambos tipos de aceros. E incluso puede apreciarse que, a la edad de 28 días, las armaduras de acero galvanizado presentaron una menor adherencia que aquellas sin galvanizar, a diferencia de lo que ocurría cuando se empleó el hormigón OPC. Este resultado puede deberse a que el menor pH del hormigón con adiciones no permite la formación de los hidroxizincatos sobre las armaduras.

Además, según también puede apreciarse en la Tabla 20, las armaduras galvanizadas experimentaron menor tensión de adherencia crítica y última con el hormigón SL que las armaduras de acero desnudo.

Tabla 20. Resultados principales de los ensayos de adherencia de las armaduras con el hormigón SL

Hormigón	Tiempo de curado (d)	Acero	Probeta	$\tau_{0.5}$ (MPa)	$\tau_{\text{máx}}$ (MPa)	$S_{\tau_{\text{máx}}}$ (mm)
SL	7	Acero al carbono	1	6.5	9.9	2.9
			2	6.8	9.7	2.4
			3	6.7	10.1	2.5
			4	8.8	12.5	2.4
		Media	7.2±1.1	10.6±1.3	2.5±0.2	
		Acero galvanizado	1	4.6	9.9	2.9
			2	5.5	10.6	1.8
			3	7.2	9.2	2.2
	4		7.1	10.9	2.4	
	Media	6.1±1.2	10.1±0.7	2.3±0.5		
	28	Acero al carbono	1	8.1	13.3	2.8
			2	10.5	14.5	2.3
			3	10.3	14.1	2.4
			4	9.3	13.8	2.7
Media		9.5±1.1	13.9±0.5	2.6±0.3		
Acero galvanizado		1	10.0	13.6	2.1	
		2	5.7	11.8	3.1	
		3	9.2	13.6	2.6	
	4	8.9	12.5	2.0		
Media	8.4±1.9	12.9±0.9	2.4±0.5			

Se destaca finalmente que todas las probetas fabricadas con hormigón SL experimentaron también una rotura tipo *pull-out*.

Comparación de los resultados obtenidos en el hormigón OPC y SL

En general, las tensiones de adherencia que son capaces de desarrollar tanto las armaduras galvanizadas como las no galvanizadas con el hormigón OPC son mayores que con el hormigón SL.

No obstante, para una edad de curado de 28 días, las armaduras de acero al carbono desarrollaron tensiones mayores con el hormigón con adiciones que con el hormigón OPC.

Este resultado impide concluir el signo del efecto de las adiciones minerales en la adherencia de las armaduras con el hormigón.

4.2. TRANSPORTE DE CLORUROS EN LOS HORMIGONES OPC Y SL

Como se deduce de la revisión de la literatura científica respecto al transporte de cloruros en el hormigón, el empleo de escorias como adición mineral al cemento aporta a los hormigones resistencia frente a la entrada de los iones cloruros, retardando su transporte. Surge la duda de si dicho retraso es siempre igual de efectivo o si depende de factores como la calidad y la extensión del tiempo de curado, entre otros.

Además, independientemente del cemento empleado para la fabricación del hormigón o del curado, hay otros factores como el envejecimiento (continuación de la hidratación del hormigón) que también afectan a la entrada y transporte de estos iones a través del hormigón.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el ensayo de penetración natural de cloruros por punding que se realizó para la obtención del D_{ap} y en el ensayo de migración por el método multirrégimen que se llevó a cabo para la determinación del D_{mig} . Dichos resultados se discuten en relación a variables como: 1) el tipo de cemento, 2) el tiempo de curado, 3) el tiempo de exposición a los cloruros y 4) el tipo de ensayo empleado.

4.2.1. Resultados de los ensayos de penetración natural de cloruros

Perfiles del contenido de cloruros en el hormigón, coeficientes de difusión y acumulación de cloruros en la superficie

A continuación, se muestra, para cada una de las dos probetas fabricadas por condición, su perfil del contenido de cloruros y su correspondiente coeficiente de difusión de cloruros aparente y acumulación de cloruros en la superficie.

En las Figura 52-Figura 57 se han agrupado los perfiles del contenido de cloruros encontrados en las probetas del hormigón OPC y SL para un mismo tiempo de curado y de exposición a la fuente de cloruros. La Tabla 21 muestra, para cada probeta, su coeficiente de difusión de cloruros, D_{ap} , y el contenido de cloruros en su superficie, C_s .

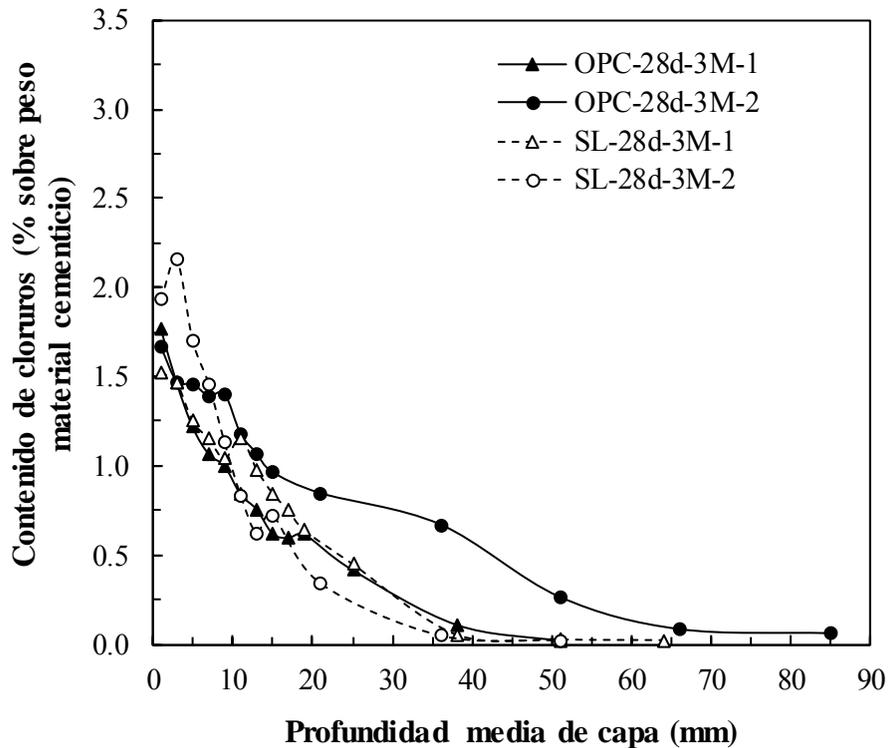


Figura 52. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 28 días de curado y 3 meses de exposición a la disolución de cloruros

Debe aclararse que, para el cálculo del D_a y C_s , se eliminaron aquellos puntos que se desviaban excesivamente de un perfil típico de difusión de cloruros (además de los puntos correspondientes a la primera capa y a las capas cuyo contenido era despreciable, atendiendo a las prescripciones de la norma [85], tal y como se describió en la parte experimental). Esto sucedió en la probeta OPC-90d-6m-2, en la que no se consideró el valor del contenido de cloruros a la profundidad de 3 mm y en la probeta OPC-90d-12m-1, en la que no se consideró ni el valor a la profundidad de 3 y 5 mm.

Considerando todos los resultados de la Tabla 21, se analiza la influencia de las distintas variables sobre la entrada y penetración de cloruros en los dos hormigones estudiados en la presente tesis doctoral.

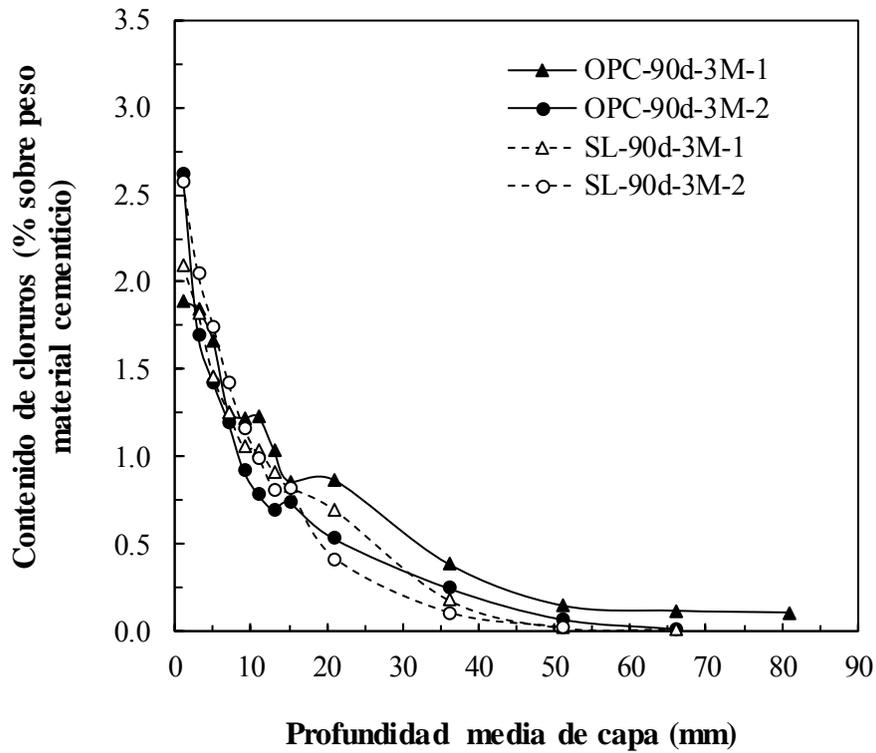


Figura 53. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 90 días de curado y 3 meses de exposición a la disolución de cloruros

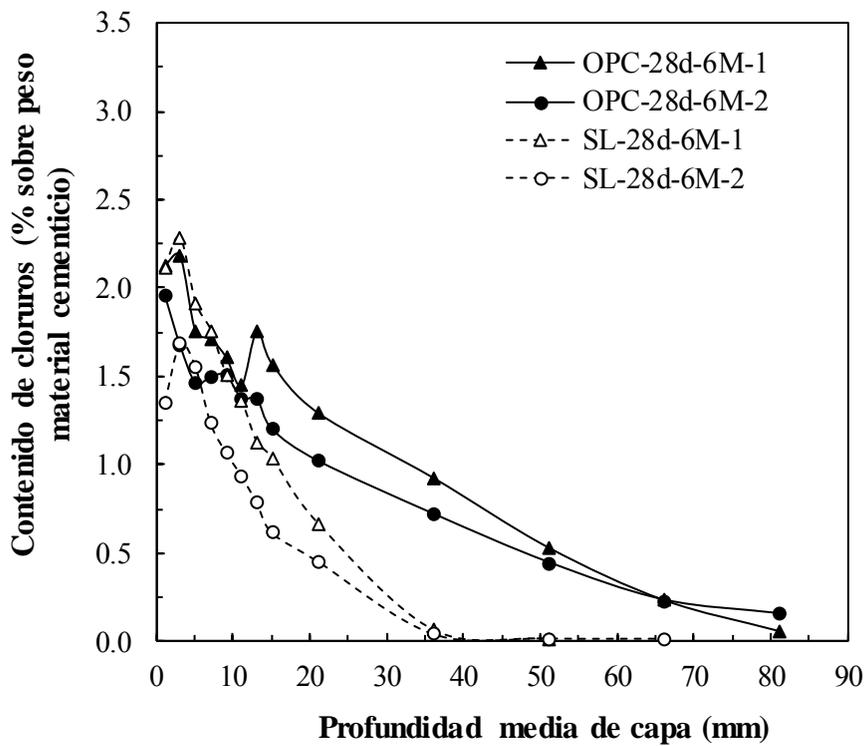


Figura 54. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 28 días de curado y 6 meses de exposición a la disolución de cloruros

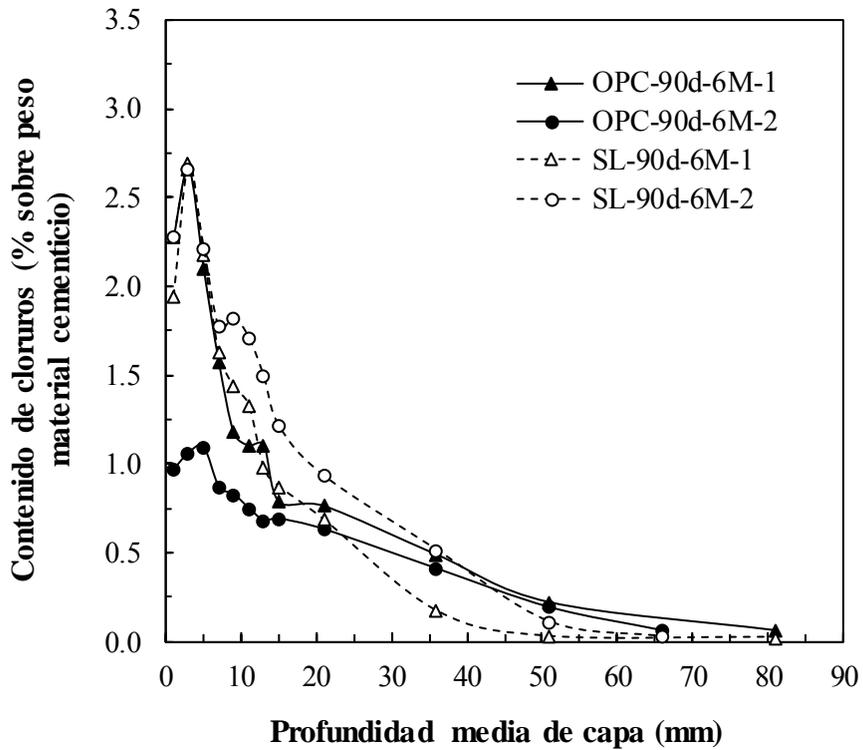


Figura 55. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 90 días de curado y 6 meses de exposición a la disolución de cloruros

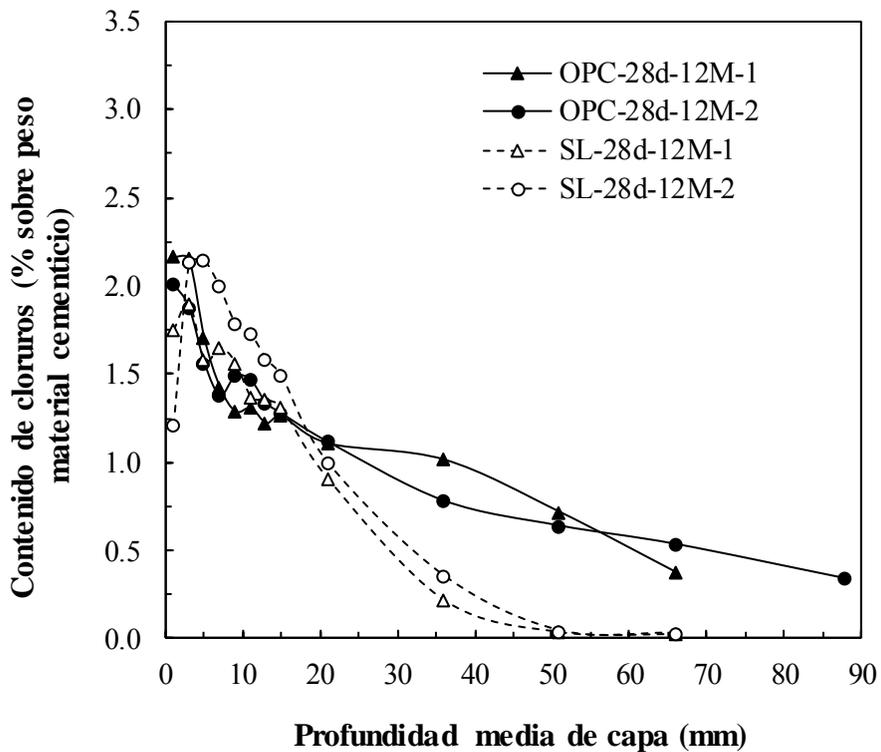


Figura 56. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 28 días de curado y 12 meses de exposición a la disolución de cloruros

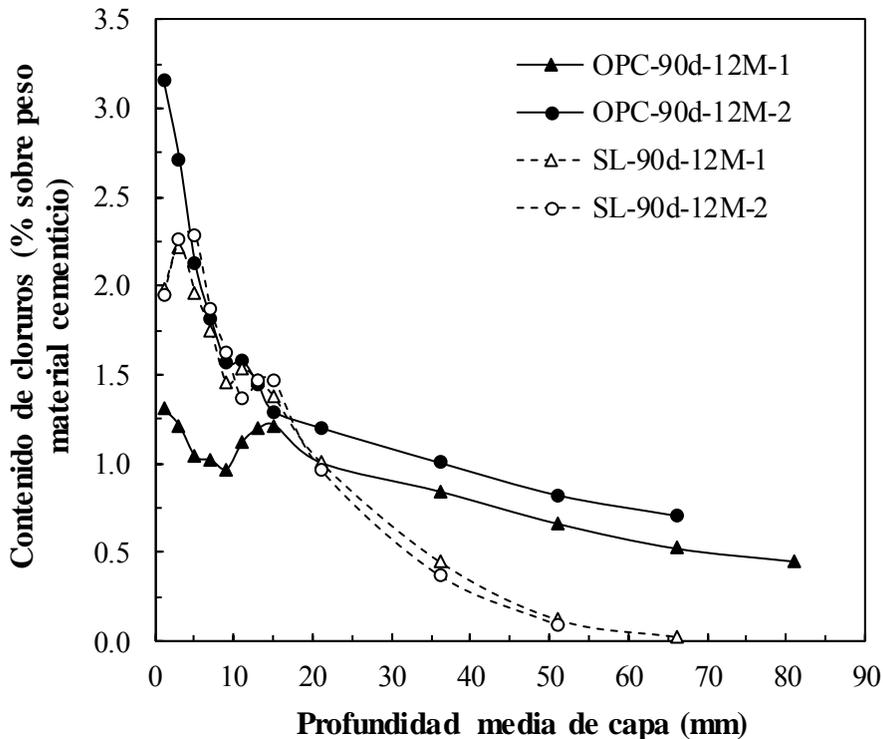


Figura 57. Perfil del contenido de cloruros en el hormigón OPC y SL tras 90 días de curado y 12 meses de exposición a la disolución de cloruros

Debe destacarse, previo al citado análisis, la variabilidad obtenida en los resultados para una misma condición. En la Tabla 21, la desviación típica que se obtuvo para el coeficiente de difusión representativo de una misma condición adquirió valores incluso de hasta $30 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ aproximadamente. En [215], donde se empleó el mismo método para determinar el coeficiente de difusión, se observan desviaciones típicas de hasta $10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ en este parámetro. La variabilidad que se obtiene en los resultados de la presente tesis doctoral se debe simplemente al hecho de que se fabricaron dos probetas por condición, pero se encuentra en el mismo orden de magnitud que la variabilidad típicamente encontrada para este ensayo [87].

Análisis de los resultados de penetración y transporte de cloruros. Comparación con los resultados de la literatura

- *Influencia del tipo de cemento en la resistencia del hormigón frente a la penetración y el transporte de los cloruros*

Con objeto de ver la influencia del tipo de cemento en la resistencia del hormigón frente a la penetración y transporte de cloruros, en la Figura 58 se muestran los valores del D_{ap} y del C_s que se obtuvieron en los hormigones OPC y SL, independientemente del tiempo de curado y del tiempo de exposición a la fuente de cloruros.

Tabla 21. Coeficiente de difusión de cloruros aparente y contenido de cloruros en la superficie de las probetas ensayadas

Hormigón	Tiempo de curado (d)	Tiempo de exposición (meses)	Probeta	Da ($\cdot 10^{-12}$ m ² /s)	Cs (% sobre peso de cemento)	
OPC	28	3	1	26.4	1.53	
			2	88.7	1.58	
			Media	57.6 \pm 31.1	1.56 \pm 0.03	
		6	1	62.6	2.06	
			2	63.3	1.71	
			Media	63.0 \pm 0.3	1.88 \pm 0.24	
	12	1	47.7	1.73		
		2	53.2	1.68		
		Media	50.4 \pm 2.7	1.71 \pm 0.03		
	90	3	3	1	42.1	1.83
				2	18.1	1.81
				Media	30.1 \pm 12.0	1.82 \pm 0.01
6			1	6.5	2.84	
			2	44.6	1.05	
			Media	25.6 \pm 19.0	1.95 \pm 1.26	
12		1	96.6	1.35		
		2	61.5	2.01		
		Media	79.0 \pm 17.5	1.68 \pm 0.47		
SL		28	3	1	34.2	2.57
				2	9.5	1.60
				Media	21.9 \pm 12.4	2.08 \pm 0.69
	6		1	10.0	1.98	
			2	7.7	2.55	
			Media	8.9 \pm 1.1	2.26 \pm 0.40	
	12	1	11.1	2.07		
		2	10.8	2.49		
		Media	10.9 \pm 0.1	2.28 \pm 0.30		
	90	3	3	1	26.1	1.84
				2	13.4	2.36
				Media	19.8 \pm 6.3	2.10 \pm 0.36
6			1	6.4	2.98	
			2	15.9	2.69	
			Media	11.2 \pm 4.7	2.84 \pm 0.20	
12		1	11.7	2.27		
		2	9.4	2.48		
		Media	10.5 \pm 1.1	2.38 \pm 0.15		

Como se observa en la Figura 58.a, los D_{ap} que se obtuvieron en el hormigón con adiciones (SL) fueron menores a los encontrados en el hormigón OPC en casi todas las probetas, adoptando generalmente valores, como mínimo, de en torno a 3 veces inferiores.

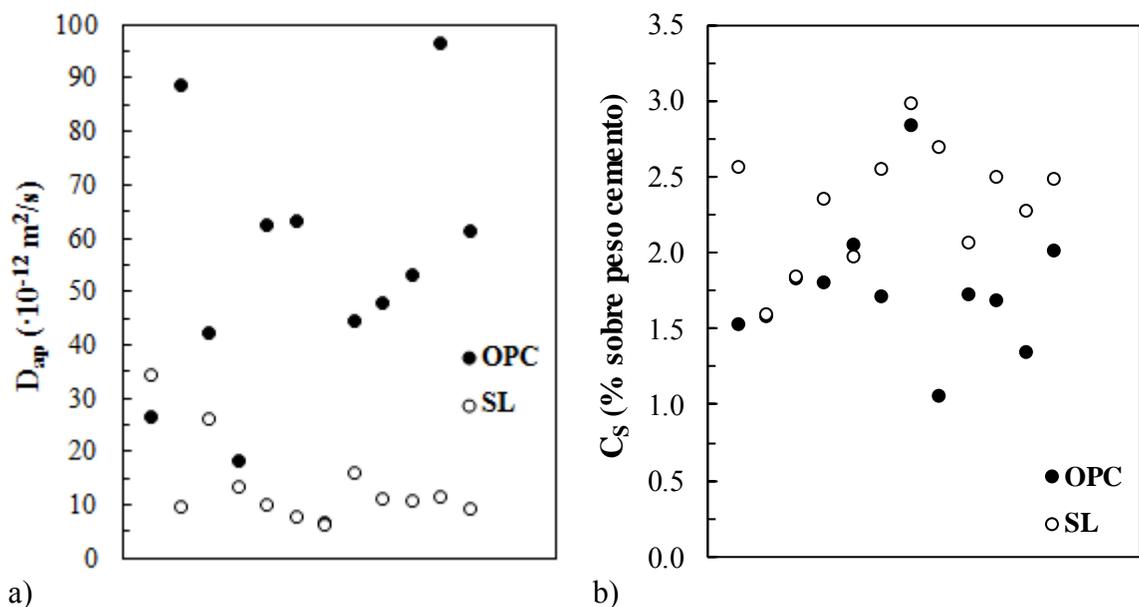


Figura 58. Influencia del tipo de cemento en los valores de: a) Coeficiente de difusión de cloruros del hormigón y de b) Contenido de cloruros en la superficie del hormigón

Este hecho se atribuye fundamentalmente a dos fenómenos. Por un lado, la inclusión de escorias en el hormigón llevará a una mayor formación de gel C-S-H con respecto al formado en un hormigón con cemento Portland [115,196,197,216], lo que conduce a una mayor densificación de la pasta y un mayor refinamiento de la estructura porosa que hace decrecer la porosidad del material [17]. Por otro lado, las escorias de alto horno tienen la propiedad de combinar cloruros [107,112–114], hecho que contribuye también a la obtención de menores coeficientes de difusión de estos iones.

Estos dos fenómenos dan lugar a que el hormigón SL presente una mayor resistencia al transporte de cloruros a través de su matriz, lo que se refleja en los menores coeficientes de difusión de cloruros y en la mayor acumulación de estos iones en su superficie que se obtuvo en comparación con los determinados en el hormigón OPC (ver Figura 58.b), confirmando la relación inversa que existe entre ambos parámetros, tal y como se puede deducir de la ecuación 6.

A la vista de los resultados obtenidos, se observa que el hormigón fabricado con el cemento ternario, con escorias y filler calizo como adiciones minerales, presenta mayor resistencia frente a la penetración de los iones cloruro que el hormigón OPC.

En los apartados siguientes se estudia el efecto del tiempo de curado sobre la penetración de cloruros en el hormigón, así como también el efecto del tiempo de exposición a estos agentes agresivos.

- *Influencia del tiempo de curado de un hormigón en su capacidad de protección frente a la entrada de cloruros*

Es conocido que algunas adiciones minerales se hidratan más lentamente que el clínker Portland, por lo que el curado de 28 días que habitualmente se realiza sobre estas matrices podría ser insuficiente en el caso de cementos que incorporan adiciones minerales y por tanto

repercutir en algunas de las propiedades de estas matrices, como la resistencia a la penetración de cloruros.

En este apartado se estudia la resistencia a la penetración de los cloruros en probetas curadas 28 y 90 días para evaluar si tal extensión del curado influiría en la resistencia a la penetración y transporte de los cloruros a través del hormigón, tanto en el caso del OPC como en el del SL.

En la Figura 59 se muestra, mediante el D_{ap} y el C_s , la influencia del tiempo de curado en la penetración y transporte de cloruros a través del hormigón OPC.

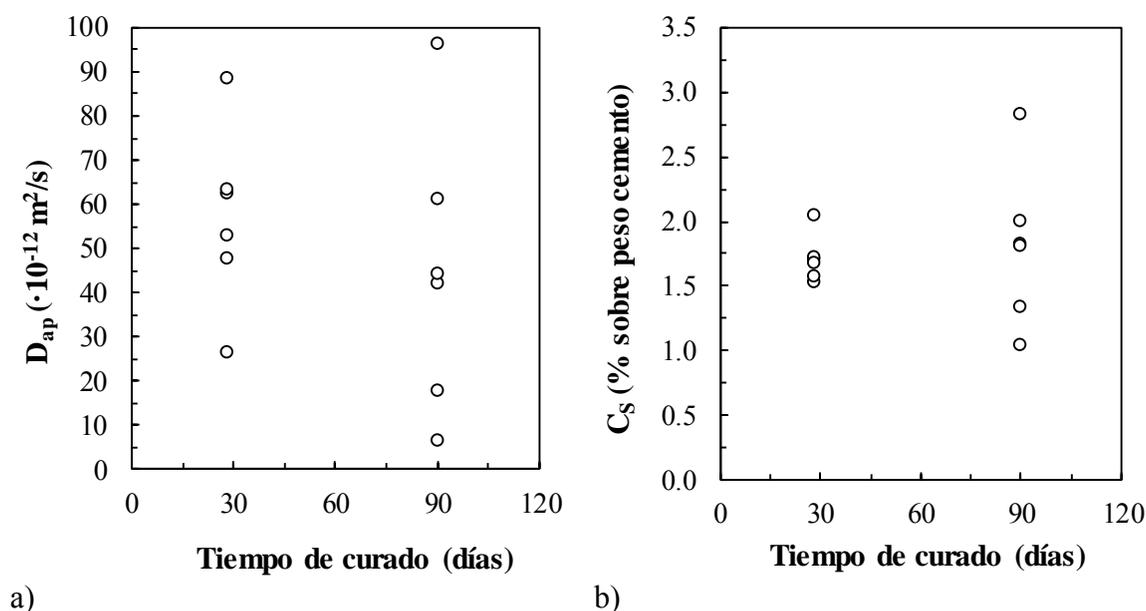


Figura 59. Influencia del tiempo de curado en la penetración y transporte de cloruros a través del hormigón OPC: a) Coeficiente de difusión de cloruros, b) Contenido de cloruros en la superficie

Teniendo en cuenta los valores del D_{ap} del hormigón OPC reflejados en la Figura 59.a, así como su variabilidad, para cada una de las edades de curado consideradas, los resultados revelan que la extensión del curado de 28 a 90 días no parece afectar significativamente. Este hecho se asocia a que la hidratación de un cemento Portland a los 28 días de curado es prácticamente completa [17] y, consecuentemente, la estructura porosa del hormigón está formada casi en su totalidad.

Los resultados de los ensayos que se realizaron en la presente tesis doctoral sobre porosidad de morteros OPC curados durante 28 y 90 días (ver Figura 34 y Figura 35) apenas revelaron diferencias en la porosidad determinada a ambas edades de curado, lo que confirma que la formación de la estructura porosa cuando se emplea cemento Portland es prácticamente completa tras 28 días de hidratación. Esto, junto con la baja capacidad de combinar cloruros que se espera de un hormigón un hormigón con cemento Portland con bajo contenido en C_3A como el aquí empleado [217], justifica la similitud observada entre los coeficientes de difusión para el hormigón OPC de la presente tesis doctoral.

En cuanto a la acumulación de cloruros en la superficie del hormigón OPC (ver Figura 59.b), se aprecia, al igual que sucedía con los coeficientes de difusión, que el aumento del tiempo

de curado hasta los 90 días produce valores similares a los encontrados en probetas hidratadas durante 28 días, es decir, se produce una acumulación de estos iones en la superficie similar para ambas edades de curado.

En definitiva, y atendiendo a los resultados del D_{ap} y del C_s , se concluye que la extensión del tiempo de curado del hormigón OPC de 28 a 90 días da lugar a un hormigón con una resistencia a la penetración de cloruros similar.

En el caso del hormigón SL, la Figura 60 muestra los valores tanto del D_{ap} como del C_s agrupados por el periodo de curado (28 y 90 días).

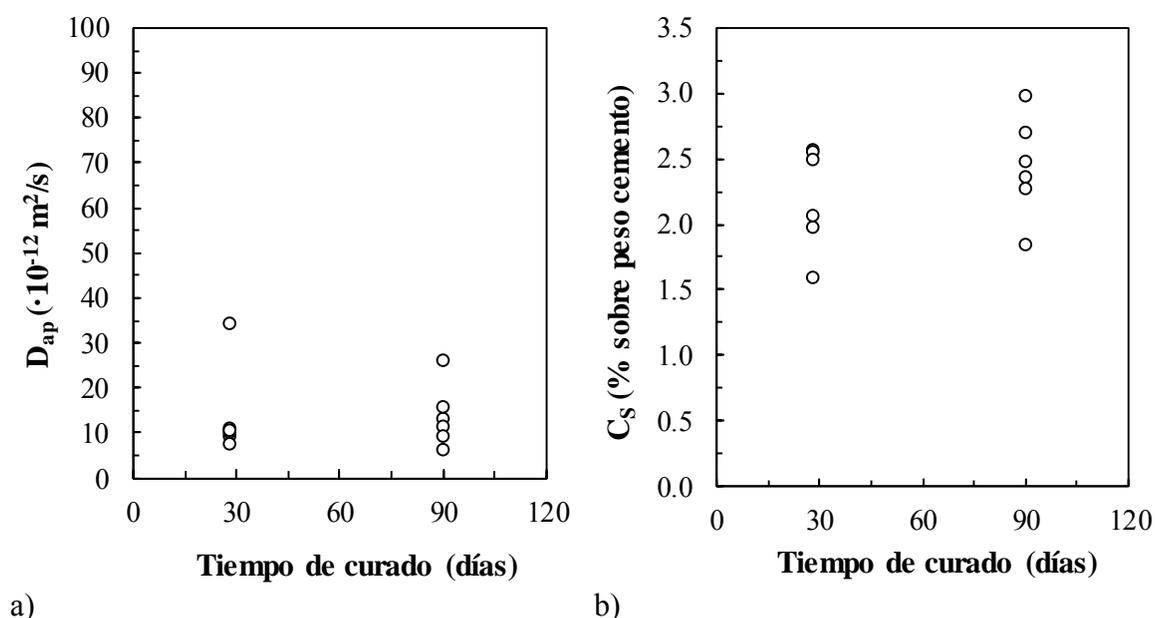


Figura 60. Influencia del tiempo de curado en la penetración y transporte de cloruros a través del hormigón SL: a) Coeficiente de difusión de cloruros, b) Contenido de cloruros en la superficie

Habida cuenta de la variabilidad intrínseca al propio método de ensayo, puede deducirse de la Figura 60.a que los D_{ap} obtenidos en el hormigón SL curado 90 días (entre 5 y $25 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) son equiparables a los determinados en las probetas curadas durante 28 días (entre 5 y $35 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). Igual ocurre con los valores del C_s (ver Figura 60.b), también similares para los dos periodos de tiempo de curado estudiados.

Teniendo en cuenta la evolución de la porosidad del mortero SL cuando se cura durante 28 y 90 días (ver Figura 34 y Figura 35 respectivamente), se observa que la porosidad total disminuye menos de un 20% cuando se extiende el curado y que la distribución por tamaño de poros es también similar para ambos periodos de curado. No obstante, puede apreciarse que la porosidad del mortero con adiciones es más fina que la del mortero OPC, lo que explicaría en parte la mayor dificultad para el transporte de los cloruros a través del hormigón SL.

En lo que respecta a la capacidad de combinar cloruros del hormigón SL, el estudio realizado por Saillio et al. [218] reveló, para diversos tipos de cementos con escorias, igual capacidad de combinar cloruros independientemente de haber sido curados durante 90 días ó 1 año.

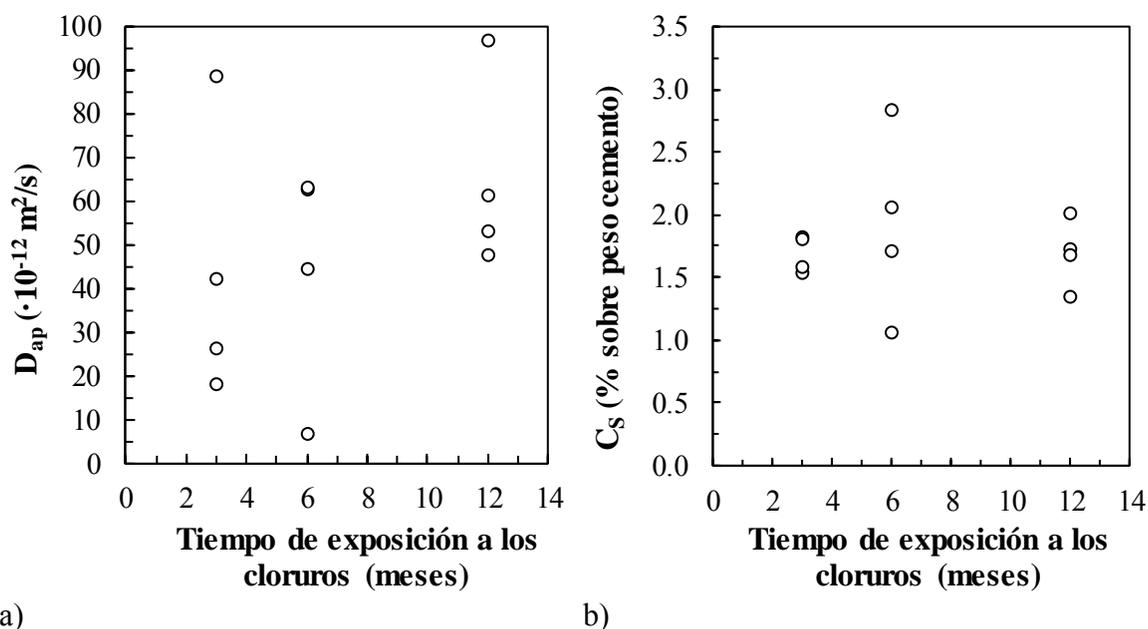
Aunque en la presente tesis doctoral los periodos de tiempo de curado han sido 28 y 90 días, sería lógico pensar que la resistencia a la penetración y al transporte de cloruros que ha manifestado el hormigón SL se debe a que su capacidad para combinar cloruros es similar a estas edades, puesto que la estructura porosa resultó ser prácticamente idéntica.

Podría por tanto concluirse, atendiendo a estos resultados, que la extensión del tiempo de curado de 28 a 90 días apenas influye en la resistencia a la penetración y transporte de cloruros de los dos hormigones ensayados (OPC y SL).

- *Influencia del tiempo de exposición a la fuente de cloruros (envejecimiento) en la penetración y transporte de estos iones a través del hormigón*

Existen investigaciones que aseguran que el coeficiente de difusión y el contenido de cloruros dependen del tiempo de exposición a la fuente de cloruros [219,220]. Este fenómeno se conoce como *envejecimiento*. En este apartado se pretende identificar si el fenómeno de envejecimiento se manifiesta igualmente en el hormigón OPC y SL.

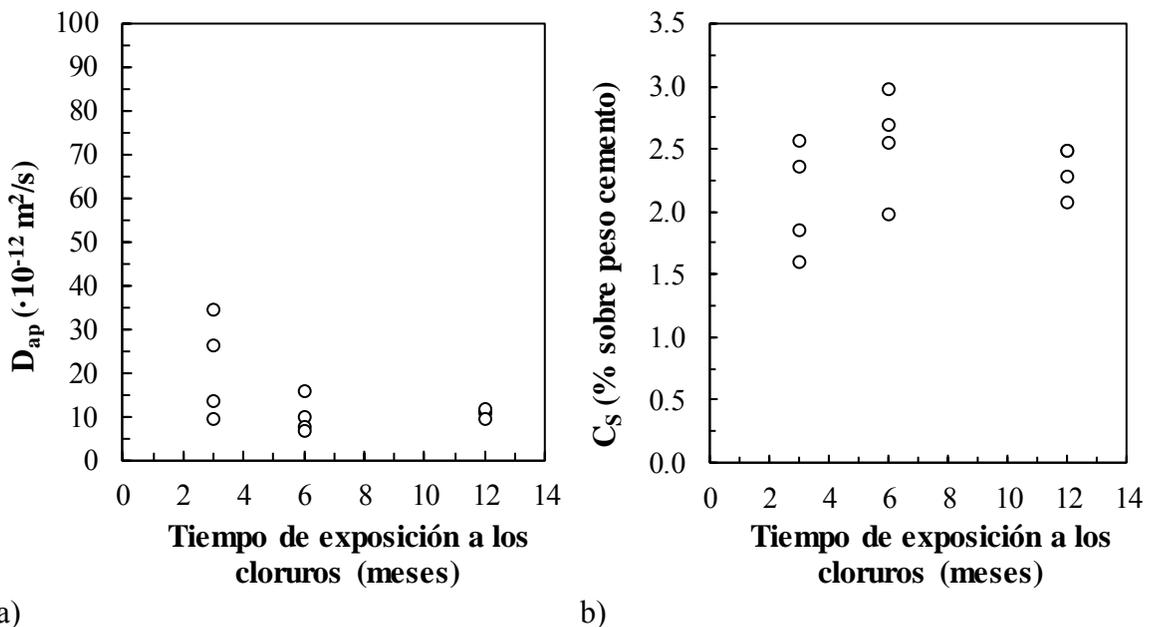
La Figura 61 y Figura 62 muestran, para el hormigón OPC y SL respectivamente, los valores del D_{ap} y del C_s determinados después de 3, 6 y 12 meses de exposición a la fuente de cloruros.



a)

b)

Figura 61. Influencia del tiempo de exposición a la fuente de cloruros en la penetración y transporte de estos iones a través del hormigón OPC: a) Coeficiente de difusión de cloruros, b) Contenido de cloruros en la superficie



a) b)
 Figura 62. Influencia del tiempo de exposición a la fuente de cloruros en la penetración y transporte de estos iones a través del hormigón SL: a) Coeficiente de difusión de cloruros, b) Contenido de cloruros en la superficie

Tal y como se observa en la Figura 61 (hormigón OPC) y en la Figura 62 (hormigón SL), no existe una relación clara en la cantidad de cloruros que es capaz de acumularse en la superficie del hormigón con el tiempo de exposición, ni tan siquiera en el caso del hormigón SL, que presentó una tendencia levemente decreciente de su D_{ap} . Una explicación podría provenir de la acumulación de cloruros en la superficie. Aunque el contenido máximo de cloruros en la superficie (es decir, el contenido de saturación) pueda tardar en alcanzarse en algunos casos hasta más de 8 años [221], la mayor acumulación de cloruros en la superficie se produce en un tiempo relativamente corto desde el inicio de la exposición a la fuente de cloruros, de ahí que los valores para las 3 edades de exposición sean similares.

Respecto al coeficiente de difusión de cloruros, pueden apreciarse ciertas diferencias atendiendo al tipo de hormigón ensayado. Mientras los D_{ap} obtenidos en el hormigón OPC no parecen seguir una tendencia clara con el tiempo de exposición a los cloruros (ver Figura 61), el envejecimiento sí que parece haber afectado al hormigón SL, en el que se observa una clara disminución del coeficiente de difusión con el tiempo de exposición (ver Figura 62). Estos resultados parecen estar en consonancia con lo encontrado por algunos autores respecto a la influencia del envejecimiento en el transporte de cloruros a través de hormigones con cemento Portland [222–224] y de hormigones con escorias [224,225].

Según los resultados que se encuentran en la literatura, existe controversia respecto al efecto del tiempo de exposición a los cloruros sobre el D_{ap} en el caso de hormigones fabricados con cementos Portland, como consecuencia del tipo de cemento y, más concretamente, de su contenido en fases aluminicas, C_3A y C_4AF , tal y como se ha representado en la Figura 63.a. Existen trabajos como el de Thomas et al. (1999) [222] en los que se observa un claro descenso del coeficiente de difusión con el tiempo de exposición a los cloruros, es decir, que el hormigón está afectado por el envejecimiento (ver Figura 63.a). Otros trabajos como el de Stanish et al. (2003) revelan que el proceso de envejecimiento no tiene lugar para un

hormigón sujeto a 12 meses de exposición [223]. Además, también puede encontrarse algún trabajo en el que se observa tal variabilidad en el coeficiente de difusión que resulta difícil establecer si este parámetro se ve afectado, y en qué medida, por el tiempo de exposición, éste es el caso del estudio llevado a cabo por Nokken et al. (2006) [224].

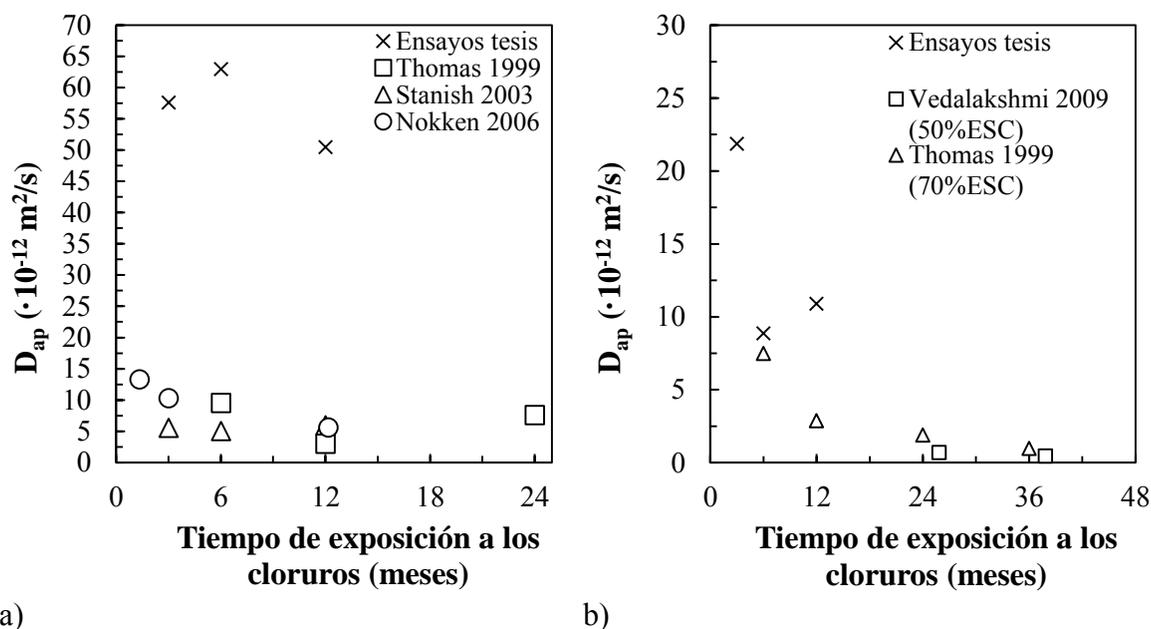


Figura 63. Influencia del tiempo de exposición a la fuente de cloruros en el coeficiente de difusión de cloruros: a) hormigones con cemento Portland puro, b) hormigones con escorias

Por el contrario, en los trabajos que existen en la literatura sobre difusión de cloruros en hormigones con escorias [224,225], aunque también se observan resultados diversos, es más evidente el efecto del envejecimiento con el tiempo de exposición, tal y como puede apreciarse en la Figura 63.b y en los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral (Figura 62.a), con un claro descenso del coeficiente de difusión a medida que aumenta el tiempo de exposición a los cloruros.

4.2.2. Resultados de transporte de cloruros por migración

También se determinó el coeficiente de migración de cloruros de los hormigones OPC y SL a partir del ensayo de multirrégimen, ya que es una forma acelerada para poder comparar la resistencia de dos hormigones al transporte de los cloruros a través de su matriz. Los resultados de estos ensayos para las edades de curado de 28 y 90 días se presentan en la Tabla 22.

- *Influencia del tipo de cemento y del tiempo de curado*

Antes de comentar la influencia del tipo de cemento y del tiempo de curado, quieren destacarse dos aspectos en vista de los resultados que se observan en la Tabla 22.

Por un lado, quiere destacarse la elevada repetitividad de los resultados que se han obtenido para los coeficientes de migración de una misma condición (tipo de hormigón y tiempo de curado). Como puede apreciarse en la Tabla 22, el hormigón OPC experimentó coeficientes

de migración entre 3 y $3.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ y en el hormigón SL los valores que se obtuvieron para este coeficiente se encuentran entre 2.2 y $2.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Esta elevada repetitividad indica que el ensayo de migración permite establecer la comparación de la resistencia de dos hormigones al transporte de los cloruros a través de sus matrices sin la necesidad de emplear un número excesivo de probetas.

Tabla 22. Coeficientes de migración (m^2/s) determinados con el ensayo multirrégimen

Tipo de hormigón	Tiempo de curado (días)	Coeficientes de migración ($\cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	
		Por probeta	Por condición
OPC	28	3.85	3.62 ± 0.32
		3.39	
	90	3.84	3.44 ± 0.56
SL	28	3.05	2.68 ± 0.09
		2.62	
	90	2.75	2.22 ± 0.03
		2.24	
	2.20		

Por otro lado, también puede observarse en la Tabla 22 que se han obtenido valores muy parecidos (entre 2 y $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) del coeficiente de migración de cloruros, independientemente del tipo de cemento empleado y del tiempo de curado. No obstante, pese a la similitud de los valores obtenidos, se han encontrado tendencias claras en relación al tipo de cemento y tiempo de curado ensayado.

Tal y como puede observarse en la Tabla 22, los menores coeficientes de migración, D_{mig} , se dieron en el hormigón SL, que adoptó valores entre 2.2 y $2.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (ver Tabla 22), mientras que el hormigón sin adiciones experimentó coeficientes entre 3 y $3.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (ver Tabla 22). Este hecho indica que el empleo de las adiciones como sustitutos del cemento ralentiza el transporte de los cloruros a través del hormigón y que los ensayos de migración son capaces de detectar este retraso. Estos resultados están en consonancia con los que se han encontrado en trabajos donde también se estudia el transporte de cloruros en hormigones fabricados con cementos con sustituciones de escorias [102,103,226].

En cuanto al tiempo de curado, la Tabla 22 muestra coeficientes de migración menores para el periodo de curado de 90 días, independientemente del hormigón empleado, aunque puede apreciarse que el aumento del curado de 28 a 90 días parece haber sido más efectivo en el hormigón con cemento ternario, como puede verse en la Tabla 22. Mientras que la extensión del curado en el hormigón OPC disminuye el coeficiente de migración, en valor medio, de 3.6 a $3.4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (ver Tabla 22), en el hormigón con adiciones la reducción ha sido de 2.7 a $2.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (ver Tabla 22). En la literatura también se detecta el beneficio del curado de hormigones OPC y de hormigones con escorias en su resistencia al transporte de cloruros [102,103]. En [102], se observa que el aumento del curado de 28 a 90 días de un hormigón OPC y de un hormigón con 30% de escorias produce una disminución del coeficiente de migración de cloruros de 10.6 a $9.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (ver Tabla 22), y de 7.9 a $4.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (ver Tabla 22), respectivamente.

Correlación entre los coeficientes de difusión D_{ap} y los coeficientes de migración de cloruros D_{mig}

A la vista de los resultados de coeficientes de difusión y de migración obtenidos, pueden realizarse algunos comentarios.

En primer lugar, puede apreciarse una mayor variabilidad de los resultados cuando se emplean ensayos de penetración natural de cloruros. Mientras que dichos ensayos arrojaron valores para el coeficiente de difusión de cloruros entre 5 y $100 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, la dispersión encontrada en los valores del coeficiente de migración fue mucho menor, adoptándose valores entre 2 y $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

En cuanto al efecto de las variables en estudio (tipo de cemento, tiempo de curado y tiempo de exposición a los cloruros) sobre la penetración y transporte de cloruros también pueden realizarse algunos comentarios.

Tanto de los ensayos de transporte natural de cloruros como los de transporte de estos iones forzado por migración mostraron un claro efecto del tipo de cemento sobre el coeficiente de difusión, concretamente, que el empleo del cemento SL contribuye a disminuir el transporte.

El efecto del tiempo de curado no se aprecia de la misma forma dependiendo del ensayo empleado. Mientras que los ensayos de penetración natural de cloruros no mostraron una tendencia clara y diferencial de los coeficientes de difusión del hormigón OPC y el SL con el tiempo de curado, los ensayos de migración revelaron un transporte más lento de estos iones cuando se extiende el curado.

En cuanto a la última variable en estudio, el tiempo de exposición a los cloruros, los resultados de los ensayos de penetración natural no mostraron una clara afección de los hormigones por el envejecimiento, sino más bien valores similares de los coeficientes de difusión, independientemente del tiempo de contacto con estos iones (3, 6 y 12 meses). Este parámetro, sin embargo, no puede ser estudiado mediante un ensayo acelerado de migración.

4.3. EFECTO DE LA PENETRACIÓN NATURAL DE CLORUROS EN LA RESISTENCIA ELÉCTRICA DEL HORMIGÓN

El hormigón es un sistema muy resistivo, por lo que cuando se emplean técnicas de monitorización del estado de corrosión de una estructura de hormigón armado como la de la resistencia de polarización se vuelve de extrema importancia tener en cuenta la resistencia eléctrica del recubrimiento ya que produce una caída óhmica y error en la medida que, de no tenerse en cuenta, llevaría a valores de velocidad de corrosión inferiores a los reales.

La resistencia eléctrica que ofrece el recubrimiento de hormigón que separa las armaduras del ambiente donde está construida la estructura depende de muchos factores como por ejemplo la porosidad del hormigón, el grado de saturación (contenido de agua) de sus poros o la temperatura. Si además el ambiente está contaminado con cloruros, estos iones entran en el hormigón, lo que también hace variar la resistencia eléctrica del mismo.

Es por ello que en la presente tesis doctoral se ha seguido y analizado la evolución de resistencia eléctrica del recubrimiento del hormigón OPC y SL (iR_c) a medida que los cloruros van penetrando por difusión (ver Figura 64). En la Figura 64 se representa la evolución de la caída óhmica de todas las probetas que se fabricaron para los ensayos de corrosión inducida por penetración natural de cloruros, sin hacer diferenciación del tipo de armado (galvanizado o inoxidable) puesto que es independiente del resultado de esta medida.

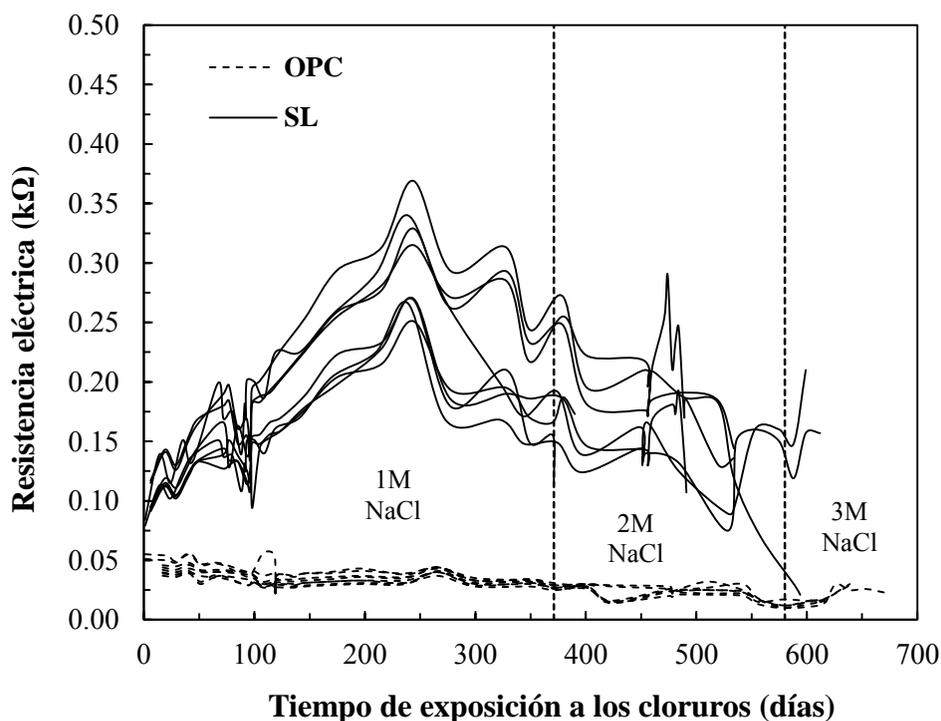


Figura 64. Evolución de la resistencia eléctrica del recubrimiento de hormigón OPC y SL (iR_c) durante la penetración de cloruros

Como puede observarse en la Figura 64, la caída óhmica es, desde el principio del ensayo de penetración de cloruros, mayor en el hormigón SL que en el hormigón OPC. Este hecho puede estar asociado a que el empleo de adiciones minerales como el filler calizo y las escorias de alto horno promueve hormigones con redes de poros más pequeñas, debido a que ayudan a la generación de mayores cantidades de gel C-S-H [201,227,228].

A medida que avanza la penetración de cloruros, las diferencias en la resistencia eléctrica del hormigón OPC y SL se acrecientan aún más, tal y como se aprecia en la Figura 64. La evolución de la caída óhmica del hormigón OPC sigue un continuo descenso durante todo el periodo de estudio. Este hecho se debe a que el cemento Portland utilizado tiene un bajo contenido en C_3A y por tanto una limitada capacidad de combinar cloruros, como se comentó en el apartado anterior, por lo que, a medida que transcurre el tiempo del ensayo, se produce un incremento progresivo de estos iones en la solución de los poros del hormigón, lo que la hace más conductora, fenómeno reflejado en el descenso de la resistencia eléctrica que se detecta en la Figura 64 para las probetas del hormigón OPC. En el hormigón SL, sucede lo contrario (ver Figura 64). Las escorias de alto horno, además de favorecer la formación de una mayor cantidad de gel C-S-H [228] que la que se produce en un hormigón sin adiciones, tienen en su composición componentes que, tras la hidratación, son capaces de combinar

más cloruros [229,230]. Concretamente, las escorias empleadas en la presente tesis doctoral contienen un 10.39% de Al_2O_3 , y de ahí el incremento que se observa en la resistencia eléctrica de este hormigón durante los primeros 200 días del ensayo de penetración de cloruros (ver Figura 64). Pasado el periodo de combinación de cloruros, se alcanza el nivel de saturación de cloruros del recubrimiento de hormigón SL y con ello la capacidad para seguir ligando estos iones. Esto debe conducir a un incremento de cloruros libres en la solución de los poros del hormigón SL y, como consecuencia, el descenso de su resistencia eléctrica, tal y como se aprecia en la Figura 64.

4.4. ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD DE PROTECCIÓN DE LA ARMADURA GALVANIZADA FRENTE A LA CORROSIÓN POR CLORUROS

La respuesta frente a la corrosión de las armaduras galvanizadas se analiza a través del estudio de su cuando éstas se embeben en el hormigón OPC y en el SL, y a través del análisis de su capacidad de protección frente a la corrosión por cloruros para el caso en que estos iones penetran de forma natural por el hormigón como para el caso en que son incorporados al hormigón desde el amasado.

4.4.1. Pasivación

Con el objetivo de conocer el comportamiento electroquímico de las armaduras galvanizadas durante su pasivación en el hormigón, se monitorizó el E_{corr} y la i_{corr} de dos probetas desde el momento del embebido de las armaduras hasta aproximadamente dos meses de curado. La Figura 65 muestra los resultados obtenidos.

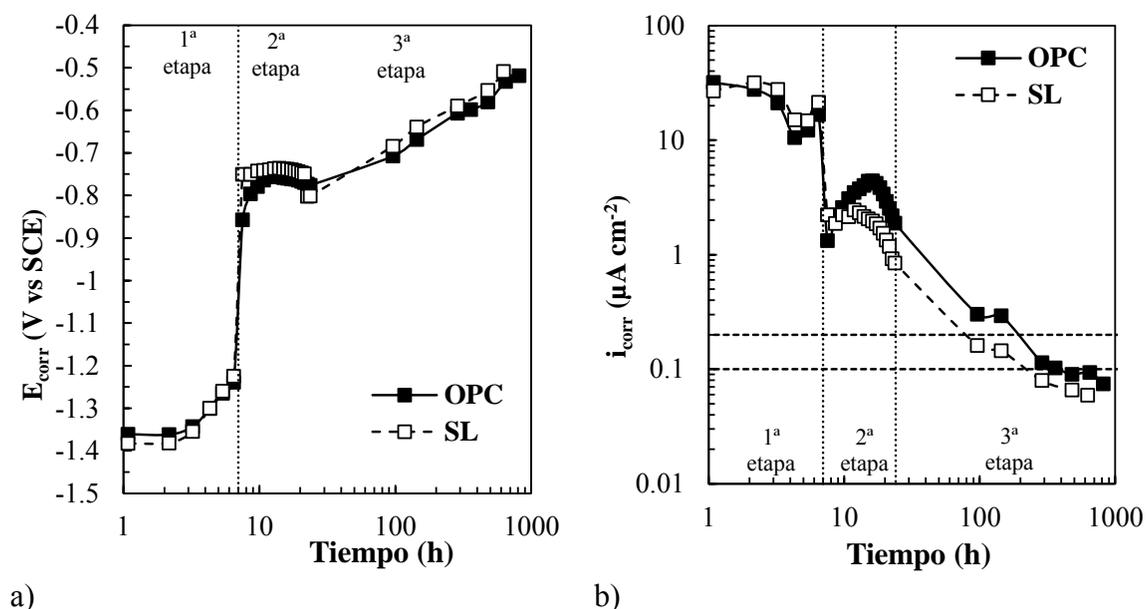


Figura 65. Comportamiento electroquímico de las armaduras galvanizadas durante su pasivación en el hormigón OPC y SL: a) E_{corr} , b) i_{corr}

La Figura 65 muestra que, en general, la respuesta electroquímica de las armaduras galvanizadas a edad temprana es similar, independientemente del hormigón en que se encuentran embebidas. Tanto en las medidas de E_{corr} como en las de i_{corr} , se distinguen claramente tres etapas, y que se indican en la Figura 65.

Respecto a E_{corr} (Figura 65.a), puede observarse una primera etapa que se caracteriza por la evolución desde unos valores iniciales de este parámetro muy catódicos, en torno a -1400 mV vs SCE, hasta unos valores finales más nobles. Este periodo acaba con el incremento que experimenta E_{corr} a valores por encima de -1000 mV vs SCE entre las 6-8 horas tras el contacto de las armaduras con el hormigón. Un efecto similar también se observó en [231]. Esta brusca variación en el potencial de corrosión se asocia a la disolución de Zn y a la liberación de Hidrógeno que tiene lugar como consecuencia del proceso de hidroxilización del agua que tiene lugar alrededor de las armaduras galvanizadas cuando éstas entran en contacto con soluciones de poros de hormigón alcalinas ($\text{pH} > 13$) [149,150,232–234].

Después, comienza una segunda etapa caracterizada por valores de E_{corr} más o menos estables y entre -800 y -700 mV vs SCE (ver Figura 65.a). Esta segunda etapa se asocia a la formación progresiva de una capa de hidroxizincato cálcico (HZnCa) en la interfase entre la armadura galvanizada y la fase alcalina del hormigón, como se sugiere que ocurre en [235].

A continuación, se identifica una tercera etapa en la Figura 65.a, marcada por un incremento progresivo de E_{corr} hacia valores más nobles. Este comportamiento se asocia a la habilidad del HZnCa para formar una capa homogénea que aísla el Zn del ambiente alcalino del hormigón y que, por tanto, es capaz de estabilizar la corrosión del acero galvanizado [236].

Las medidas de i_{corr} reflejan también que la respuesta electroquímica de las armaduras galvanizadas durante su curado en el hormigón se divide en tres etapas, como puede apreciarse en la Figura 65.b. En el primer periodo las armaduras galvanizadas experimentan densidades de corrientes de corrosión muy altas (alrededor de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), independientemente del hormigón circundante. A las 8 horas de la puesta en contacto de las armaduras galvanizadas con el hormigón (ver Figura 65.b), se produce un descenso brusco de la cinética de corrosión, produciéndose valores hasta un orden de magnitud inferiores. Es entonces cuando comienza la segunda etapa, caracterizada por valores de densidad de corriente de corrosión más o menos estables. A continuación, se observa un descenso progresivo de la densidad de corriente de corrosión, llegando a alcanzarse valores inferiores a $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicativos de un estado identificado como pasivación, a los 8-10 días de curado (en torno a las 200 horas, en la Figura 65.b). Al final del periodo de curado de las probetas, puede apreciarse una estabilización casi definitiva de i_{corr} , lo que indica que la capa de HZnCa ya se ha formado y está protegiendo el recubrimiento galvanizado del ataque que le produce el ambiente altamente alcalino del hormigón, reduciendo la interacción electroquímica.

A partir de las medidas de i_{corr} , se calculó la pérdida de espesor del recubrimiento galvanizado asociada a esta etapa de pasivación a través del empleo de la ley de Faraday y asumiendo una pérdida uniformemente distribuida a lo largo de toda la superficie de la armadura. Al final del periodo de curado llevado a cabo, la pérdida de espesor del recubrimiento fue insignificante, concretamente $0.84 \pm 0.05 \mu\text{m}$ y $0.66 \pm 0.01 \mu\text{m}$ para las armaduras embebidas en el hormigón OPC y SL respectivamente. En la literatura puede encontrarse un trabajo [144] en el que se ha empleado el microscopio metalográfico para medir la pérdida de espesor del recubrimiento galvanizado que se produce a consecuencia del primer contacto de las armaduras con el hormigón fresco y su pasivación. En ese trabajo, se aportan valores para la pérdida de espesor del recubrimiento de alrededor de $10 \mu\text{m}$, un orden de magnitud mayores a los estimados en la presente tesis doctoral. No obstante, estas

diferencias podrían estar debidas a diversos factores, como la precisión de las medidas de espesor de recubrimiento o también el tipo de cemento empleado en ambos estudios y el pH de la solución de los poros del hormigón durante el proceso de endurecimiento y de evolución de hidrógeno.

4.4.2. Análisis de la interacción armadura galvanizada/hormigón durante la penetración natural de cloruros y su acumulación progresiva en la interfase

Con objeto de detectar el inicio de corrosión en las armaduras galvanizadas pasivas, se estudió la respuesta electroquímica de las probetas de hormigón OPC y SL durante el proceso de penetración de cloruros. Concretamente, se monitorizó el potencial de corrosión (E_{corr}) y la resistencia de polarización lineal (R_p), a partir de la cual se calculó la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), de cada una de las probetas fabricadas.

Medidas de E_{corr}

Se discuten en primer lugar los resultados de E_{corr} que se han obtenido para los dos hormigones empleados en la presente tesis doctoral (ver Figura 66).

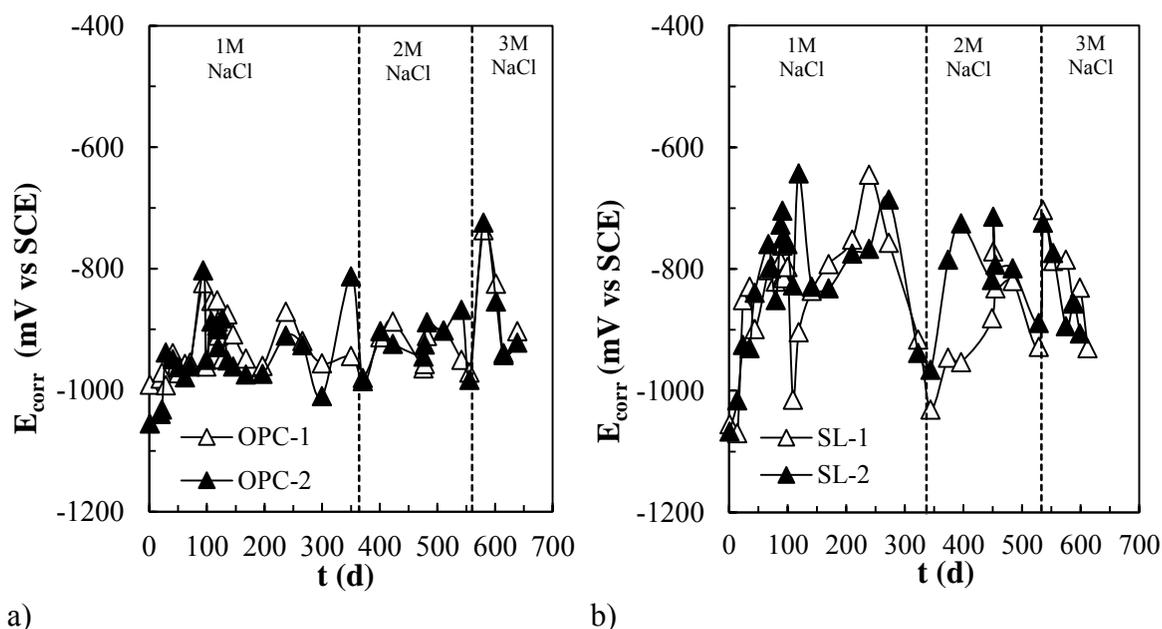


Figura 66. Evolución en el tiempo del E_{corr} de las armaduras galvanizadas embebidas en hormigón durante la exposición a la solución de cloruros: a) OPC; b) SL

A primera vista, se observa en la Figura 66 una evolución y magnitud similar del potencial de corrosión (E_{corr}) de cada una de las dos armaduras galvanizadas embebidas en cada tipo de hormigón (OPC y SL). Este comportamiento general refleja la reproducibilidad de las medidas de E_{corr} que se han llevado a cabo y que se discuten a continuación.

Durante los 100 primeros días de exposición, el potencial de corrosión (E_{corr}) de las armaduras galvanizadas experimenta una evolución progresiva hacia potenciales más positivos independientemente del hormigón en el que se encuentren embebidas, tal y como puede apreciarse con más detalle en la Figura 67.

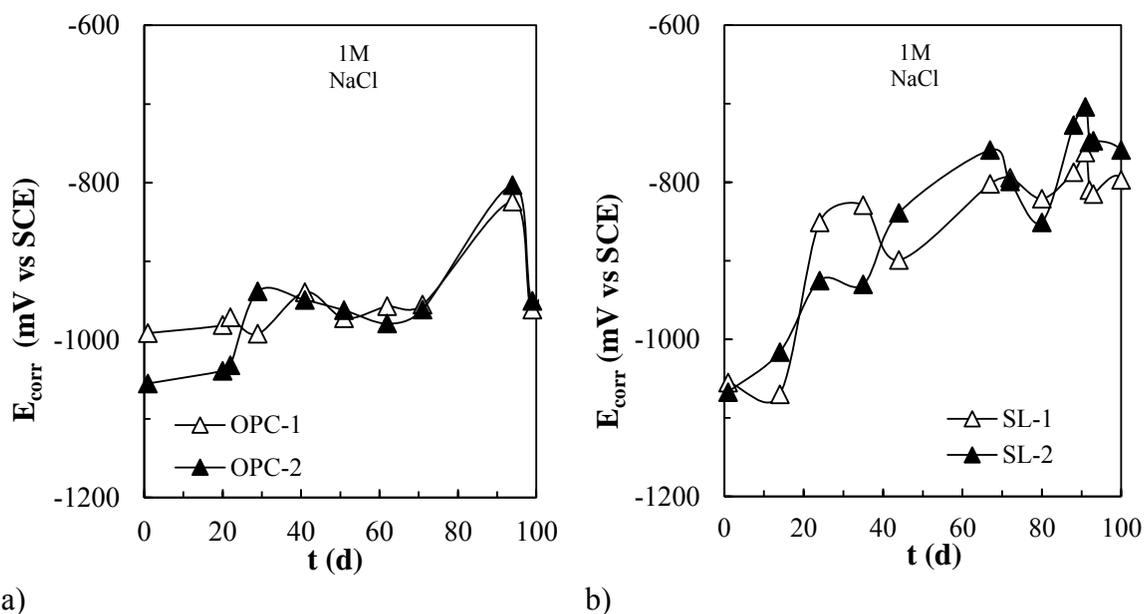


Figura 67. Detalle de la evolución del E_{corr} de las armaduras galvanizadas embebidas en hormigón durante los 100 primeros días de exposición a la solución de cloruros: a) OPC; b) SL

No obstante, debe notarse que, aunque es cierto que durante los 100 primeros días se produce una evolución del E_{corr} hacia valores más nobles para los dos hormigones en estudio, dicha evolución es mucho mayor cuando las armaduras se encuentran embebidas en el hormigón SL (ver Figura 67.b). Esta diferencia puede deberse a dos factores. Por un lado, la mayor resistencia eléctrica del hormigón SL, tal y como se ha demostrado con anterioridad en la presente tesis doctoral. Por otro lado, las diferencias entre los procesos de destrucción y regeneración de la capa pasiva de hidroxizincato de calcio (HZnCa) formada en cada uno de los hormigones ensayados.

A partir de los primeros 100 días de exposición, la Figura 66 muestra oscilaciones periódicas del E_{corr} de las armaduras galvanizadas durante todo el periodo de exposición e independientemente del hormigón que las circunda. Estas oscilaciones probablemente están asociadas a la acumulación del contenido de cloruros en el hormigón al nivel de las armaduras, cambios que inducen la corrosión del recubrimiento galvanizado y la consiguiente deposición de productos de corrosión como $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ [237] en la superficie de las armaduras. La corrosión va destruyendo las placas poligonales de HZnCa que recubren las armaduras y como consecuencia aparecen áreas con óxidos de Zn, menos protectores y responsables por tanto de las oscilaciones mencionadas anteriormente, como se indica en [238]. No obstante, a pesar de las oscilaciones en E_{corr} , debe destacarse que las diferencias entre probetas pertenecientes a un mismo tipo de hormigón son relativamente pequeñas, tal y como se observa en Figura 66. También debe notarse que en el hormigón SL (ver Figura 66.b) se registraron generalmente valores más positivos de E_{corr} durante la penetración de cloruros que en el hormigón sin adiciones (ver Figura 66).

Finalmente debe destacarse de la E_{corr} que no reveló caídas hacia valores negativos que pudieran indicar síntomas de inicio de corrosión, incluso cuando la concentración de cloruros

de la disolución exterior se aumentó a 2 y 3 M NaCl, tal y como se aprecia en la Figura 66.a y Figura 66.b para el hormigón OPC y SL respectivamente.

Medidas de i_{corr}

El otro parámetro investigado para la detección del inicio de corrosión en las armaduras galvanizadas es la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), que se ha calculado a partir de las medidas de resistencia de polarización lineal (R_p). La Figura 68 muestra los resultados de i_{corr} .

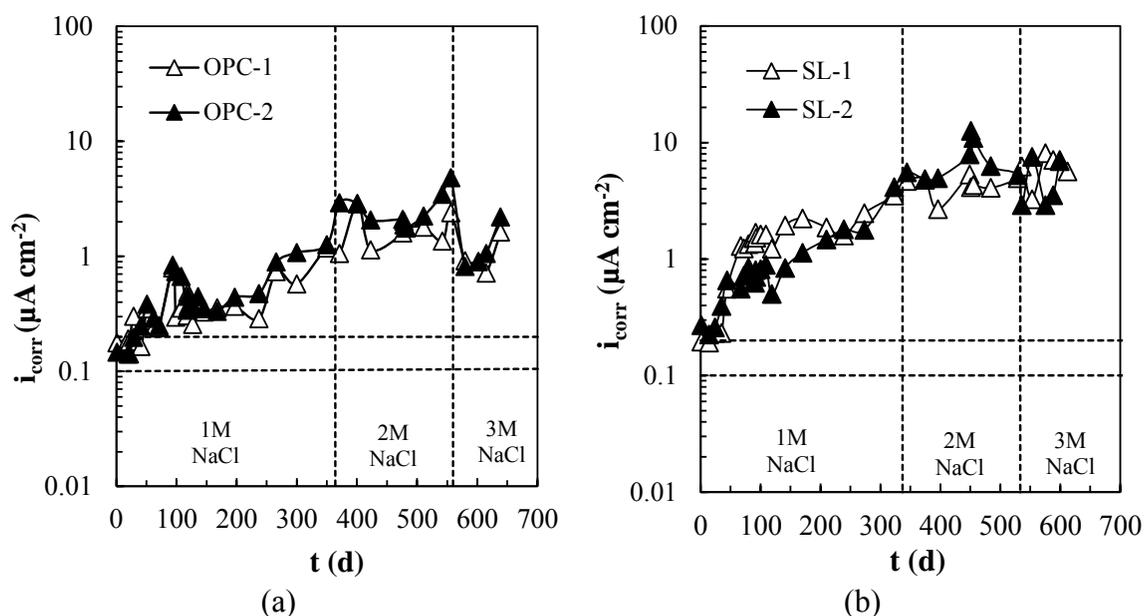
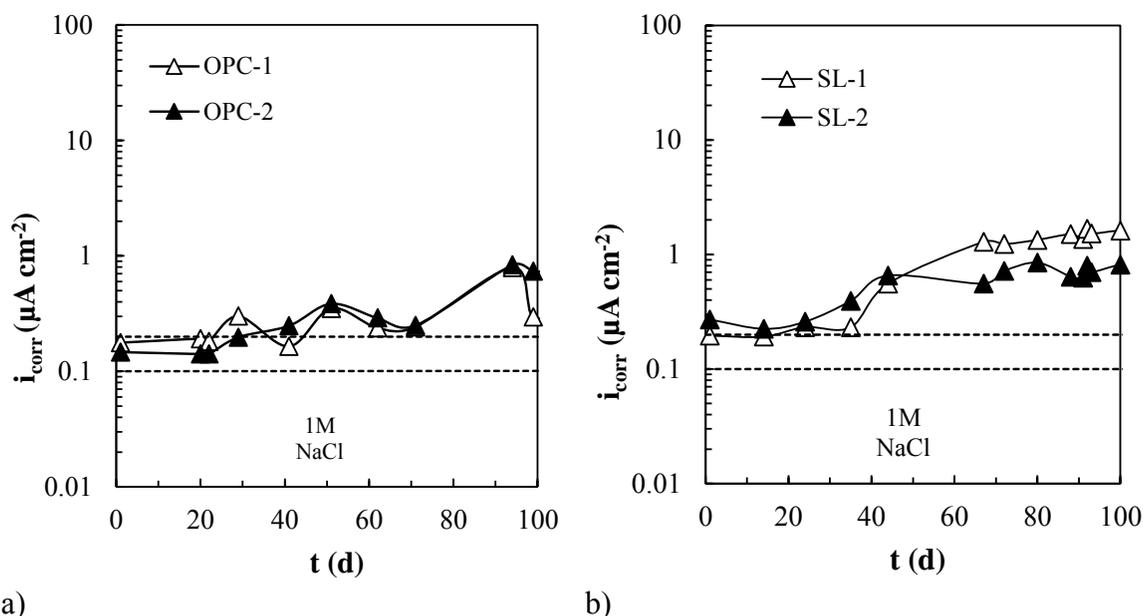


Figura 68. Evolución en el tiempo de la i_{corr} de las armaduras galvanizadas embebidas en hormigón durante la exposición a la solución de cloruros: a) OPC; b) SL

En general, la Figura 68 muestra una evolución y magnitud similar de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), de las dos armaduras galvanizadas independientemente del tipo de hormigón en el que fueron embebidas (OPC o SL). Este comportamiento general refleja la reproducibilidad del estudio que se ha llevado a cabo, y que se discute a continuación.

Antes de analizar cada periodo de exposición, debe notarse que en la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), se aprecian menores oscilaciones (ver Figura 68.a y Figura 68.b) que las observadas en las medidas de E_{corr} (Figura 66.a y Figura 66.b).

Durante aproximadamente el primer mes de contacto con la solución de cloruros (ver Figura 69 para más detalle), se registraron valores de i_{corr} en torno a $0.1-0.2 \mu A/cm^2$, indicativos de la región de pasividad, tanto para las armaduras galvanizadas embebidas en el hormigón OPC (Figura 68.a) como para aquellas rodeadas por el SL. Esta respuesta indica que en el hormigón al nivel de las armaduras galvanizadas aún no se ha alcanzado una cantidad de cloruros capaz de iniciar corrosión activa en la capa externa de Zn puro, a pesar de la introducción de cloruros por succión que se realizó durante el precondicionamiento con objeto de disminuir el tiempo de transporte necesario para alcanzar el contenido crítico de estos iones que inicia la corrosión.



a) b)
 Figura 69. Evolución de la i_{corr} de las armaduras galvanizadas embebidas en hormigón durante los 100 primeros días de exposición a la solución de cloruros: a) OPC; b) SL

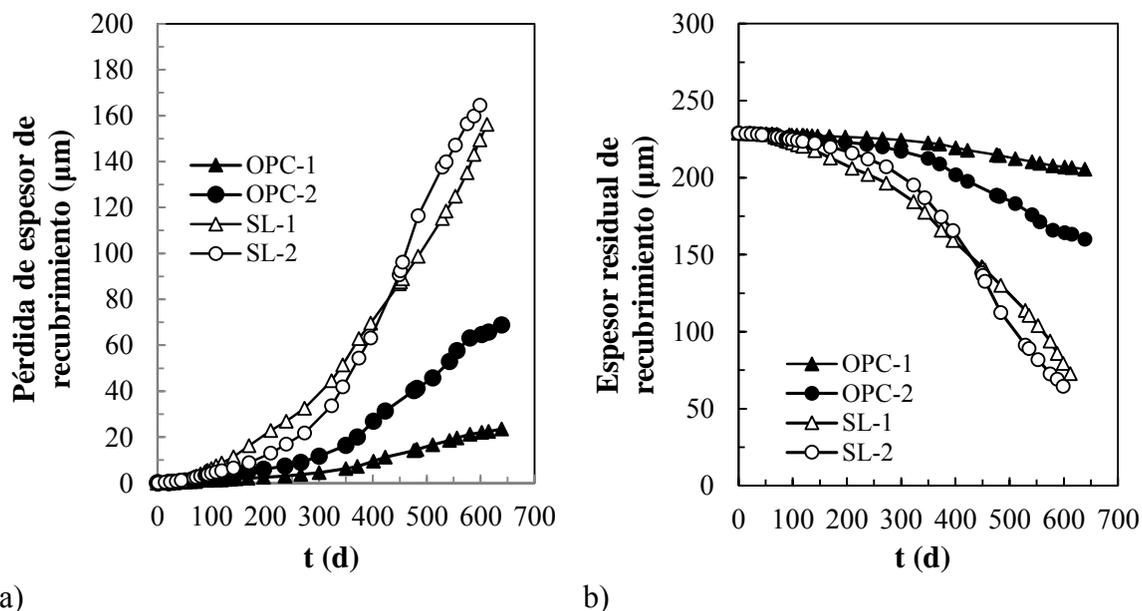
Después de este primer mes de contacto con la disolución de cloruros, la i_{corr} aumenta (Figura 69) a consecuencia de la llegada progresiva de los iones cloruro al nivel de las armaduras en cantidad suficiente para promover la corrosión activa del recubrimiento galvanizado, tal y como se explica en [238]. Además, también puede observarse que, aunque en todas las probetas se produce un aumento en la i_{corr} (ver Figura 69), comienzan a existir diferencias atendiendo al tipo de cemento

Estas diferencias observadas en la i_{corr} continúan para el resto del periodo de exposición (ver Figura 68). Puede notarse, además, que a través de las medidas de i_{corr} (ver Figura 68) se detecta mejor esta influencia del tipo de cemento en la corrosión del recubrimiento galvanizado de lo que se apreciaba en las medidas de E_{corr} (Figura 66). En este sentido, son de destacar los mayores valores que presentó la i_{corr} , durante todo el periodo de exposición a los cloruros, cuando el hormigón que rodeaba las armaduras galvanizadas era el SL.

También más allá del hormigón circundante, puede apreciarse en la Figura 68 que los incrementos de i_{corr} parecen acontecer por escalones. Este fenómeno puede estar probablemente relacionado con el consumo progresivo de las sucesivas subcapas que forman el recubrimiento galvanizado (desde la subcapa más exterior, pura en Zn, hasta las siguientes subcapas, aleaciones de Fe-Zn), con diferente resistencia a la corrosión.

A partir de los resultados de i_{corr} , puede calcularse, mediante la ley de Faraday, el espesor residual de recubrimiento galvanizado, suponiendo que la pérdida de masa ocurre de manera distribuida a lo largo de toda la superficie de las armaduras. Aunque la corrosión inducida por los cloruros en las armaduras suele ser en forma de picaduras, este cálculo puede dar una idea del espesor residual de recubrimiento galvanizado y podría ser otro parámetro a tener en cuenta para detener el ensayo antes de que la corrosión llegue al acero base. La Figura 70

muestra tanto la pérdida de espesor del recubrimiento galvanizado de las armaduras durante la penetración de cloruros como el espesor residual del recubrimiento.



a) b)
 Figura 70. Evolución del espesor de recubrimiento galvanizado durante la penetración de cloruros en el hormigón OPC y SL: a) Pérdida de espesor, b) Espesor residual

Tal y como puede observarse en la Figura 70, las armaduras embebidas en el hormigón SL revelan una mayor pérdida de su recubrimiento galvanizado, en consonancia con la mayor interacción electroquímica que mostraron, y por tanto un menor espesor residual de recubrimiento. Concretamente, el valor medio del espesor residual de recubrimiento al final del periodo de exposición a los cloruros fue de 183 ± 32 y 69 ± 6 μm para las armaduras embebidas en hormigón OPC y SL respectivamente.

Estos resultados dan ya una idea de la influencia del tipo de cemento empleado en el daño por corrosión que puede sufrir una armadura galvanizada cuando los cloruros penetran a través del hormigón. En el siguiente apartado se analiza el daño observado en el recubrimiento galvanizado a través de un estudio de microscopía.

Tipo de ataque del recubrimiento galvanizado y pérdida real del espesor del recubrimiento

Atendiendo a los resultados de i_{corr} , es previsible que el recubrimiento galvanizado de todas las armaduras, independientemente del hormigón circundante, se ha estado corroyendo en presencia de los cloruros, como así lo han demostrado las pérdidas de recubrimiento calculadas a partir de la ley de Faraday. Sin embargo, el tipo de ataque no puede deducirse a partir de los valores de i_{corr} , sino que es necesario recurrir a técnicas de microscopía.

La Figura 71 muestra el estado superficial de una armadura galvanizada por tipo de hormigón a la finalización del ensayo de corrosión, tras ser extraída del hormigón (sin limpiar) y después de ser limpiada.

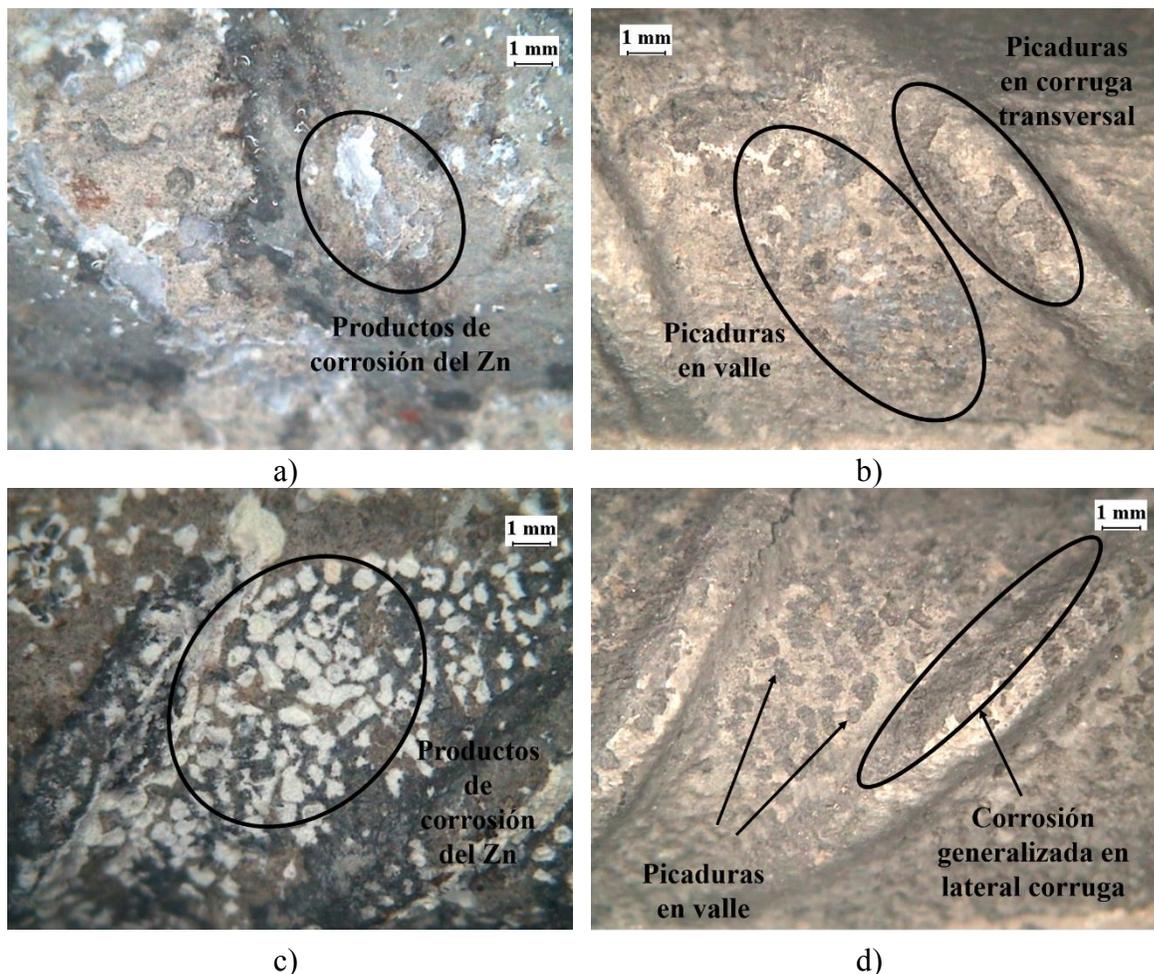


Figura 71. Estado superficial de las armaduras galvanizadas a la finalización del ensayo de corrosión: a) OPC-1 (sin limpiar), b) OPC-1 (limpia); c) SL-2 (sin limpiar), d) SL-2 (limpia)

En las armaduras sin limpiar (Figura 71.a y Figura 71.c), se aprecian productos de corrosión del Zn, principalmente óxido de Zn e hidróxido de Zn, como también otros autores han identificado en armaduras galvanizadas corroídas a consecuencia de la acción de los cloruros [144]. Es interesante destacar que no se observan óxidos de color marrón, típicos de la corrosión del acero al carbono (base del recubrimiento), lo que significa que el recubrimiento galvanizado residual sigue realizando su labor de protección catódica del acero base. En otras palabras, la vida útil de la capa galvanizada no ha llegado a su fin aún en ninguna de las armaduras, independientemente del hormigón circundante, a pesar del alto contenido de cloruros encontrado al nivel de las barras de refuerzo, como se verá más adelante.

No obstante, el grado de corrosión de las armaduras se aprecia mejor una vez limpias de productos de corrosión (ver Figura 71.b y Figura 71.d). Dichas figuras muestran la existencia de una corrosión local pero distribuida a lo largo de toda la superficie de las armaduras, independientemente del tipo de hormigón.

Debido a la corrosión local que se produce en el recubrimiento galvanizado, la construcción de distribuciones de frecuencia del espesor residual permite evaluar mejor la capacidad de protección del recubrimiento galvanizado. Para ello, se realizaron microfotografías a lo largo de la capa galvanizada mediante el empleo del microscopio metalográfico. Como ejemplo,

se muestra una micrografía realizada en el alto de una corruga longitudinal de la armadura de la probeta OPC-1 (Figura 72.a) y otra hecha en una zona de valle entre corrugas de la armadura de la probeta SL-1 (Figura 72.b).

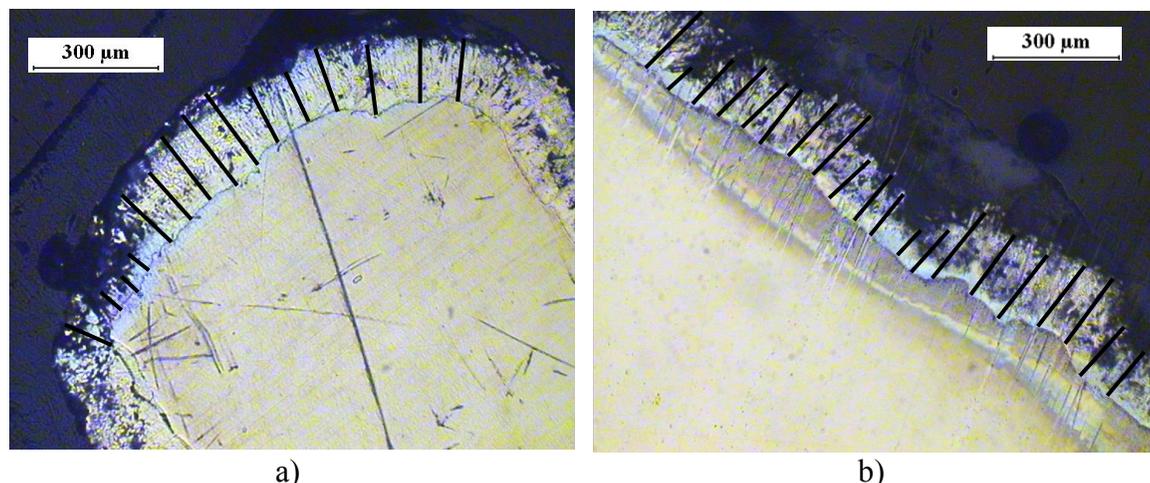


Figura 72. Recubrimiento galvanizado residual de unas armaduras una vez finalizado el ensayo de corrosión: a) OPC-1 (alto de corruga longitudinal); b) SL-1 (valle entre corrugas)

El primer resultado relevante que se aprecia en la Figura 72 es la confirmación del mayor ataque del recubrimiento galvanizado de las armaduras que estuvieron embebidas en el hormigón SL con respecto a aquellas extraídas del hormigón OPC, en consonancia con las velocidades de corrosión mayores que se registraron en las probetas fabricadas con el hormigón con adiciones.

Más allá del hormigón circundante, en la Figura 72 pueden apreciarse tanto zonas que mantienen prácticamente el espesor de recubrimiento galvanizado inicial como zonas donde se observan ataques locales profundos (picaduras), si bien es cierto que éstas zonas son menos predominantes en el hormigón OPC que en el SL. Concretamente, puede apreciarse que la capa externa de Zn puro se ha destruido en todo el perímetro. Además, se observa que, aunque existen algunas picaduras profundas en ciertas zonas, no se aprecian pérdidas totales de espesor y, por consiguiente, tampoco corrosión del acero base. Para realizar una mejor observación de este hecho, se tomó una microfotografía SEM en la picadura más profunda de la armadura extraída de la probeta SL-2 (ver Figura 73), puesto que fue la que sufrió un mayor ataque. Las cruces verdes representan los puntos escogidos para el análisis por EDX.

La subcapa aleada más interna, γ (gamma), permanece intacta y el ataque sólo se ha producido al nivel de las subcapas aleadas más externas que conforman el recubrimiento galvanizado. Probablemente las picaduras más profundas están catódicamente protegidas por las zonas de las subcapas más externas del recubrimiento galvanizado, más ricas en Zn (como se confirmó con el análisis EDX) y por tanto propicias para actuar como ánodos de sacrificio. Este fenómeno contribuye a alargar la protección que proporciona el recubrimiento galvanizado al acero base.

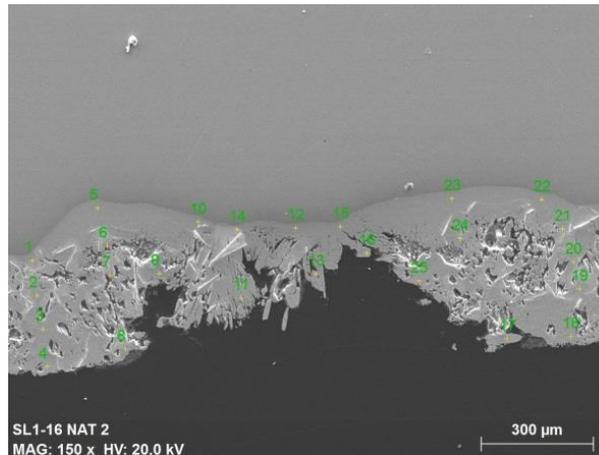


Figura 73. Detalle del recubrimiento galvanizado en una zona profundamente dañada de la armadura extraída de la probeta SL-2 tras el ensayo de corrosión (las cruces amarillas representan los puntos escogidos para el análisis EDX)

Más allá de las observaciones cualitativas, las medidas realizadas sobre las microfotografías permiten cuantificar el espesor residual. En la Tabla 23 se indica el valor medio del espesor de recubrimiento de cada una de las armaduras galvanizadas, así como los valores máximo y mínimo y las zonas donde se encuentran.

Tabla 23. Valores característicos del espesor residual de recubrimiento galvanizado de las armaduras tras la finalización de la exposición a la penetración de cloruros

Hormigón	Armadura	Espesor medio (μm)	Espesor mínimo (μm)	Zona espesor mínimo	Espesor máximo (μm)	Zona espesor máximo
OPC	1	167±44	48	Lateral de corruga transversal	287	Lateral de corruga transversal
	2	238±44	66	Alto corruga longitudinal	332	Valle entre corruga transversal y longitudinal
	Media	191±56				
SL	1	156±57	16	Lateral de corruga transversal	308	Lateral de corruga longitudinal
	2	109±63	0*	Alto corruga longitudinal	229	Alto corruga transversal
	Media	143±62				

*La visualización de esta sección con el microscopio electrónico de barrido reveló un espesor mínimo de 3 μm

Tal y como puede verse en la Tabla 23, el valor medio del espesor residual del recubrimiento galvanizado, hallado como el promedio del espesor residual de las dos armaduras ensayadas por tipo de hormigón, fue de $191 \pm 56 \mu\text{m}$ y $143 \pm 62 \mu\text{m}$ para las armaduras embebidas en

OPC y SL respectivamente. Además, fue también en las armaduras que habían estado embebidas en el hormigón con adiciones donde se encontraron los valores más pequeños tanto de espesor máximo como de espesor mínimo (Tabla 23). En algunos puntos de la armadura 2 extraída del hormigón SL, el recubrimiento parecía haber desaparecido cuando fue observada por el microscopio metalográfico. Sin embargo, la observación con el microscopio electrónico de barrido de las secciones examinadas de esta armadura reveló un espesor mínimo de 3 μm , como se especifica en la Tabla 23. Como puede comprobarse, las armaduras que estuvieron embebidas en el hormigón SL revelaron un menor espesor de recubrimiento residual, confirmando de esta manera el resultado que adelantaban las medidas electroquímicas de i_{corr} , es decir, que la capa galvanizada sufrió más daño por la corrosión por cloruros cuando el hormigón circundante fue el que contenía adiciones.

Como puede verse también en la Tabla 23, el espesor mínimo se encontró en diferentes zonas a lo largo del perímetro transversal de las armaduras. Este hecho, junto a la observación de que tampoco se encontraron diferencias entre el espesor residual de las armaduras por el lado de entrada de los cloruros y el opuesto, llevó a deducir que no existen zonas preferenciales para la pérdida del recubrimiento galvanizado.

Las medidas de espesor residual realizadas pueden dar aún más información sobre el grado de corrosión de las armaduras que la que se aporta con los valores dados en la Tabla 23 si se utilizan para construir distribuciones de frecuencias del espesor residual, como se avanzó anteriormente. La Figura 74 muestra la comparación entre la distribución de frecuencias del espesor de recubrimiento galvanizado inicial (antes de embeber las armaduras en el hormigón) y la del espesor residual (tras la exposición a los cloruros) de las armaduras en cada tipo de hormigón.

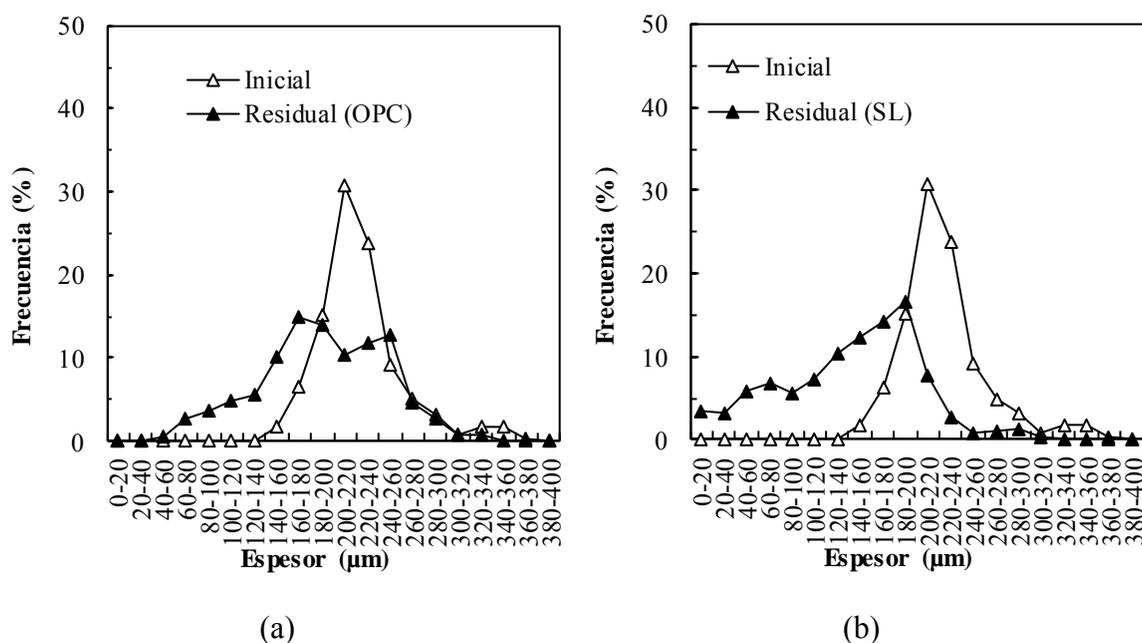


Figura 74. Comparación de la distribución de frecuencias del espesor de recubrimiento galvanizado inicial y residual (tras la exposición a los cloruros): a) Inicial vs residual de las armaduras extraídas del hormigón OPC; b) Inicial vs residual de las armaduras extraídas del hormigón SL

En la Figura 74 se aprecia, independientemente del tipo de hormigón circundante, un desplazamiento de la distribución de frecuencias del espesor residual hacia valores más pequeños que los que describen el espesor de capa galvanizada inicial. Este desplazamiento de las distribuciones de frecuencias hacia la izquierda (ver Figura 74) se traduce en una clara disminución del espesor del recubrimiento galvanizado de las armaduras a consecuencia de la corrosión por cloruros, sin importar el hormigón que rodea a las barras. Además, también puede apreciarse que la distribución de frecuencias del espesor residual de las armaduras que fueron embebidas en el hormigón SL (Figura 74.b) se sitúa más a la izquierda que la distribución de frecuencias para las barras extraídas del OPC (Figura 74.a), lo que refleja que éstas armaduras experimentaron una mayor pérdida de capa galvanizada, confirmando lo observado a simple vista en las microfotografías. Por último, la distribución de frecuencias también refleja, para las armaduras que estuvieron embebidas en el hormigón SL, cierta probabilidad de encontrar zonas con un espesor de recubrimiento residual menor de 20 μm (ver Figura 74.b), de acuerdo con las zonas que se aprecian en la Figura 72 y que experimentan una pérdida de espesor de recubrimiento galvanizado.

Como ha podido comprobarse, aunque el espesor del recubrimiento galvanizado inicial suele estar bastante homogéneamente distribuido a lo largo de las regiones representativas una armadura (corrugas o valles), una vez que los cloruros alcanzan el nivel de una armadura y el inicio de corrosión tiene lugar, la propagación de la corrosión es localmente distribuida sobre la superficie de las barras. Es por la existencia de estos ataques locales en el recubrimiento galvanizado que la consideración de los valores promedio del recubrimiento residual deducidos de las medidas de i_{corr} podría llevar a conclusiones no representativas respecto al estado de daño de la capa galvanizada y, por consiguiente, a estimaciones erróneas de la vida útil del recubrimiento.

Acumulación del contenido de cloruros a nivel de la armadura

Al final de la exposición a la penetración de cloruros, se determinó el contenido de estos iones en el hormigón al nivel de las armaduras con el objetivo de establecer una relación tanto con la interacción electroquímica que éstas revelaron como con el espesor residual de recubrimiento galvanizado que fue encontrado en ellas.

La Tabla 24 muestra los resultados de contenido de cloruros (en % sobre el peso de cemento) que se obtuvieron en todas probetas.

Tabla 24. Contenido de cloruros en el hormigón al nivel de las armaduras galvanizadas a la finalización del ensayo de penetración

Tipo de hormigón	Nº probeta	Contenido de cloruros (%spc)	
		Por probeta	Por hormigón
OPC	1	11.54±0.01	11.0±0.8
	2	10.41±0.26	
SL	1	7.54±0.08	6.6±1.4
	2	5.61±0.35	

Tal y como puede observarse en la Tabla 24, el valor medio de contenido de cloruros al nivel de las armaduras galvanizadas fue de $11.0 \pm 0.8 \%$ para el hormigón OPC y de $6.6 \pm 1.4 \%$ para el hormigón SL.

Estos valores de contenido de cloruros, que se determinaron tras prácticamente el mismo periodo de exposición (alrededor de 640 y 610 días para las armaduras embebidas en el hormigón OPC y SL respectivamente), están en consonancia con los resultados que mostraron los ensayos de transporte de cloruros realizados en la presente tesis doctoral, y que revelaban una mayor resistencia del hormigón con adiciones frente a la entrada de estos iones.

Si se recuerda ahora el resultado de la interacción electroquímica de las armaduras galvanizadas con los dos hormigones ensayados, es interesante destacar cómo, a pesar de los mayores valores de i_{corr} que revelaron las probetas fabricadas con el hormigón SL, la cantidad de cloruros en dicho hormigón (al nivel de las armaduras) es menor, y no sólo al final del ensayo sino durante todo el periodo de exposición.

Una explicación posible de que el hormigón SL revelara valores superiores de i_{corr} para cantidades inferiores de cloruros podrían ser la existencia de diferencias en la zona de transición interfacial (conocida habitualmente por sus siglas en inglés, *ITZ*, de *interfacial transition zone*) que se genera entre las armaduras galvanizadas y cada uno de los dos hormigones empleados en la presente tesis doctoral.

Según la literatura, la capa de HZnCa que se forma en las armaduras galvanizadas como consecuencia del contacto de éstas con la pasta de cemento del hormigón rellena los poros de la *ITZ* [214]. Para el caso concreto de los hormigones empleados en la presente tesis doctoral, la capa de HZnCa formada cuando se emplea hormigón OPC rellenaría mucho mejor los poros de la *ITZ* que si el hormigón utilizado fuera el SL, puesto que el primero tiene mayor contenido en Portlandita. Por lo tanto, la *ITZ* que se desarrolla cuando se emplea hormigón SL debería ser menos densa y más débil que la generada entre una barra galvanizada y el hormigón OPC. Esto explicaría, pues, la mayor respuesta electroquímica de las armaduras embebidas en hormigón SL a pesar de estar en contacto con un menor contenido de cloruros de los que se encuentran en el hormigón OPC.

También es interesante relacionar el contenido de cloruros determinado al final del ensayo con el espesor residual de recubrimiento galvanizado y la corrosión o no del acero base para evaluar la capacidad de protección de las armaduras galvanizadas frente a la corrosión por cloruros.

Como se ha mostrado anteriormente, tras casi dos años de exposición, el contenido de cloruros del hormigón al nivel de las armaduras galvanizadas fue de $11.0 \pm 0.8 \%$ en el hormigón OPC y de $6.6 \pm 1.4 \%$ en el SL, habiéndose producido en algunas barras pérdidas prácticamente totales del recubrimiento (alrededor de $230 \mu\text{m}$), pero no corrosión en el acero base.

Entre los trabajos que pueden encontrarse en la literatura y que revelen de forma conjunta tanto contenidos de cloruros en el hormigón al nivel de las armaduras galvanizadas como el

estado de corrosión del revestimiento galvanizado [162,239], pueden encontrarse resultados muy variados.

González et al. realizaron un estudio [239] sobre la corrosión de armaduras galvanizadas en caliente pero con 4 estructuras de recubrimiento diferentes y embebidas en probetas de mortero. En el mencionado estudio puede observarse que, para un contenido de CaCl_2 del 2% añadido desde el amasado y tras un periodo de exposición de 400 días, el acero base se ve dañado en dos de los tipos de armadura galvanizada ensayados, concretamente el acero galvanizado recocido y el que se consiguió mediante baño de Zn con un porcentaje de aluminio añadido. Además, puede también apreciarse en este estudio que la corrosión del acero al carbono sucedió en las armaduras con mayor espesor inicial de recubrimiento (alrededor de 150 μm), reflejando este resultado la importancia de la estructura del recubrimiento y no sólo de su espesor.

Más recientemente, Bellezze et al. también realizaron un estudio de corrosión de armaduras galvanizadas que provenían de tres baños diferentes [162]. Después del sometimiento de las probetas a ciclos de humectación-secado en una disolución de cloruros durante unos 5 meses, revelaron que, para contenidos de cloruros incluso superiores al 4%, se produjeron unas pérdidas del recubrimiento galvanizado de hasta 190 micras aproximadamente pero no se llegó a la corrosión del acero base.

En un estudio llevado a cabo por Yeomans sobre la corrosión de armaduras galvanizadas en morteros durante una exposición de 158 días a ciclos de humectación-secado, consistentes en 4 días de contacto con soluciones de cloruros al 3.5 y 5% y 3 días de secado a 70°C en estufa [240], se detectaron zonas en las que, a pesar de que el recubrimiento galvanizado (con un espesor inicial de 95 micras) había desaparecido prácticamente, aún quedaban las capas zeta y delta y por tanto la corrosión del acero base no se había producido. En este caso, el valor de cloruros encontrado al nivel de las armaduras fue de 0.3% sobre el peso de cemento.

Como puede observarse del estudio llevado a cabo en la presente tesis doctoral y de los encontrados en la literatura, resulta difícil establecer el valor de contenido de cloruros que produce corrosión en el acero que subyace a un revestimiento galvanizado. Mientras unos autores revelan picaduras en el acero bajo el revestimiento galvanizado para un 2% de cloruros sobre el peso de cemento, otros aseguran no haber encontrado corrosión del acero al carbono para valores superiores al 4% o, incluso mayores, como los resultados encontrados en la presente tesis doctoral (hasta del 11% sobre el peso de cemento).

Estas variaciones de contenido de cloruros, que se deben a factores como las diferencias en los revestimientos galvanizados (tanto en su estructura como en su espesor) o el tipo y tiempo de exposición, conducen a la adopción de valores conservadores del contenido crítico de cloruros del acero galvanizado en el diseño, del lado de la seguridad, de la vida útil de una estructura de hormigón armado.

En cualquier caso, los resultados de contenido de cloruros y del estado de daño del recubrimiento galvanizado obtenidos en la presente tesis doctoral ponen de manifiesto que cuando se emplean armaduras galvanizadas se necesitan cantidades de cloruros mucho mayores que las que causan corrosión en el acero al carbono sin revestir (incluso con

cementos con reemplazos de hasta un 36% de adiciones minerales). Parece bastante claro, entonces, por tanto, el beneficio de emplear armaduras galvanizadas en las estructuras de hormigón armado.

4.4.3. Análisis de la interacción armadura galvanizada/hormigón para cantidades crecientes de cloruros adicionados

En este apartado se exponen, en primer lugar, los resultados de la respuesta electroquímica de las armaduras galvanizadas frente a contenidos de cloruros crecientes en la interfase, finalizando con un análisis sobre el contenido de estos iones que es capaz de producir corrosión activa en el recubrimiento galvanizado. Para finalizar, se analiza el grado de ataque del revestimiento galvanizado en función del contenido de cloruros adicionado en el hormigón.

Medidas de E_{corr} y de i_{corr}

En todas las probetas, independientemente del tipo de cemento con que fueron fabricadas y la cantidad de cloruros adicionada en el amasado, se monitorizó tanto la E_{corr} como la i_{corr} durante el periodo de exposición correspondiente (6, 12, 18 y 24 meses).

En la Figura 75 y Figura 76 se muestra la evolución de E_{corr} y de i_{corr} respectivamente como promedio de las medidas realizadas en todas las probetas para una misma condición (tipo de cemento y de cantidad de cloruros adicionada). A continuación, se discuten los resultados.

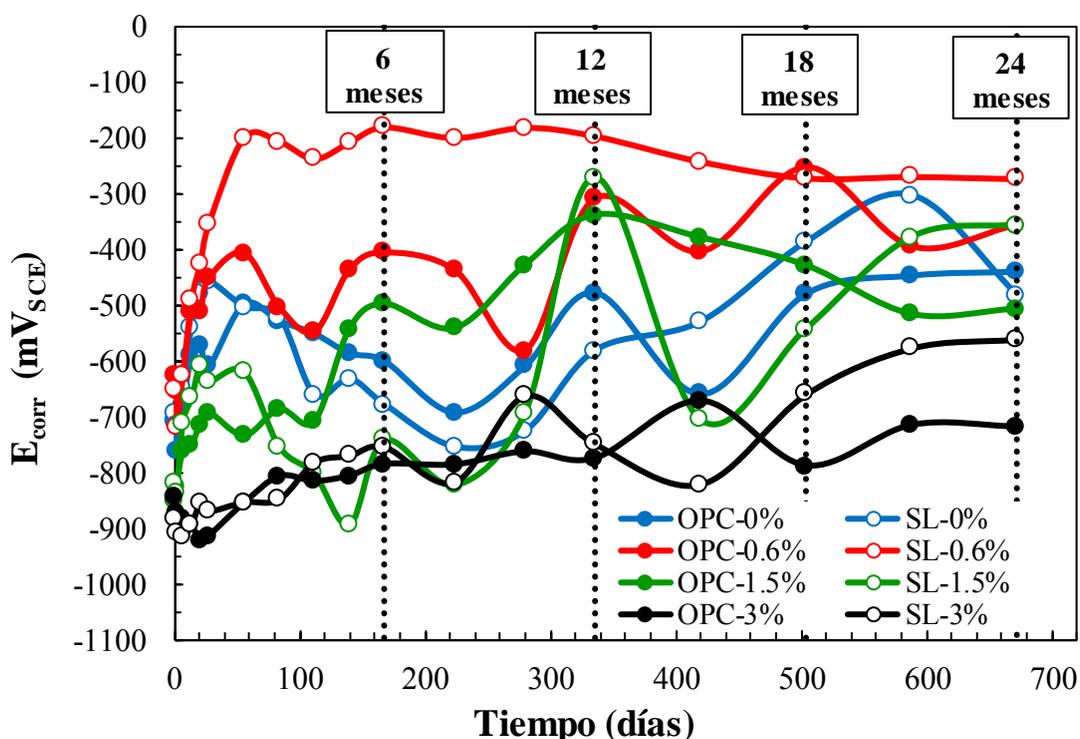


Figura 75. Evolución del E_{corr} con el tiempo de exposición a los hormigones OPC y SL contaminados con diferentes cantidades de cloruros

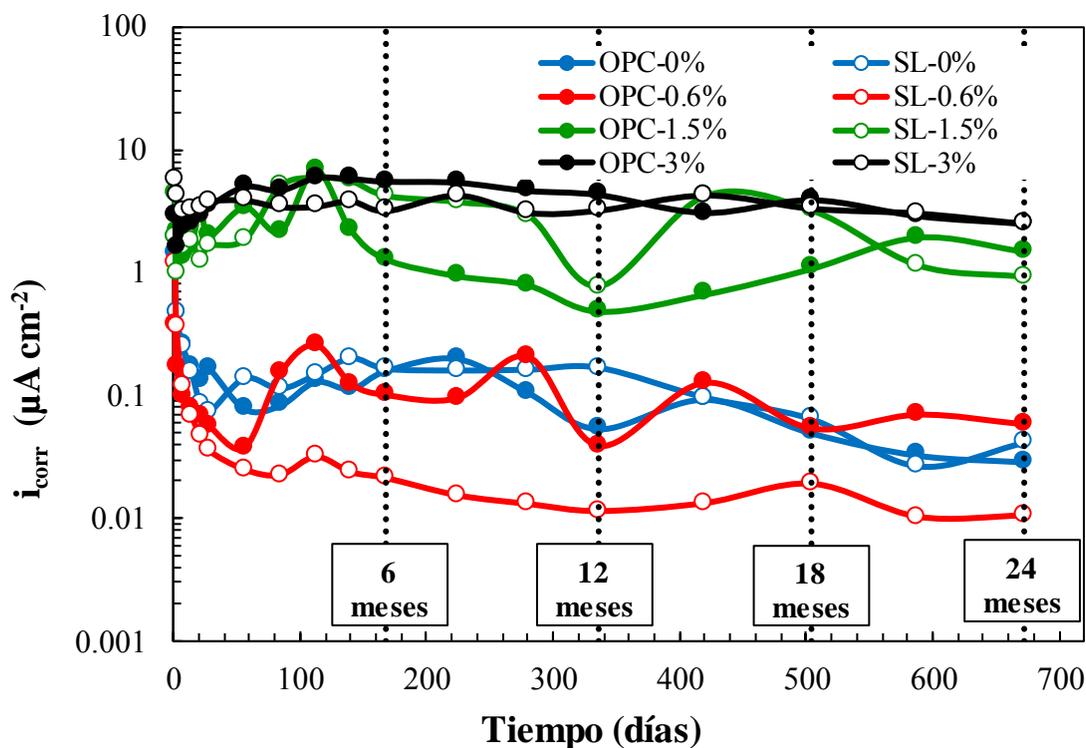


Figura 76. Evolución del E_{corr} con el tiempo de exposición a los hormigones OPC y SL contaminados con diferentes cantidades de cloruros

Como puede verse en la Figura 75, las medidas de E_{corr} en el acero galvanizado presentan un amplio margen de variación, mostrando valores prácticamente entre -1000 y -200 mV vs SCE.

Además, de la observación conjunta de E_{corr} e i_{corr} , puede deducirse que valores de E_{corr} más positivos de -600 mV vs SCE aproximadamente (ver Figura 75), tienen aparejada una corrosión de escasa actividad, es decir, valores de i_{corr} que apenas sobrepasan $0.2 \mu A/cm^2$, tal y como puede apreciarse en la Figura 76. Éste es el caso de todas las probetas, independientemente del tipo de hormigón, que fueron fabricadas sin cloruros en el amasado y de aquellas a las que se incorporó un contenido del 0.6% de estos iones sobre el peso de cemento.

Cuando el contenido de cloruros que incorpora la matriz de hormigón es de 1.5% spc, se aprecia claramente un salto en la i_{corr} (ver Figura 76), adoptándose valores propios de una corrosión activa del recubrimiento galvanizado. Este resultado estaría indicando que contenidos de cloruros entre 0.6% y 1.5% pueden provocar velocidades de corrosión del recubrimiento galvanizado nada despreciables.

Este hecho se confirma además con el contenido de cloruros del 3% spc, que también provoca una densidad de corriente de corrosión en las armaduras propia de corrosión activa. No obstante, es de destacar que, para el contenido de cloruros del 3% spc, el incremento en la actividad de corrosión es poco significativo o incluso despreciable respecto el caso de

1.5% de cloruros sobre el peso de cemento (ver Figura 76), a pesar de que el contenido de estos iones al nivel de la armadura es el doble.

Con objeto de clarificar más el contenido de cloruros que podría estar provocando la corrosión del recubrimiento galvanizado, podría ser interesante estudiar de forma cuantitativa cuál es el incremento que se produce en la corriente de corrosión de las armaduras galvanizadas a consecuencia de contenidos de cloruros crecientes.

Para ello, en primer lugar, es necesario determinar si existe una densidad de corriente de corrosión estable en las armaduras embebidas en cada uno de los hormigones confeccionados y, a partir de ella, establecer el incremento en relación a las cantidades de cloruros adicionadas.

Tal y como se observa en la Figura 76, a partir de los primeros 50 días desde el amasado, las densidades de corriente de corrosión parecen estabilizarse. Es por este motivo por el que puede tomarse una $i_{\text{corr,med}}$ característica para las armaduras galvanizadas y que se encuentran embebidas en un hormigón con un contenido de cloruros determinado, y que se calcula como el promedio de todos los valores de i_{corr} que se midieron en las probetas de una misma condición a partir de los 50 primeros días.

A partir de la $i_{\text{corr,med}}$, y para cada hormigón, puede calcularse el incremento de $i_{\text{corr,med}}$, denominado $\Delta i_{\text{corr,med}}$, que se produce como consecuencia de una cantidad de cloruros creciente en la interfase de las armaduras galvanizadas. Este parámetro ($\Delta i_{\text{corr,med}}$) se calcula, entonces, como la diferencia porcentual entre la $i_{\text{corr,med}}$ que manifiestan las armaduras para un determinado contenido de cloruros y el contenido inmediatamente superior, en un mismo hormigón. Es decir, en el presente caso, este parámetro está calculado como la diferencia porcentual de la i_{corr} de las armaduras galvanizadas para los contenidos de 0 y 0.6%, de 0.6 y 1.5% y de 1.5 y 3%. La Tabla 25 muestra los resultados obtenidos, y que se comentan a continuación.

Tabla 25. Valores de densidad de corriente de corrosión, y de su incremento, de las armaduras galvanizadas para contenidos de cloruros crecientes en el hormigón OPC y SL

Hormigón	Contenido de cloruros añadido en el amasado (% spc)	$i_{\text{corr,med}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$\Delta i_{\text{corr,med}}$ (%) [*]
OPC	0	0.09±0.05	-
	0.6	0.11±0.06	15
	1.5	1.93±1.26	1678
	3	4.43±1.70	130
SL	0	0.12±0.06	-
	0.6	0.018±0.004	-85
	1.5	3.29±1.21	18336
	3	3.43±0.93	4

*Los valores de incremento de corriente han sido calculados a partir de los valores de corriente media de dos contenidos de cloruros consecutivos para un mismo hormigón

La Tabla 25 muestra resultados similares de $\Delta i_{\text{corr,med}}$ para ambos hormigones, luego a continuación se analiza el efecto del incremento de cloruros de forma conjunta para los dos hormigones empleados, matizando las leves diferencias encontradas.

El incremento del contenido de cloruros al 0.6% sobre el peso de cemento provoca un $\Delta i_{\text{corr,med}}$ de las armaduras galvanizadas embebidas en el hormigón OPC de un 15% (ver Tabla 25), es decir, que las armaduras galvanizadas embebidas en un hormigón OPC contaminado con un 0.6% de cloruros sobre el peso de cemento desarrollan velocidades de corrosión muy parecidas a un hormigón libre de cloruros, y por tanto, el recubrimiento estaría tolerando cantidad de cloruros sin disolverse de forma activa. En el caso del hormigón SL, el parámetro en estudio adopta incluso valores negativos, hecho que evidencia que un contenido de cloruros del 0.6% sobre el peso de cemento no provoca aún una corrosión activa en el recubrimiento galvanizado en este tipo de hormigón.

El incremento de cloruros de 0.6 a 1.5% en el hormigón OPC revela un valor de $\Delta i_{\text{corr,med}}$ de dos órdenes de magnitud superior al que se apreció con el incremento de 0 a 0.6% (es decir, 1679% frente 15%, como se aprecia en la Tabla 25). Este resultado indica claramente que un contenido del 1.5% de cloruros en la interfase entre las armaduras galvanizadas y el hormigón OPC provoca una corrosión activa del recubrimiento. Igual sucede cuando se emplea el hormigón con adiciones, aunque en este caso el incremento de este parámetro es incluso mayor (Tabla 25), lo que indica claramente que las armaduras galvanizadas sufren procesos de corrosión muy activa en el hormigón SL con un contenido de cloruros de 0.6% sobre el peso de cemento.

Cuando el contenido de cloruros se eleva al 3% desde el 1.5%, vuelve a producirse alguna diferencia dependiente del hormigón empleado. Mientras que cuando se emplea hormigón OPC, este incremento de cloruros produce una corrosión algo más activa en las armaduras que con el contenido de 1.5% (130%), en el caso del hormigón con adiciones el recubrimiento se sigue disolviendo a la velocidad que lo hacía para el contenido de 1.5%, porque este contenido ya producía una corrosión suficientemente activa de las armaduras.

En resumen, como puede deducirse de la Tabla 25 y de lo que se observó en la Figura 76, es claro que contenidos de cloruros en la interfase entre 0.6 y 1.5% sobre el peso de cemento conducen a cinéticas activas de disolución del recubrimiento galvanizado, independientemente del cemento empleado; sin embargo, no se produce un incremento proporcional de la actividad de corrosión al aumentar el contenido en cloruros como, en principio, cabría esperar y como ocurre cuando se emplea acero al carbono [241].

Pérdida de recubrimiento galvanizado en función del contenido de cloruros en la interfase armadura galvanizada-hormigón

Al igual que se hizo para los ensayos de corrosión inducida por penetración de cloruros, se calculó la pérdida de recubrimiento galvanizado a partir de las medidas electroquímicas y se midió el espesor residual mediante microscopía. Los resultados se analizan a continuación.

En primer lugar, se analizan los resultados del espesor residual de recubrimiento galvanizado calculado a partir de los resultados de i_{corr} y mediante la aplicación de la ley de Faraday. La

Figura 77 muestra la pérdida de espesor del recubrimiento galvanizado de las armaduras durante la penetración de cloruros y en la Figura 78 se ha representado el espesor residual.

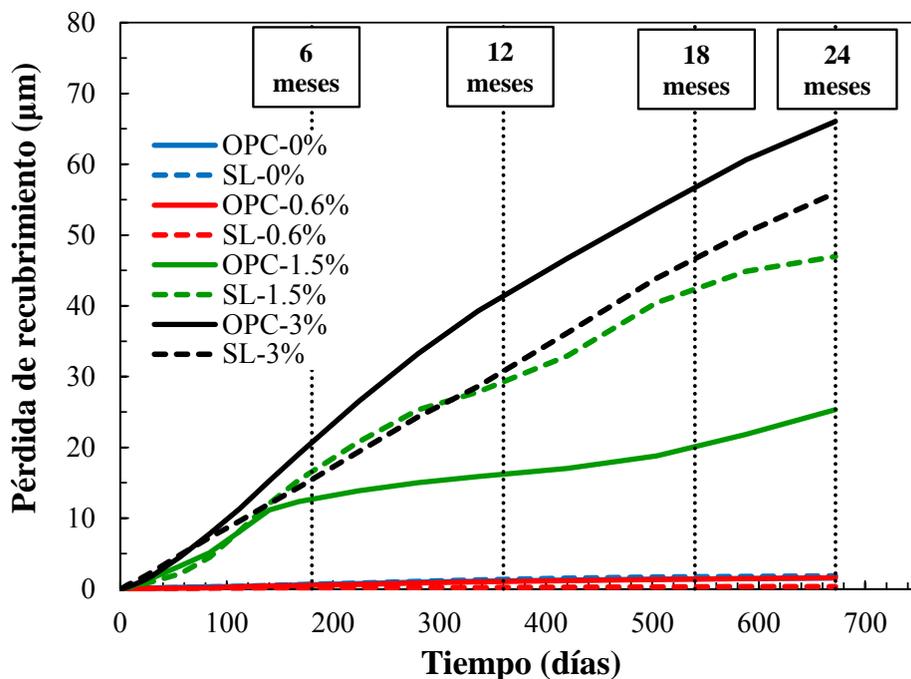


Figura 77. Evolución de la pérdida del espesor de recubrimiento galvanizado con el tiempo de exposición a los hormigones OPC y SL contaminados con cantidades crecientes de cloruros

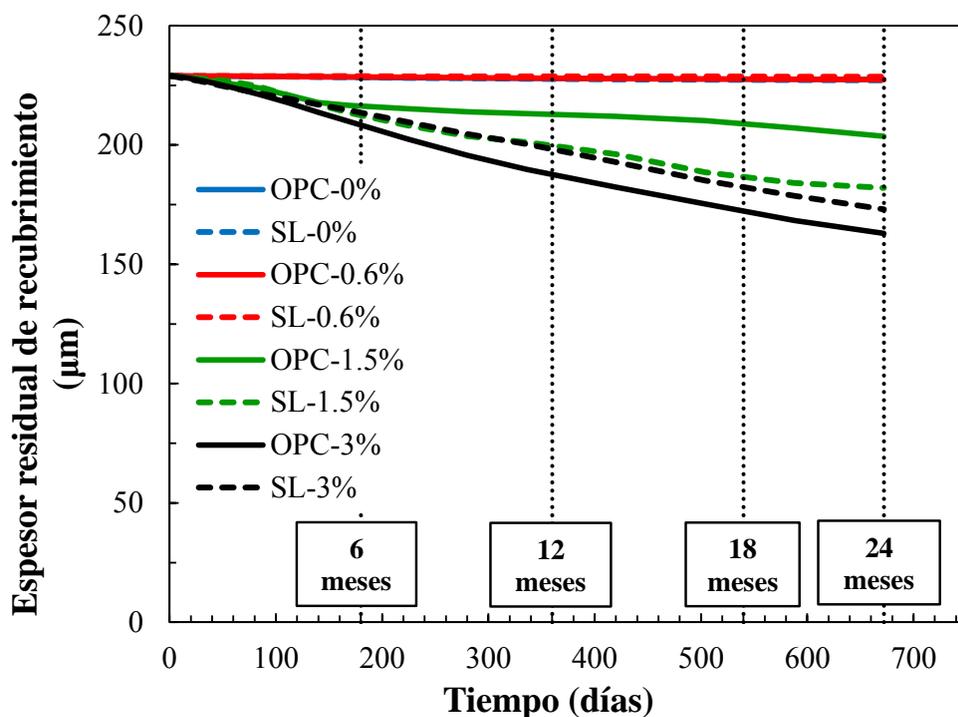


Figura 78. Evolución del espesor de recubrimiento galvanizado con el tiempo de exposición a los hormigones OPC y SL contaminados con cantidades crecientes de cloruros

Las armaduras galvanizadas que se embebieron en los hormigones sin cloruros y en aquellos amasados con un contenido de 0.6% apenas sufrieron pérdidas de recubrimiento, tal y como puede observarse en la Figura 77, y de acuerdo a los valores de i_{corr} que manifestaron. En consecuencia, el espesor residual de estas armaduras se mantiene prácticamente en su valor inicial, es decir, alrededor de 229 micras, como se observa en la Figura 78. Además, como puede observarse en las mencionadas figuras (Figura 77 y Figura 78), para estos contenidos de cloruros (0 y 0.6%) no existen diferencias según el tipo de hormigón empleado.

No ocurre así para los mayores contenidos de cloruros adicionados ensayados (1.5 y 3%), puesto que estos casos sí que se aprecian diferencias atendiendo al tipo de hormigón empleado. No obstante, mientras que, para el contenido de 1.5% de cloruros, las mayores pérdidas de recubrimiento se produjeron en las armaduras embebidas en el hormigón SL (ver Figura 77), con el contenido de 3% prácticamente ocurrió lo contrario, aunque con resultados no tan diferenciados. El hecho de que con este contenido de cloruros (3%), el resultado de pérdida de espesor sea tan parecido independientemente del hormigón podría estar relacionado con el hecho de que este contenido de cloruros en contacto con las armaduras desde el momento de la fabricación de las probetas puede ser tan elevado que ha impedido la formación de la capa pasiva de HZnCa sobre las armaduras galvanizadas y, de ahí, que las armaduras se vieran igual de expuestas a esta cantidad de cloruros, independientemente del hormigón empleado.

Analizados los resultados sobre el espesor residual medio obtenido a partir de las medidas electroquímicas, que permiten tener una idea del grado de ataque que pueden haber sufrido las armaduras galvanizadas en función del tipo de cemento empleado y la cantidad de cloruros adicionados, procede ahora describir el tipo de daño observado en el recubrimiento galvanizado mediante las técnicas de microscopía, debido al carácter localizado del ataque que provocan estos iones sobre las armaduras.

Tipo de ataque producido en el recubrimiento galvanizado a consecuencia de contenidos de cloruros crecientes en la interfase

A la finalización de cada periodo de exposición establecido (6, 12, 18 y 24 meses), las armaduras galvanizadas se extrajeron de los cubos de hormigón (OPC y SL) y se evaluó tanto el estado de corrosión de su superficie como el espesor residual del recubrimiento galvanizado.

En primer lugar, se analiza el estado de corrosión de la superficie de las armaduras. Para ello, se muestra una fotografía, por hormigón y contenido de cloruros añadido en el amasado, que fue tomada en la zona donde se observó un mayor daño por corrosión, y para las edades de exposición de 6 y de 24 meses (ver Figura 79-Figura 82) con objeto de que pueda apreciarse la evolución del daño.

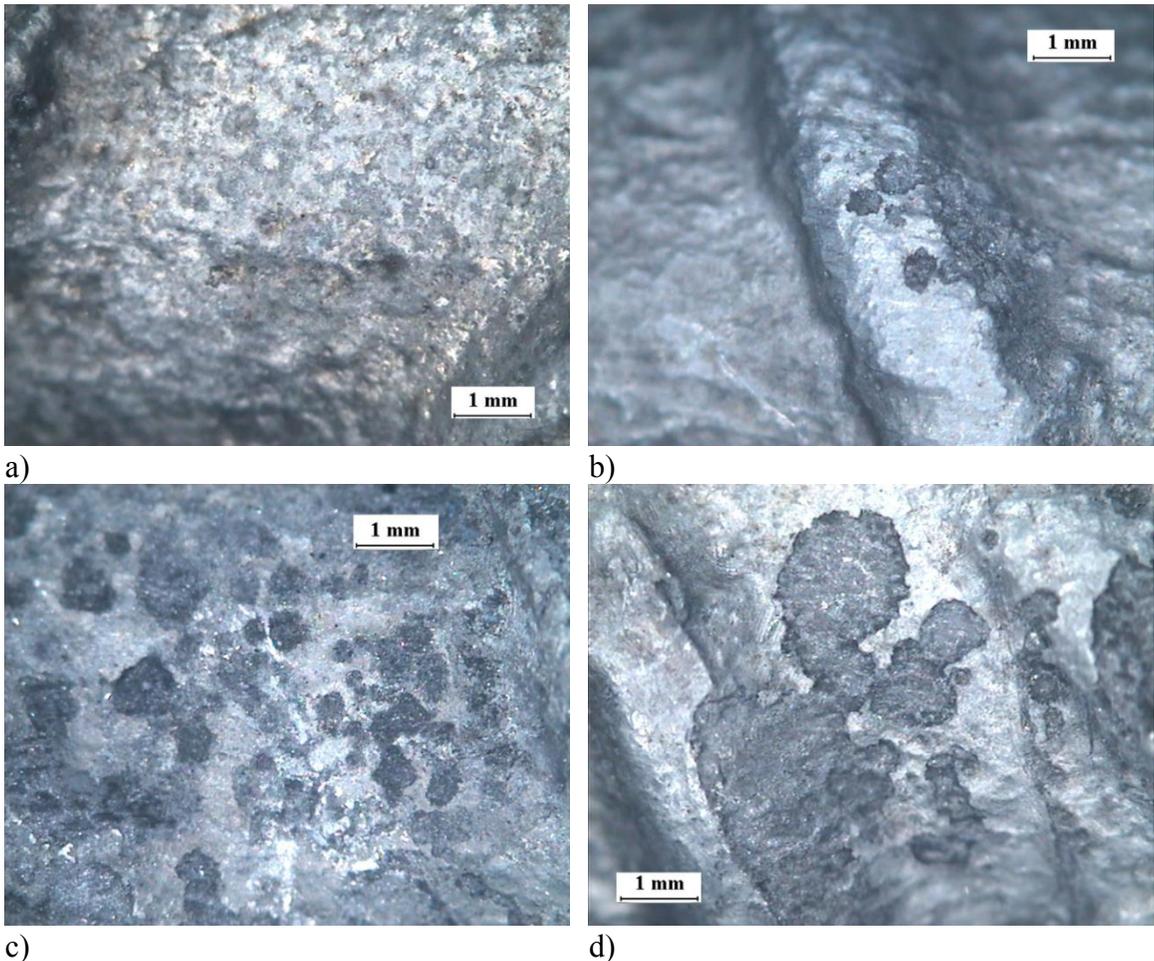


Figura 79. Estado de corrosión de la superficie de las armaduras galvanizadas tras 6 meses de exposición al hormigón OPC con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%

La primera apreciación que puede realizarse de las Figura 79-Figura 82 es que se observa un claro incremento del daño por corrosión en la superficie de las armaduras a medida que los contenidos de cloruros en la interfase son mayores. Mientras que las armaduras que se extrajeron de los hormigones libres de cloruros conservaron el recubrimiento galvanizado prácticamente intacto y sólo sufrieron ataques superficiales (ver Figura 79.a, Figura 80.a, Figura 81.a y Figura 82.a), aquellas que estuvieron en contacto con los hormigones contaminados con cloruros presentaron pérdidas del recubrimiento y picaduras apreciables a simple vista.

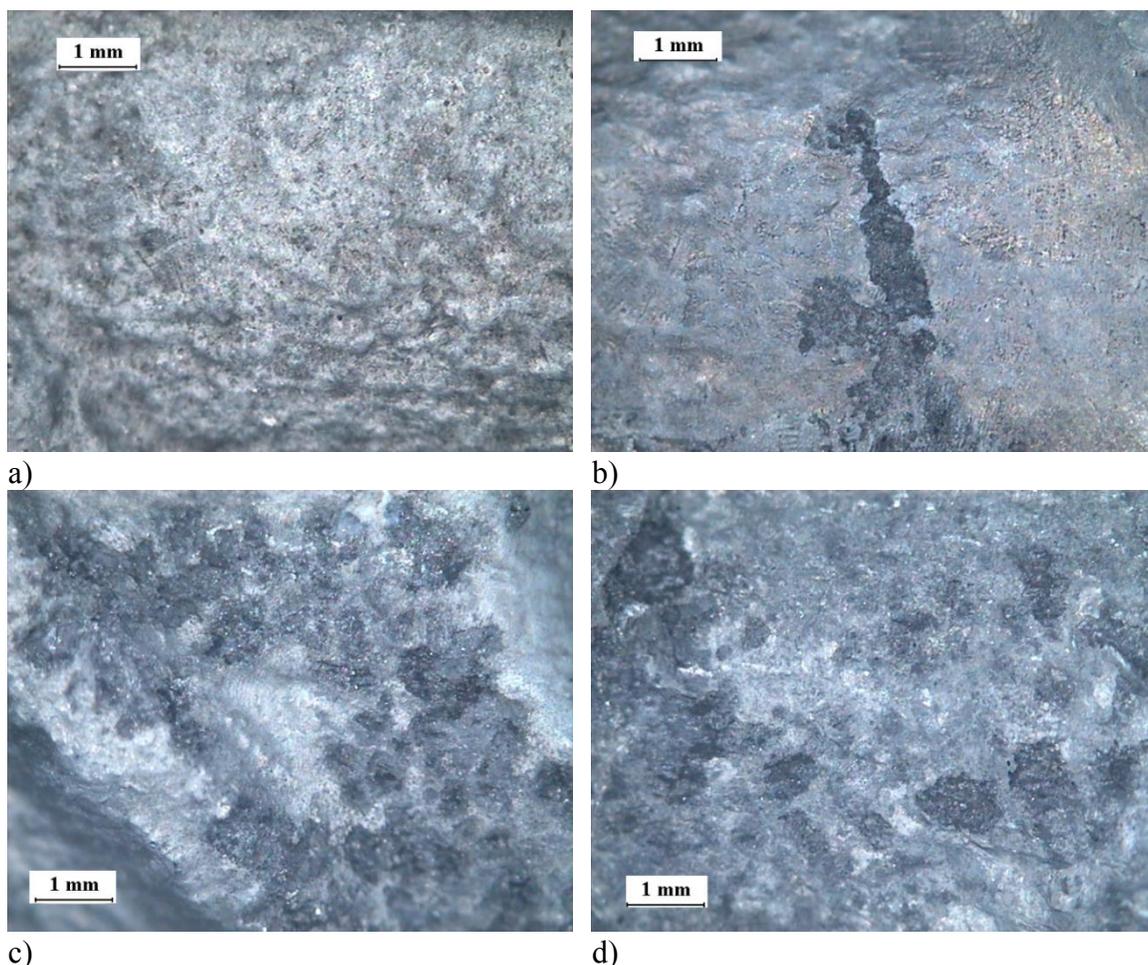


Figura 80. Estado de corrosión de la superficie de las armaduras galvanizadas tras 6 meses de exposición al hormigón SL con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%

No obstante, debe decirse que parece más sencillo apreciar el nivel de daño en la superficie de las armaduras cuando la exposición fue de 6 meses (ver Figura 79) que para la exposición de 2 años (ver Figura 82). En las armaduras extraídas tras 6 meses de exposición se aprecian perfectamente las picaduras y las pérdidas de recubrimiento, independientemente del hormigón empleado, OPC y SL (ver Figura 79 y Figura 80 respectivamente). En el caso de la exposición de 24 meses, no sólo varía el estado de corrosión de la superficie de las armaduras a medida que aumenta el contenido de cloruros, sino que también se aprecian productos de corrosión, seguramente fruto de la combinación de los productos de corrosión del Zn y los cloruros. Esto sucede para las armaduras en contacto con los hormigones con contenidos de cloruros de 1.5 y 3%, que por ser tan elevadas y permanecer durante tanto tiempo en contacto con el recubrimiento de zinc, generan este tipo de productos sobre las armaduras, difíciles de quitar incluso después de su limpieza.

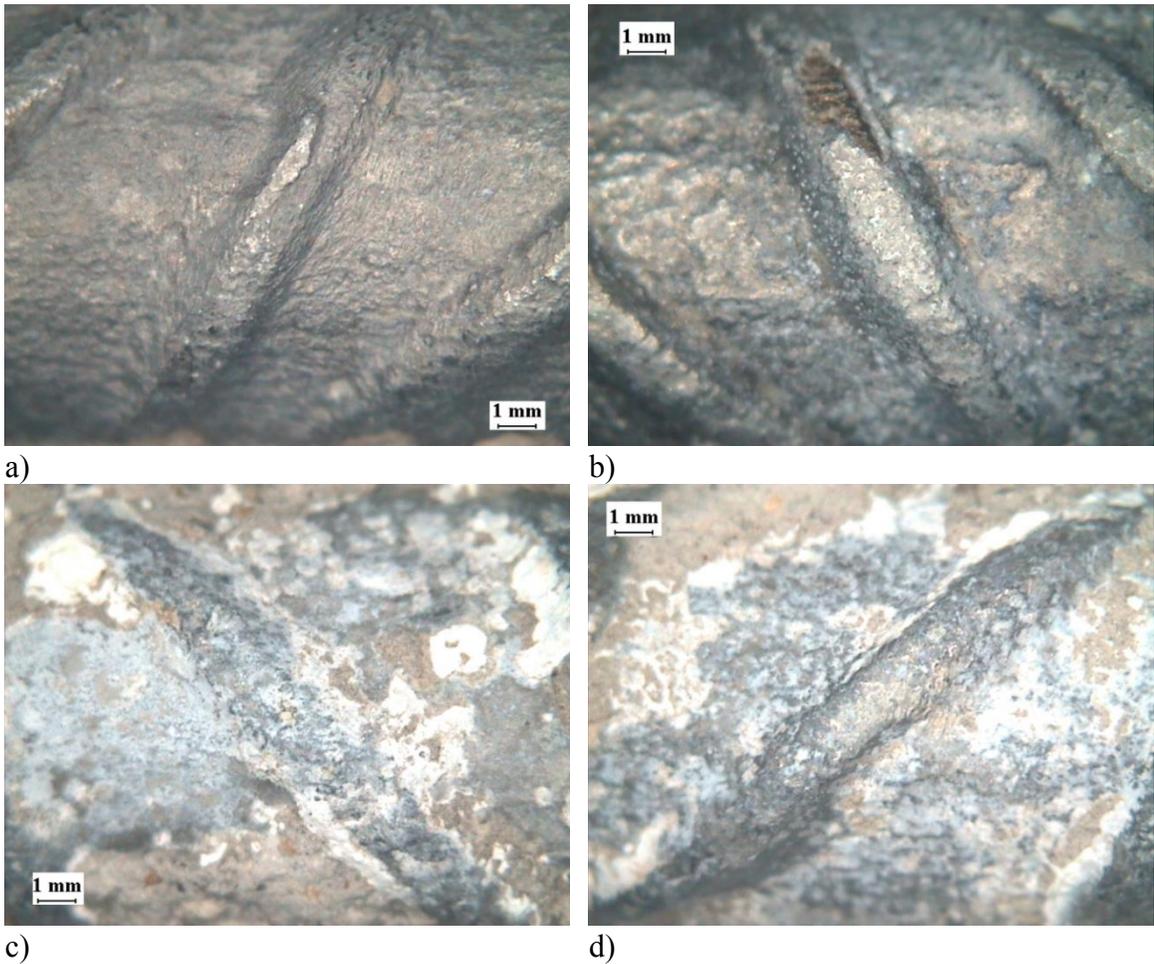


Figura 81. Estado de corrosión de la superficie de las armaduras galvanizadas tras 24 meses de exposición al hormigón OPC con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%

Por último, puede destacarse que las armaduras galvanizadas presentaron un nivel de corrosión en la superficie muy parecido independientemente del cemento empleado para la fabricación del hormigón (ver Figura 79 y Figura 80 para las armaduras expuestas durante 6 meses al hormigón OPC y SL respectivamente y ver Figura 81 y Figura 82 para el caso de 24 meses de exposición).

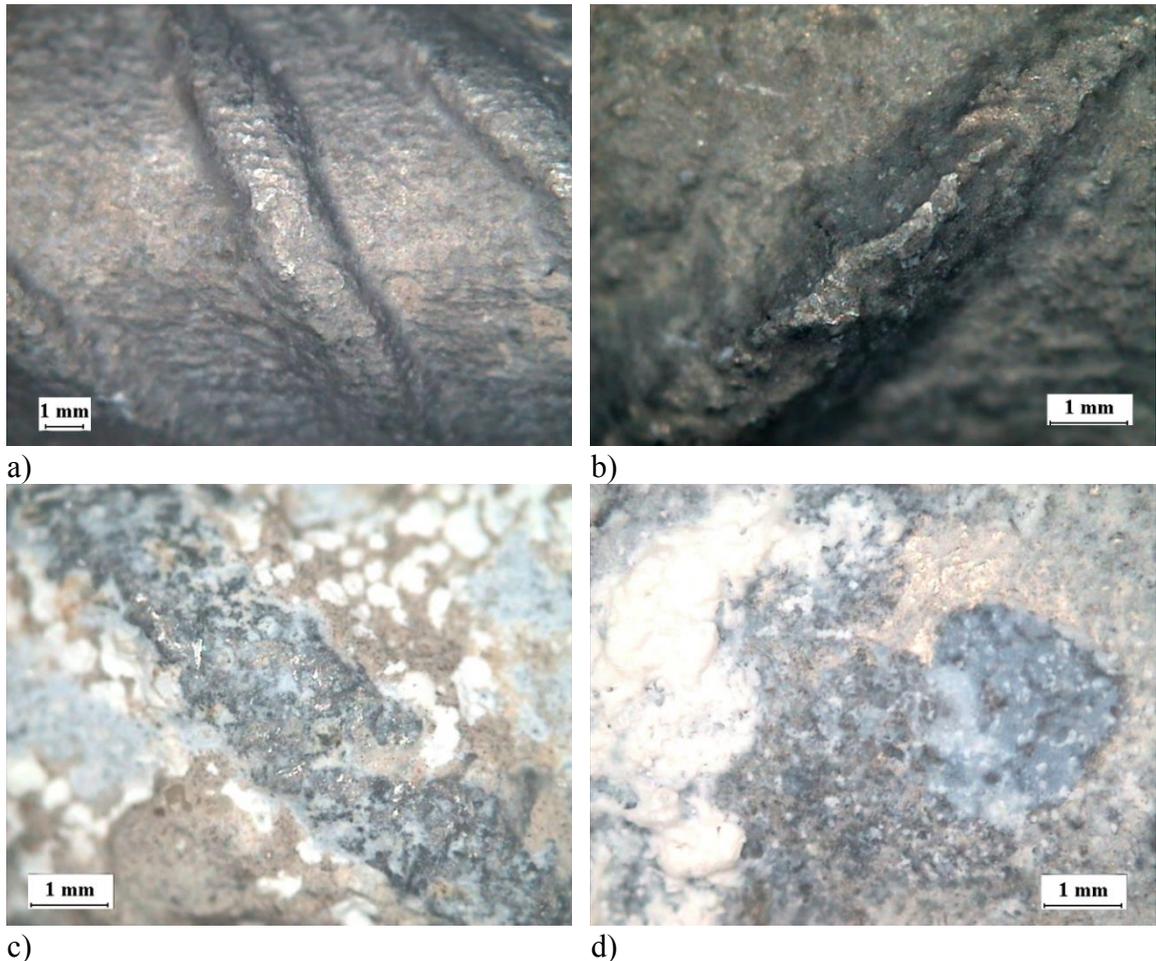


Figura 82. Estado de corrosión de la superficie de las armaduras galvanizadas tras 24 meses de exposición al hormigón SL con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%

Después del análisis del estado de corrosión de la superficie de las armaduras galvanizadas, se procedió a observar con el microscopio metalográfico el espesor residual de recubrimiento en las dos secciones más dañadas de cada armadura ensayada. Al igual que se ha hecho anteriormente con el estado superficial de las armaduras, a continuación se muestra una microfotografía, por hormigón y contenido de cloruros añadido en el amasado, que fue tomada en una de las secciones transversales de la armadura donde se observó un mayor daño por corrosión, y para las edades de exposición de 6 (ver Figura 83 y Figura 84) y de 24 meses (ver Figura 85 y Figura 86) con objeto de que pueda apreciarse la evolución del recubrimiento.

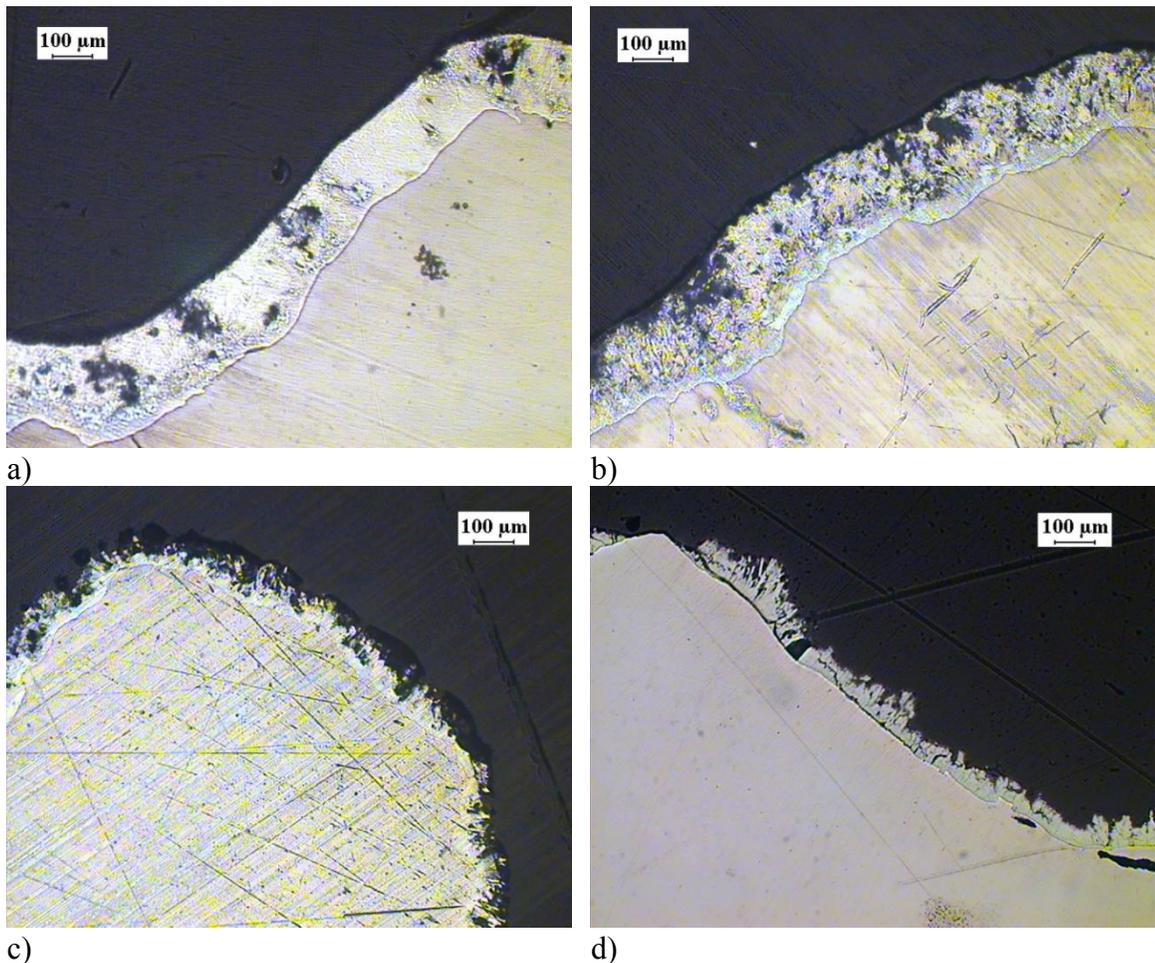


Figura 83. Espesor de recubrimiento galvanizado tras 6 meses de exposición al hormigón OPC con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%

Como anticipaba el análisis del estado superficial de las armaduras, para los mayores contenidos de cloruros, se observaron los menores valores de recubrimiento residual, independientemente del tiempo de exposición. Si se observa por ejemplo el caso de las armaduras expuestas al hormigón OPC durante 6 meses, puede verse que mientras el recubrimiento permaneció apenas intacto para el hormigón libre de cloruros (Figura 83.a), cuando el contenido de cloruros fue del 3%, había zonas donde prácticamente quedaba al descubierto el acero al carbono (Figura 83.d). Para el hormigón SL y el mismo tiempo de exposición (Figura 84), el recubrimiento galvanizado de las armaduras se vio prácticamente igual de afectado que cuando se empleó el hormigón sin adiciones (Figura 83).

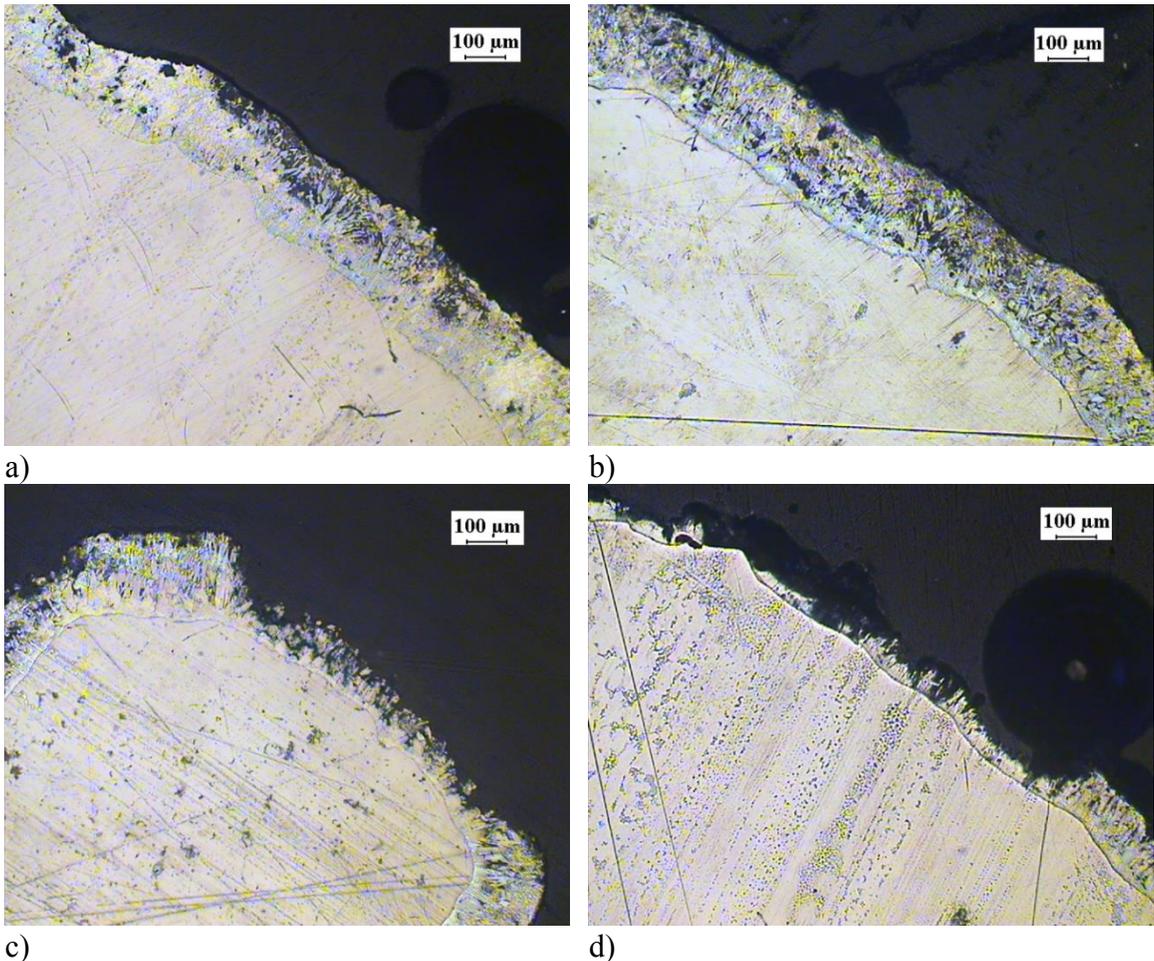
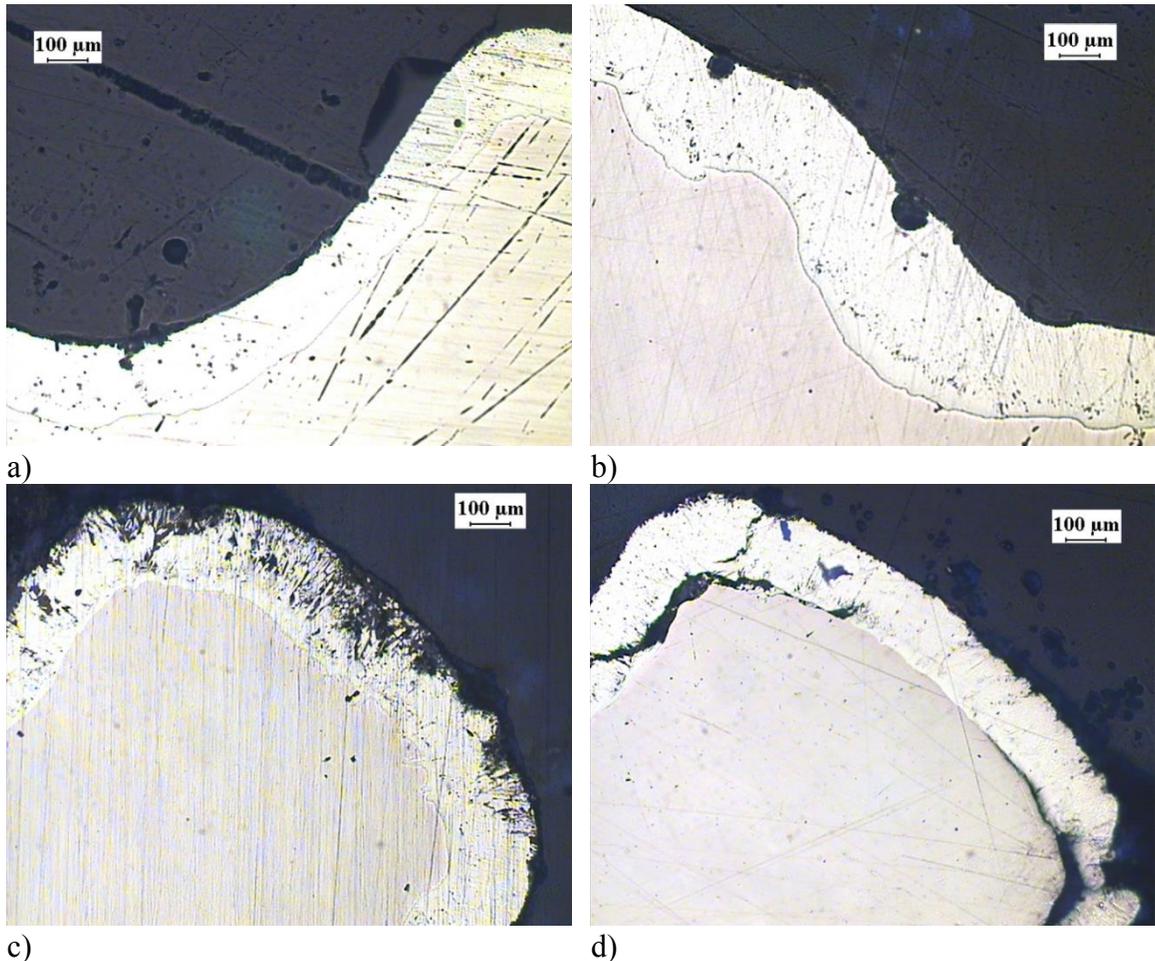


Figura 84. Espesor de recubrimiento galvanizado tras 6 meses de exposición al hormigón SL con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%

De los resultados obtenidos en las probetas que se mantuvieron durante 24 meses bajo exposición, puede destacarse el buen comportamiento del acero galvanizado a largo plazo (2 años) cuando es embebido en un hormigón libre de cloruros e incluso cuando el hormigón contiene hasta 0.6% spc de estos iones, puesto que las armaduras mantienen prácticamente en su totalidad el recubrimiento galvanizado, independientemente del hormigón empleado (ver Figura 85 y Figura 86 para hormigón OPC y SL respectivamente).



a) b) c) d)
 Figura 85. Espesor de recubrimiento galvanizado tras 24 meses de exposición al hormigón OPC con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%

Tal y como se explicó en la parte experimental, el espesor residual se midió en todas las fotografías. La Figura 87 muestra la evolución del recubrimiento residual con el tiempo de exposición a los hormigones OPC y SL contaminados con cloruros y a aquellos libres de estos iones a través de los valores medios de las medidas realizadas por condición.

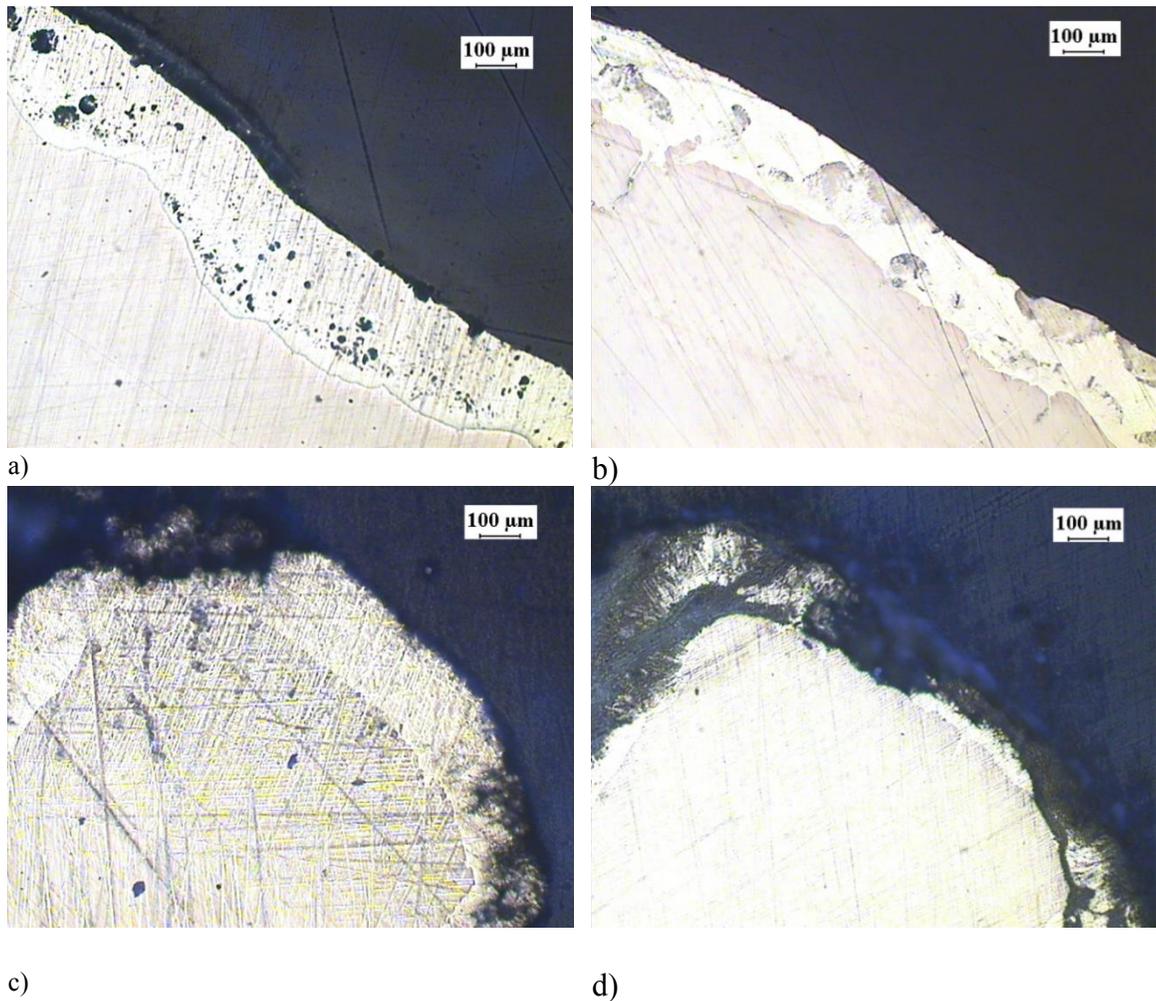
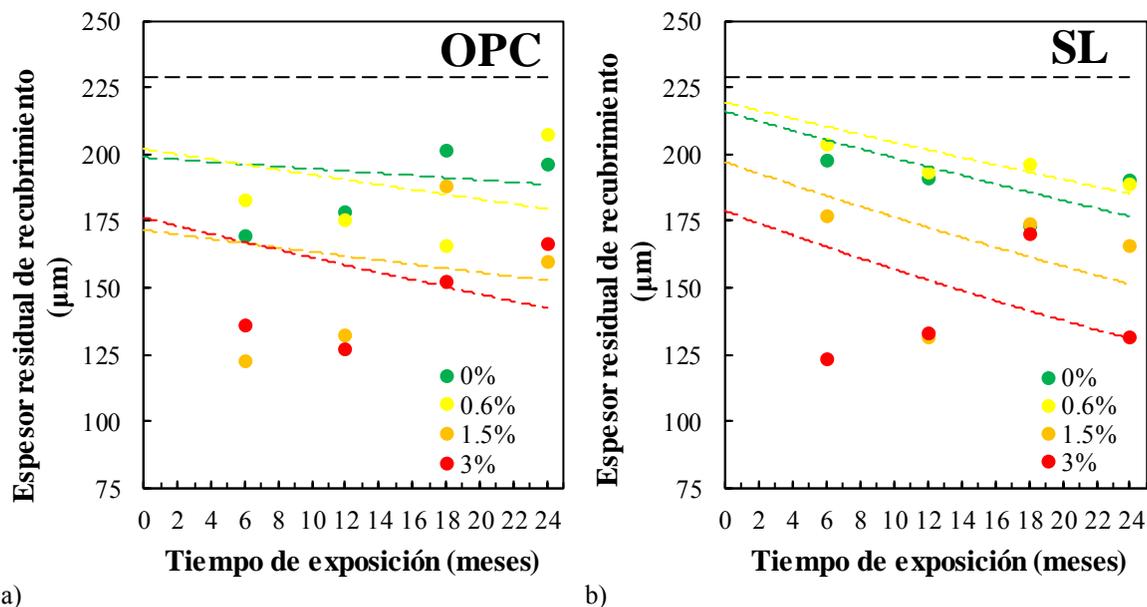


Figura 86. Espesor de recubrimiento galvanizado tras 24 meses de exposición al hormigón SL con y sin cloruros: a) 0%, b) 0.6%, c) 1.5%, d) 3%

Tal y como puede apreciarse en la Figura 87, a pesar de las fluctuaciones en la evolución del espesor residual de recubrimiento galvanizado con el tiempo de exposición, la tendencia observada es decreciente, independientemente del tipo de hormigón. Además, el decrecimiento de la capa galvanizada parece ralentizarse en el tiempo, lo que podría ser debido a la acumulación de productos de corrosión sobre la armadura y que podría explicar los elevados contenidos de cloruros que son necesarios para destruir por completo el recubrimiento e iniciar la corrosión del acero base.

Además, en la Figura 87 también puede observarse lo que ya anticipaba la evaluación del estado de corrosión de la superficie de las armaduras y el análisis de las fotografías del recubrimiento residual. Independientemente del tipo de cemento empleado en la fabricación del hormigón, las armaduras que estuvieron en contacto tanto con el hormigón libre de cloruros como con el contaminado con un contenido de estos iones del 0.6% spc, presentaron espesores residuales de recubrimiento mayores que los que se observaron en las armaduras que estuvieron embebidas en los hormigones que fueron fabricados con los contenidos de cloruros de 1.5 y 3% spc.



a) b)
 Figura 87. Evolución del espesor de recubrimiento galvanizado con el tiempo de exposición al hormigón libre y contaminado con cloruros: a) hormigón OPC, b) hormigón SL

Por último, la Figura 87 también muestra algo ya anticipado, y es que el daño en el recubrimiento galvanizado a consecuencia de los cloruros, e incluso debido al contacto simplemente con el hormigón libre de estos iones, es bastante similar tanto para las armaduras que fueron embebidas en el hormigón OPC (ver Figura 87.a) como para aquellas extraídas del SL (ver Figura 87.b).

4.5. ANÁLISIS DE LA CAPACIDAD DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN POR CLORUROS DE LAS ARMADURAS DE ACERO INOXIDABLE

En este apartado se muestra, en primer lugar, la pasivación de las armaduras de acero inoxidable cuando éstas se embeben tanto en el hormigón OPC como en el SL. Seguidamente, se analiza la capacidad de protección frente a la corrosión por cloruros de estas armaduras para el caso en que estos iones penetran a través del hormigón. Para ello, se presenta la interacción electroquímica de las armaduras embebidas en hormigón expuesto a la entrada de cloruros hasta la detección del inicio de corrosión. Posteriormente, se evalúa el estado de inicio de corrosión a través de la observación de las armaduras y, para finalizar, se relaciona la cantidad de cloruros encontrada al nivel de las armaduras en el momento del inicio de corrosión con el tipo de cemento y el tipo de acero inoxidable.

4.5.1. Influencia del tipo de acero inoxidable en la pasivación de las armaduras en el hormigón

En este apartado se estudia el comportamiento electroquímico de los aceros inoxidables dúplex 1.4462, 1.4362 y 1.4482 durante su pasivación en los hormigones OPC y SL, periodo que se ha considerado se prolonga desde la fabricación de las probetas hasta sus 50 primeros días de edad manteniéndolas en una cámara húmeda a 95 ± 5 % y una temperatura de 20 ± 2 °C.

La Figura 88 muestra la evolución del E_{corr} e i_{corr} de las 6 configuraciones de hormigón armado estudiadas (combinación de los tres tipos de acero inoxidable y dos tipos hormigón empleados) durante el periodo de curado. Cada curva es la media de 2 probetas.

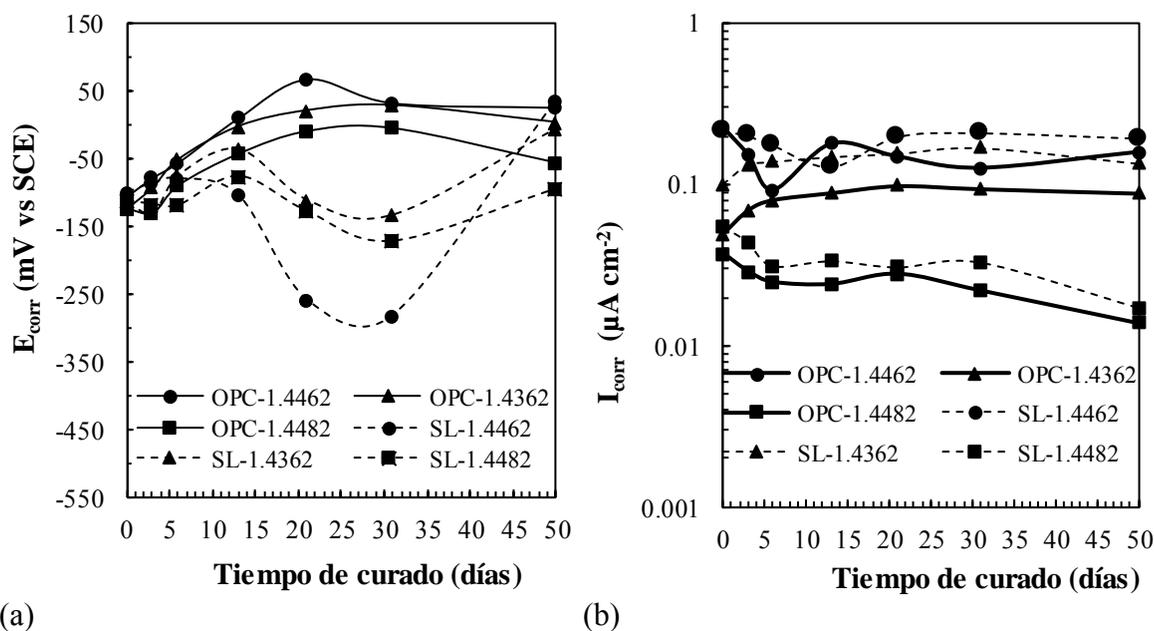


Figura 88. Evolución de E_{corr} y de i_{corr} durante el proceso de pasivación

En la Figura 88.a se observa que el parámetro E_{corr} es similar durante los 10 primeros días para todas las configuraciones, independientemente del tipo de acero inoxidable dúplex y del tipo de cemento empleados. Cuando el tiempo de curado aumenta, el E_{corr} de las probetas fabricadas con hormigón OPC evoluciona hacia valores más nobles (es decir, más positivos), como puede esperarse de un proceso de pasivación. Sin embargo, en el caso del hormigón SL se registró una evolución de este parámetro hacia valores en torno a 100 y 200 mV más negativos. Este tipo de comportamiento en las primeras edades se ha observado también cuando se emplea acero al carbono y cementos con escorias. Su explicación no está clara, aunque debería relacionarse con el proceso de formación de la capa pasiva de las armaduras y problemas de la interfase. Al final del periodo de curado realizado (50 días), el potencial de corrosión (E_{corr}) se aproxima de nuevo, independientemente del tipo de acero inoxidable y del tipo de cemento empleados.

En lo que respecta a la i_{corr} (ver Figura 88.b), se aprecian diferencias atendiendo al tipo de acero inoxidable dúplex empleado. Además, como consecuencia de la estabilidad observada, podría establecerse para cada configuración de hormigón armado fabricada una densidad de corriente de pasivación ($i_{\text{corr,pas}}$), resultado de la media de las medidas realizadas a partir del quinto día de curado, cuando la estabilidad es aún mayor si cabe y la mayor parte de capa pasiva está formada. La Tabla 26 muestra la $i_{\text{corr,pas}}$ de los tres tipos de acero inoxidable estudiados cuando están embebidos en el hormigón OPC y SL.

Tabla 26. Densidad de corriente de pasivación ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Tipo de hormigón	Tipo de acero inoxidable		
	1.4482	1.4362	1.4462
OPC	0.011 ± 0.003	0.050 ± 0.020	0.070 ± 0.033
SL	0.015 ± 0.006	0.075 ± 0.026	0.091 ± 0.017

La Tabla 26 muestra de forma más clara lo que se ya se apreciaba en la Figura 88.b, y es que existen ciertas diferencias en los valores de $i_{\text{corr,pas}}$ registrados para cada una de las configuraciones estudiadas, revelando las probetas que embeben armaduras de los tipos 1.4462 y 1.4362 mayores valores para este parámetro que los que se registraron en aquellas que embeben las armaduras del tipo menos aleado (1.4482). Estos resultados evidencian la existencia de densidades de corriente de pasivación diferentes para cada tipo de acero inoxidable empleado en un mismo tipo de hormigón, como también sugirieron Bertolini y Gastaldi en [166], donde estudiaron el comportamiento a corrosión de varios tipos de acero inoxidable bajos en Ni. Estas diferencias en la $i_{\text{corr,pas}}$ de cada tipo de acero inoxidable son consecuencia de la diferente composición de la capa pasiva y la capa de interfase entre el metal y dicha capa pasiva para cada tipo, tal y como otros autores demostraron para aceros de diferente composición [242–245]. Por citar alguna de estas investigaciones, Elsener et al. [242] mostraron, para tres tipos de acero inoxidable que se diferenciaban en su composición (austeníticos 1.4301 y 1.4456 y dúplex 1.4462), variaciones en el contenido de óxido-hidróxido de Cr (III) y de Mo(VI) en la capa pasiva y en el contenido de Ni en la capa subyacente según utilizaron.

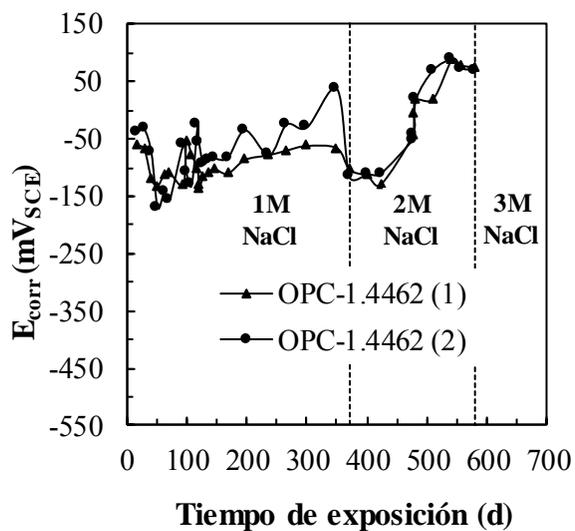
También puede destacarse un resultado interesante de la Tabla 26. Las armaduras de acero inoxidable 1.4462 mostraron valores de $i_{\text{corr,pas}}$ próximos al rango de $0.1\text{-}0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ que habitualmente se emplea para diferenciar entre estado pasivo y activo de corrosión o, lo que es lo mismo, entre una cinética de corrosión poco significativa con respecto a su degradación y vida útil y una cinética muy a tener en cuenta. Estos resultados tendrán sus consecuencias en el estudio del comportamiento electroquímico de las armaduras de acero inoxidable frente a la interacción con cloruros, como se verá en el siguiente apartado, sobre la detección del inicio de corrosión por los cloruros.

4.5.2. Análisis de la capacidad de protección frente a la corrosión de las armaduras de acero inoxidable

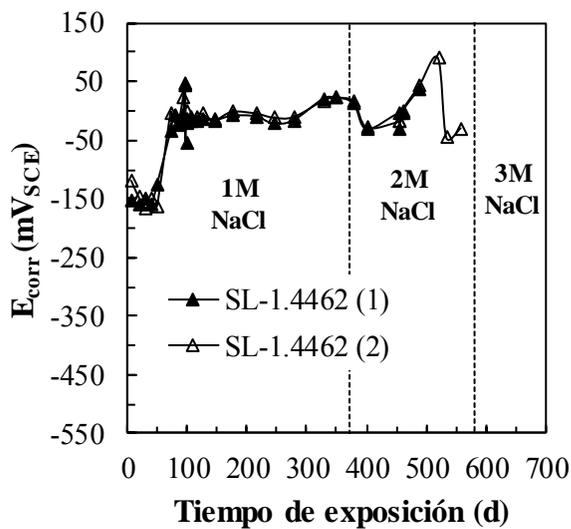
En este apartado se estudia la interacción electroquímica de los aceros inoxidables dúplex 1.4462, 1.4362 y 1.4482 embebidos en los hormigones OPC y SL durante la penetración natural de cloruros desde el exterior con objeto de detectar el inicio de corrosión en cada una de las armaduras.

Medidas de E_{corr}

A continuación se muestra la evolución de E_{corr} de los aceros inoxidables 1.4462, 1.4362 y 1.4482 durante la penetración de cloruros en hormigón OPC y SL (ver Figura 89, Figura 90 y Figura 91 respectivamente).

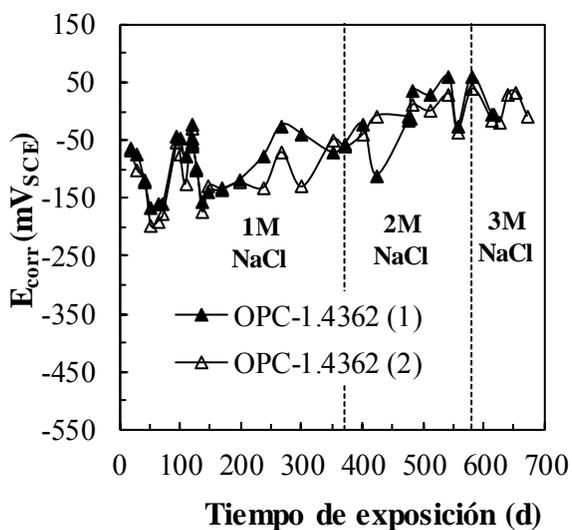


(a)

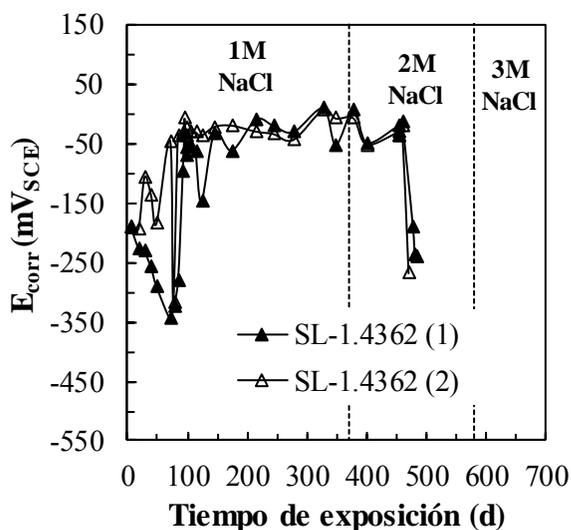


(b)

Figura 89. Evolución de E_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4462 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL



(a)



(b)

Figura 90. Evolución de E_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4362 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL

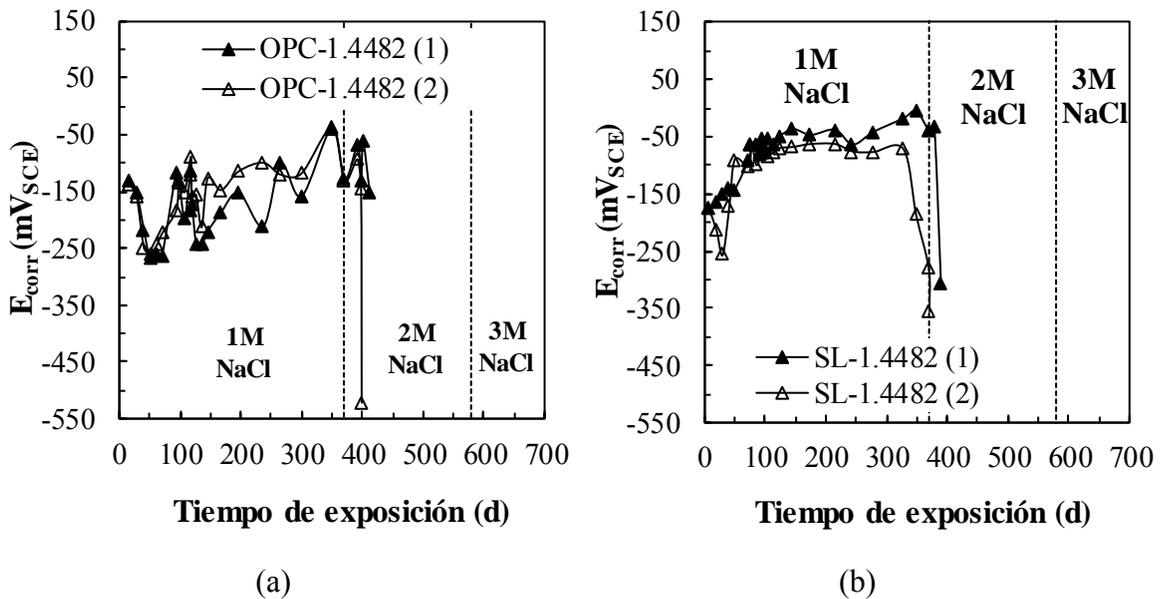


Figura 91. Evolución de E_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4482 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL

En las Figura 89-Figura 91, pueden apreciarse diferentes etapas a medida que los cloruros penetran en el hormigón.

En las primeras semanas, puede observarse un descenso de E_{corr} (Figura 89-Figura 91). Este cambio podría estar asociado a la inmersión de las probetas en la disolución 1 M NaCl, acrecentado por el proceso de secado que se aplicó a las probetas durante el precondicionamiento, que podría haber provocado una entrada por succión de los cloruros en el hormigón y una progresiva saturación de los poros, vacíos por el secado, con la solución de cloruros. La entrada por succión de los cloruros está seguida por un proceso de difusión de estos iones una vez se han equilibrado las zonas más internas del recubrimiento de hormigón con aquellas afectadas por el secado.

También puede apreciarse en las Figura 89-Figura 91 que, independientemente del hormigón empleado, el E_{corr} sufre las mayores oscilaciones durante los primeros 100 días, y que éstas varían ligeramente en función del tipo de acero inoxidable. Este hecho puede estar asociado a que la llegada de los cloruros al nivel de las armaduras comienza a alterar la capa pasiva, aunque no en un nivel suficiente como para destruirla completamente, tal y como se demostró que ocurre en [246].

Tras el periodo de grandes oscilaciones de E_{corr} comentado, acontece una evolución progresiva pero lenta de este parámetro hacia valores más anódicos, marcada por fluctuaciones periódicas en el caso del hormigón OPC (ver Figura 89.a, Figura 90.a y Figura 91.a). Este hecho podría ser consecuencia del enriquecimiento de la capa pasiva con óxidos de Fe(III) debido a la envejecimiento en presencia de cloruros, tal y como otros autores han revelado que ocurre [64,246]. En el caso del hormigón SL, sin embargo, no se aprecian oscilaciones en E_{corr} en este periodo, adoptándose valores para este parámetro en torno a 0 mV vs SCE para el tipo 1.4462 (ver Figura 89.b) y entre -100 y -50 mV vs SCE para los tipos 1.4362 (ver Figura 90.b) y 1.4482 (ver Figura 91.b).

En algunos casos, como los de las armaduras de los tipos 1.4362 y 1.4482 que se encuentran embebidas en el hormigón SL (ver Figura 90.b y Figura 91.b respectivamente), puede apreciarse también una última etapa caracterizada por un descenso brusco de E_{corr} , generalmente de más de 150 mV (SCE), que se mantiene durante al menos dos semanas. Este comportamiento se ha asociado al inicio de corrosión y, como puede apreciarse, no ocurre para las armaduras embebidas en el hormigón OPC (ver Figura 89.a, Figura 90.a y Figura 91.a), lo que denota una clara diferencia en las medidas de E_{corr} en relación al tipo de cemento empleado.

Medidas de i_{corr}

A continuación se muestra la evolución de i_{corr} de los aceros inoxidables 1.4462, 1.4362 y 1.4482 durante la penetración de cloruros en hormigón OPC y SL (ver Figura 92-Figura 94 respectivamente).

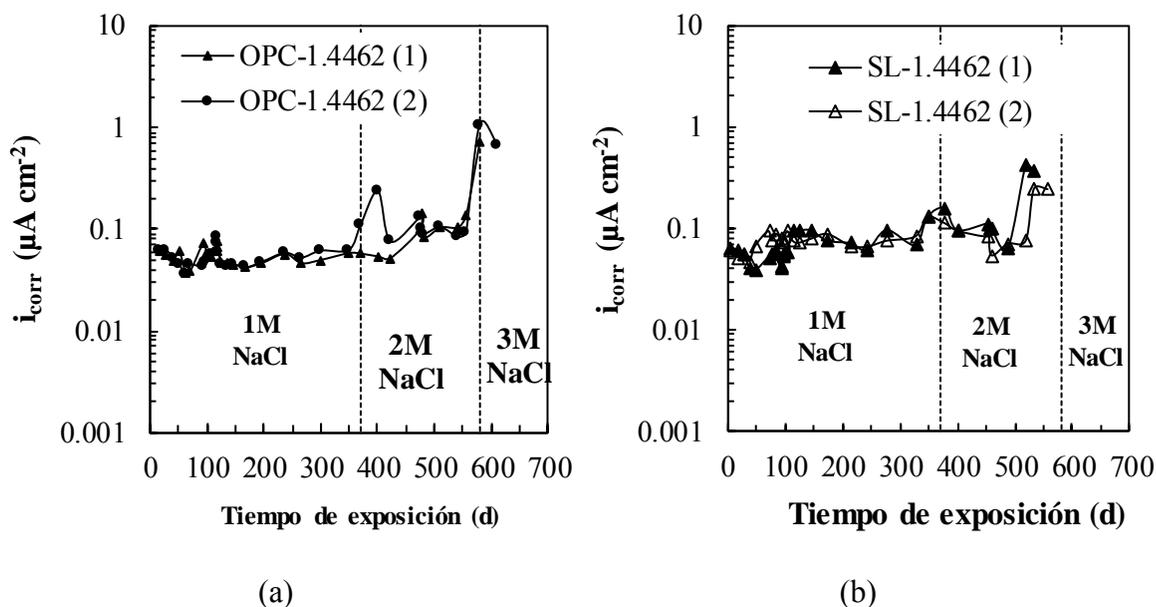
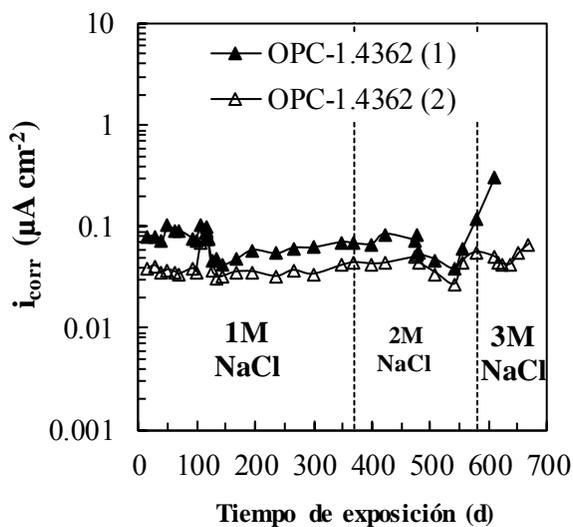
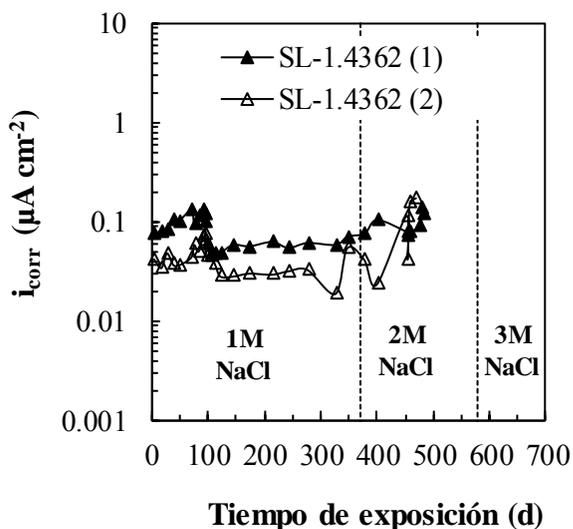


Figura 92. Evolución de i_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4462 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL

En primer lugar, debe comentarse que, aunque el rango de valores de i_{corr} de 0.1-0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ha sido empleado como la frontera entre el estado pasivo y activo de corrosión en armaduras de acero inoxidable en hormigón [247,248], en la presente tesis doctoral no se ha empleado plenamente este criterio. El motivo de ello es que, como se vio en el apartado anterior, cada tipo de acero inoxidable presenta una corriente de pasivación característica en los hormigones empleados (OPC y SL), alejada en diferente magnitud del citado intervalo. Este hecho lleva a pensar que el criterio de i_{corr} de 0.1-0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ puede no ser apropiado para el caso de los aceros inoxidables, sino que quizás sería mejor emplear otro criterio o realizar otro tipo de análisis, como por ejemplo el de los incrementos que experimenta i_{corr} con la penetración de cloruros, como se verá más tarde en este apartado. A continuación, se comentan los resultados de i_{corr} .

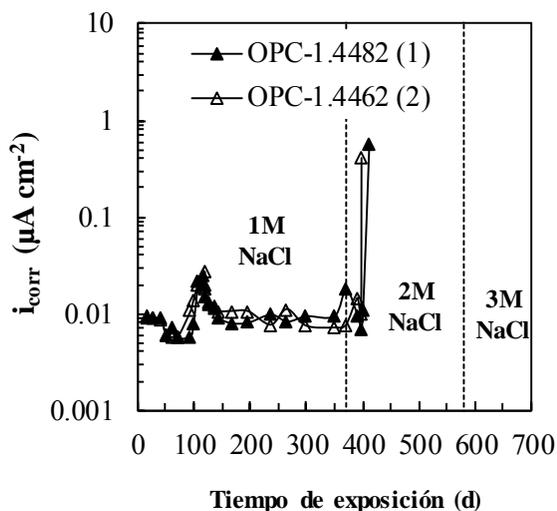


(a)

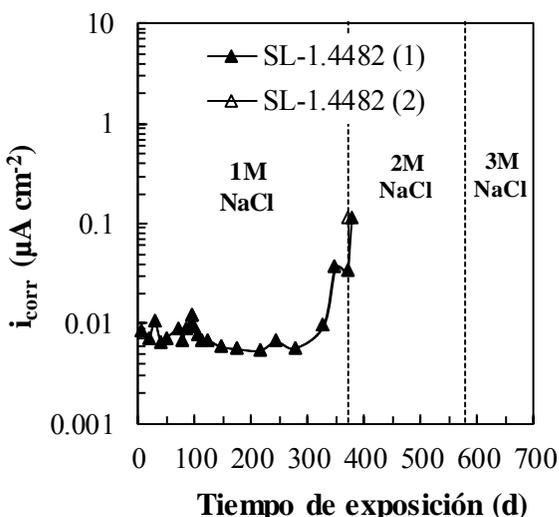


(b)

Figura 93. Evolución de i_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4362 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL



(a)



(b)

Figura 94. Evolución de i_{corr} de las armaduras de acero inoxidable dúplex tipo 1.4482 durante el periodo de penetración de cloruros en el hormigón: a) OPC; b) SL

Al principio del periodo de exposición, se observan grandes diferencias en los valores de i_{corr} en función del tipo de acero inoxidable empleado e independientemente del tipo de hormigón empleado, fruto de las diferentes densidades de corriente de pasivación, como se describió en el apartado anterior. Mientras los valores iniciales de i_{corr} de los tipos 1.4462 y 1.4362 están en torno a $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (ver Figura 92 y Figura 93 respectivamente), el tipo 1.4482 (el menos aleado) presentó valores alrededor de un orden de magnitud inferiores (ver Figura 94).

Más allá de las diferencias encontradas en los valores de i_{corr} registrados durante los primeros días con respecto al tipo de acero inoxidable empleado, son un hecho común para todos los casos las mayores oscilaciones de i_{corr} que suceden durante los primeros 100-150 días (ver Figura 92, Figura 93 y Figura 94).

Después de las ligeras oscilaciones en i_{corr} , acontece una región más estable, también en todos los casos (ver Figura 92, Figura 93 y Figura 94), y que es probablemente debida a los cambios en la composición química que han sufrido las películas pasivas en presencia de cloruros [246,249].

El periodo de estabilidad mencionado arriba termina con el paso del estado de corrosión pasiva en el que se encuentran las armaduras a un estado de corrosión activa a consecuencia del incremento del contenido de cloruros con el tiempo de exposición. En este momento, se pueden subrayar algunas diferencias en función del tipo de acero inoxidable empleado.

Como se observa en las Figura 92-Figura 94, de acuerdo con el criterio que establece el inicio de corrosión cuando se producen valores de i_{corr} mayores de $0.1-0.2 \mu A/cm^2$, pueden apreciarse diferencias en el tiempo de inicio de corrosión atendiendo al tipo de cemento y tipo de acero inoxidable empleado. En cuanto al tipo de cemento, se observa que los incrementos de corriente ocurren antes en las armaduras embebidas en el hormigón con adiciones. Respecto al tipo de acero inoxidable, mientras las armaduras de los tipos 1.4462 y 1.4362 no muestran incrementos de corrosión antes de los 600 días de exposición, independientemente del hormigón en el que se encuentran embebidas, sólo son necesarios 400 días para que se produzca un salto en la corriente de las armaduras del tipo 1.4482. Merece la pena resaltar este último resultado puesto que, pese a que las armaduras del tipo 1.4482 presentan menores valores de i_{corr} en su pasivación, fueron las primeras que experimentaron un incremento en su corriente de corrosión.

Sin embargo, aunque algunas probetas mostraron valores de i_{corr} claramente por encima de su corriente de pasivación, otras revelaron valores del mismo orden y, aunque se observó una evolución hacia intensidades crecientes, este comportamiento podría no estar justificando el inicio de corrosión.

Con el objetivo de tener una certeza mayor sobre si el inicio de corrosión se ha podido producir, se cuantificó el incremento que experimentaron las armaduras en su i_{corr} con respecto a su corriente de pasivación, de acuerdo a la siguiente expresión

$$\Delta i_{corr}(\%) = \left(\frac{i_{corr,t} - i_{corr,pas}}{i_{corr,pas}} \right) * 100$$

Ecuación 19

Donde $i_{corr,t}$ es la i_{corr} medida a un tiempo de exposición a los cloruros t y $i_{corr,pas}$ es la i_{corr} característica del estado de pasivación de cada tipo de acero inoxidable en los hormigones empleados (OPC y SL), y que se mostraron en la Tabla 26. La Figura 95 y Figura 96 muestra el porcentaje de variación de i_{corr} (Δi_{corr}) de las probetas fabricadas con hormigón OPC y SL respectivamente.

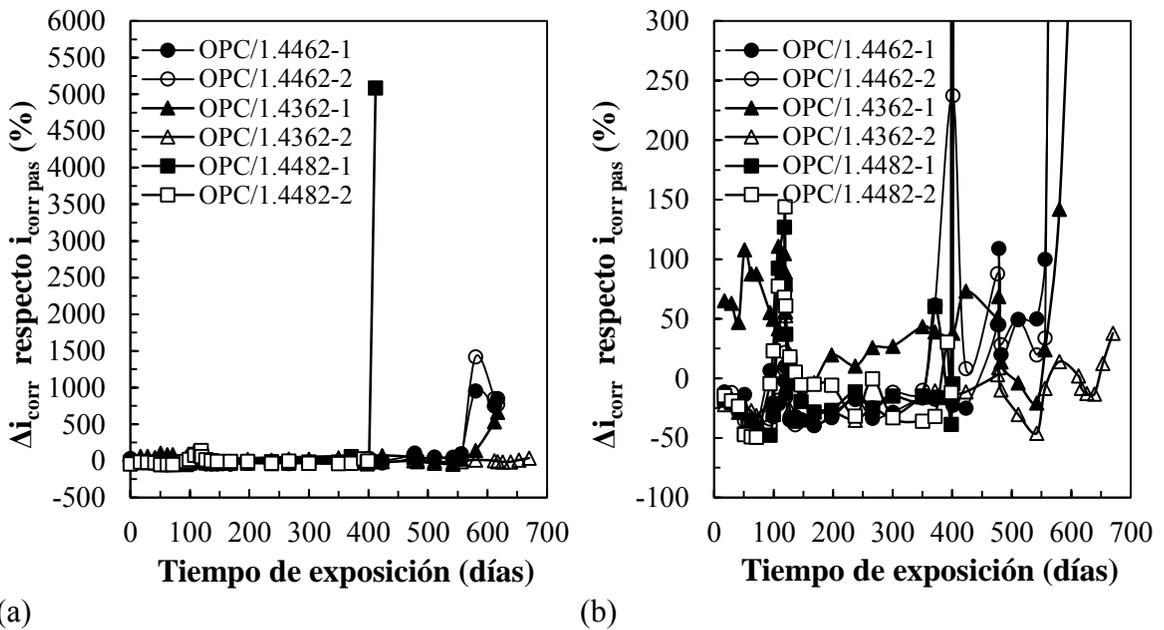


Figura 95. Porcentaje de variación de i_{corr} (Δi_{corr}) de los aceros inoxidables dúplex 1.4462, 1.4362 y 1.4482 en el hormigón OPC durante la penetración de cloruros: a) todos los resultados representados, b) ampliación en la zona de menores porcentajes de variación

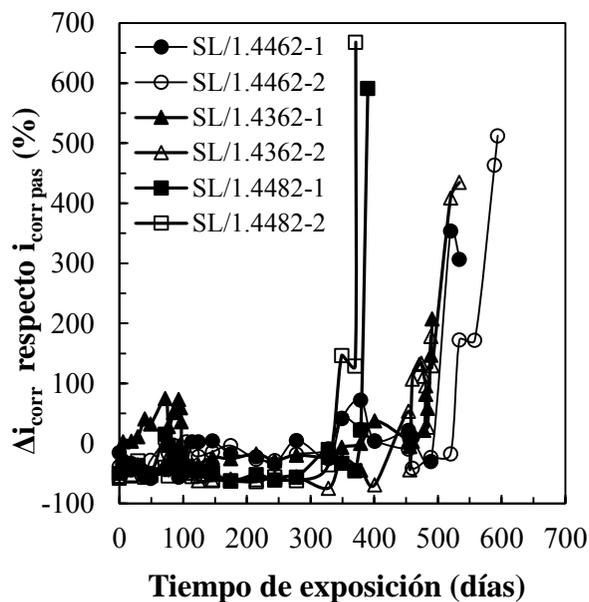


Figura 96. Porcentaje de variación de i_{corr} (Δi_{corr}) de los aceros inoxidables dúplex 1.4462, 1.4362 y 1.4482 en el hormigón SL durante la penetración de cloruros

Tal y como se observa en la Figura 95 y Figura 96, los incrementos de i_{corr} que se manifestaron en las probetas que embebían armaduras de los tipos 1.4462 y 1.4362 fueron tales que produjeron porcentajes de variación de i_{corr} suficientemente significativos (en torno a 500% o mayores), lo que podría ser indicativo de inicio de corrosión. Además, en el caso del hormigón SL, también se apreciaron descensos notables en E_{corr} , lo que garantizaba más si cabe que el inicio de corrosión podría haberse producido. Las probetas que contenían las armaduras de acero dúplex 1.4482 (Figura 94) experimentaron tal aumento en i_{corr} (alrededor

de un orden de magnitud), y a su vez en el porcentaje de variación de i_{corr} , que fueron retiradas de la solución de cloruros sin prolongar más tiempo el ensayo de penetración de cloruros. Estas probetas (las que contenían armaduras del tipo 1.4482) revelaron además un descenso en E_{corr} razonablemente mayor de 150 mV (Figura 91), de tal manera que parecía claro que se encontraban en un estado de corrosión activa. Es de destacar el comportamiento electroquímico de la probeta OPC/1.4362-2 (Figura 93), que no experimentó incrementos significativos en la i_{corr} , manteniendo el estado de corrosión pasiva durante casi dos años, cuando finalmente se extrajo de la exposición a cloruros antes de haber revelado síntomas de inicio de corrosión.

También se observa en la Figura 95 y Figura 96 que las armaduras pasaron a un estado de corrosión activa tras tiempos de exposición a los cloruros diferentes, dependiendo del tipo de acero inoxidable y del hormigón empleado. En cuanto al tipo de cemento empleado, puede observarse que las armaduras embebidas en el hormigón SL (Figura 96) iniciaron corrosión antes que aquéllas rodeadas del hormigón sin adiciones (Figura 95). En lo que se refiere al tipo de acero inoxidable empleado, se aprecia que mientras que las armaduras de los tipos 1.4462 y 1.4362 iniciaron la corrosión activa tras unos 600-700 días de exposición, sólo fueron necesarios alrededor de unos 400 días para que las armaduras del tipo de acero inoxidable menos aleado, el 1.4482, abandonaran el estado de corrosión segura.

También en relación al tiempo de iniciación de la corrosión en función del tipo de acero inoxidable empleado, merece la pena también destacar un aspecto que se comentó de forma breve anteriormente y que se deduce de esas mismas figuras. Mientras que las armaduras de acero inoxidable del tipo 1.4482 manifestaron valores de su corriente de pasivación menores que el resto de tipos (ver Tabla 26), éstas tardaron menos tiempo que las de los tipos 1.4462 y 1.4362 (ver Figura 95 y Figura 96) en experimentar incrementos de corriente posiblemente indicativos de inicio de corrosión activa. Este hecho podría estar provocado porque, mientras que en las armaduras de los tipos 1.4362 y 1.4462 podrían estar ocurriendo procesos de despasivación/pasivación, la pasivación de las armaduras del tipo 1.4482 tras su despasivación podría ser más difícil por ser éste un acero inoxidable menos aleado, llevando esto a que la corrosión no disminuya sino que se propague. Además, la corrosión anticipada de las armaduras del tipo 1.4482 respecto los otros dos tipos estudiados muestra que, en contra de lo que a priori podría pensarse, una armadura con una corriente de pasivación menor puede iniciar corrosión más tarde que otra con una corriente de pasivación mayor, lo que obliga a tener cierta precaución en realizar este tipo de asunciones sin haber sido contrastado experimentalmente.

Estado de corrosión de las armaduras

Después de la detección del estado de corrosión activa en cada una de las armaduras, se abrieron las probetas de hormigón armado con el objetivo de visualizar el estado superficial de las armaduras para la confirmación o no del inicio de corrosión detectado.

La superficie de las armaduras se observó, en primer lugar, a simple vista, nada más extraer las armaduras de las probetas. Después, se empleó el microscopio estereoscópico, con diversos aumentos, para realizar una observación con el nivel de detalle requerido para el tipo de daño esperado. La visualización con el microscopio estereoscópico se realizó tanto en las armaduras recién extraídas del hormigón como después de haberlas limpiado de los

productos de corrosión y los restos de hormigón. En la Tabla 27 se ha intentado recoger la información más importante acerca del tipo de daño de todas las armaduras ensayadas, agrupada por tipo de hormigón y de acero inoxidable empleado. A continuación, se presentan también algunas microfotografías realizadas sobre las armaduras de acero inoxidable 1.4462, 1.4362 y 1.4482 (ver Figura 97, Figura 98 y Figura 99 respectivamente) tras su extracción de cada uno de los dos hormigones ensayados (OPC y SL) para visualizar el estado de corrosión de las armaduras que se recoge en la Tabla 27.

Pueden apreciarse varias diferencias en el estado de corrosión de la superficie de las armaduras en función del tipo de acero inoxidable ensayado. Mientras que el daño por corrosión en las armaduras de los tipos 1.4462 y 1.4362 se manifiesta a través de manchas de óxidos en la superficie con apenas penetración, en las armaduras del tipo menos aleado (1.4482) el ataque llega incluso a penetrar en forma de picaduras, independientemente del tipo de hormigón, aunque éstas no acabaron propagándose.

Es interesante también señalar que, para una superficie de tamaño similar manchada de óxidos, algunas armaduras presentaron picaduras y otras no. Éste es el caso, por ejemplo, de la de la probeta 1.4462-SL-1 y la de la probeta 1.4482-OPC-1 (ver Tabla 27).

Tabla 27. Estado de corrosión de la superficie de las armaduras tras ser extraídas del hormigón

Tipo (EN 10088-1)	Hormigón	Número de probeta	Superficie manchada de óxidos (%)	Dimensión máxima de las manchas (mm)	Número de picaduras	Dimensión máxima de las picaduras (mm)
1.4462	OPC	1	0.02	0.7	-	-
		2	0.02	0.7	-	-
	SL	1	0.11	1	-	-
		2	0.02	0.3	-	-
1.4362	OPC	1	0.004	0.25	-	-
		2	0.01	0.3	-	-
	SL	1	0.47	0.8	-	-
		2	0.74	1	-	-
1.4482	OPC	1	0.10	1.5	6	0.7
		2	8.52	1.4	6	0.7
	SL	1	1.13	4	3	0.6
		2	3.58	5	5	1.5

Las diferencias encontradas en el estado de corrosión de los tipos 1.4462 y 1.4362 con respecto al encontrado en las armaduras del tipo 1.4482 podrían estar asociadas a que, antes de su extracción del sistema de penetración de cloruros, experimentaron un incremento en la i_{corr} respecto a su corriente de pasivación mucho mayor. El nivel de corrosión encontrado

en las armaduras de este acero inoxidable (1.4482) podría estar confirmando que, ante ataques localizados, el inicio de corrosión puede no ser detectado en las primeras etapas sino en una fase de propagación.

También podría ser interesante relacionar el estado de corrosión de las armaduras (ver Tabla 27, Figura 97, Figura 98 y Figura 99) con las medidas realizadas del comportamiento electroquímico (ver Figura 89-Figura 94). Puede deducirse de esta comparación que con la técnica de E_{corr} se detecta la aparición de picaduras cuando éstas se encuentran en un nivel de desarrollo similar al manifestado en las armaduras del tipo 1.4482 (Figura 99), tal y como muestran las caídas bruscas que este parámetro experimentó (Figura 91). La debilidad de E_{corr} es que parece no ser tan eficaz a la hora de detectar daños más superficiales como los ocurridos en el resto de tipos de acero inoxidable ensayados, y que, por el contrario, sí fueron detectados a través de las medidas de i_{corr} .

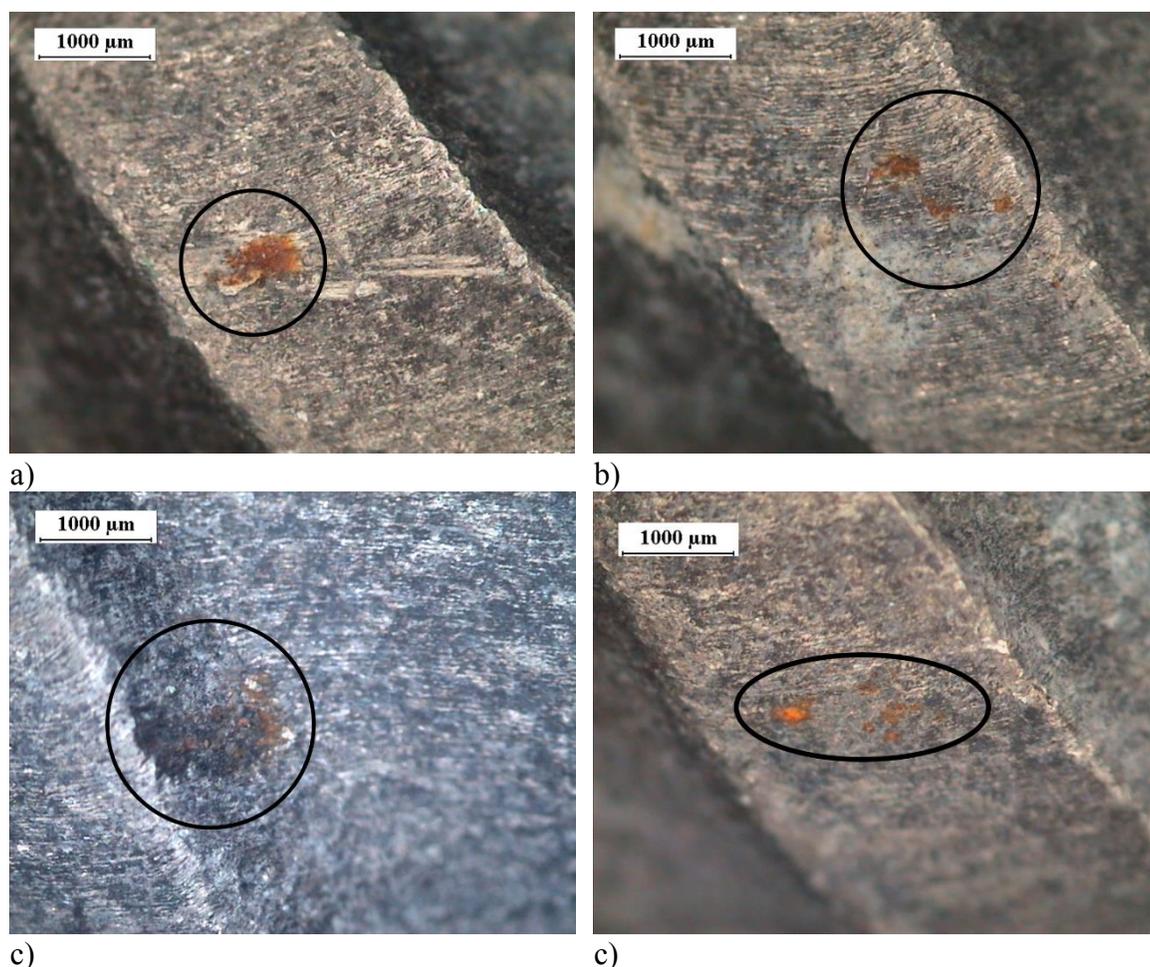


Figura 97. Ejemplos del estado superficial de las armaduras de acero inoxidable tipo 1.4462 tras la exposición a los cloruros: a) 1.4462/OPC-1, b) 1.4462/OPC-2, c) 1.4462/SL-1, d) 1.4462/SL-2

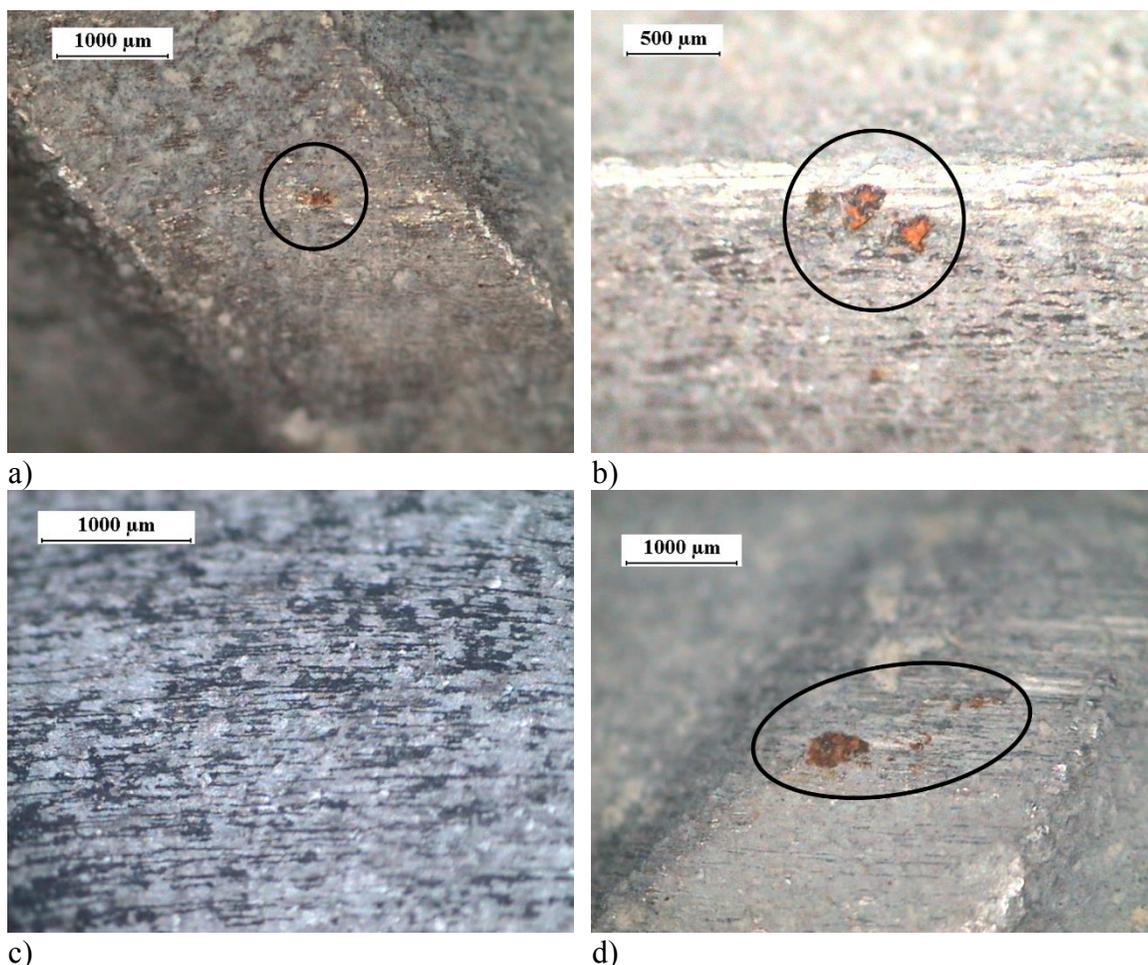


Figura 98. Ejemplo del estado superficial de las armaduras de acero inoxidable tipo 1.4362 tras la exposición a los cloruros: a) 1.4362/OPC-1, b) 1.4362/OPC-2, c) 1-4362/SL-1, d) 1.4362/SL-2

Contenido de cloruros acumulado al nivel de las armaduras

La resistencia a la corrosión por ataque de cloruros de una armadura puede evaluarse a través del contenido de estos iones en el hormigón que la rodea y que la ha llevado a entrar en un estado activo de corrosión, por ello la importancia de determinar la acumulación de estos iones al finalizar los ensayos de corrosión.

La Tabla 28 muestra el contenido de cloruros que se encontró en el hormigón al nivel de las armaduras después de la detección del inicio de corrosión a través de las medidas electroquímicas.

Tal y como se puede observar en la Tabla 28, existen diferencias notables en el contenido de cloruros encontrado al nivel de las armaduras en el momento de detección del inicio de la corrosión en función del tipo de acero inoxidable y de cemento empleados.

Debido a la elevada variabilidad que se ha encontrado en los valores del contenido de cloruros al nivel de la armadura en una misma configuración de hormigón armado (ver Tabla 28), la discusión no se realiza considerando los promedios sino los valores obtenidos en la totalidad de las probetas.

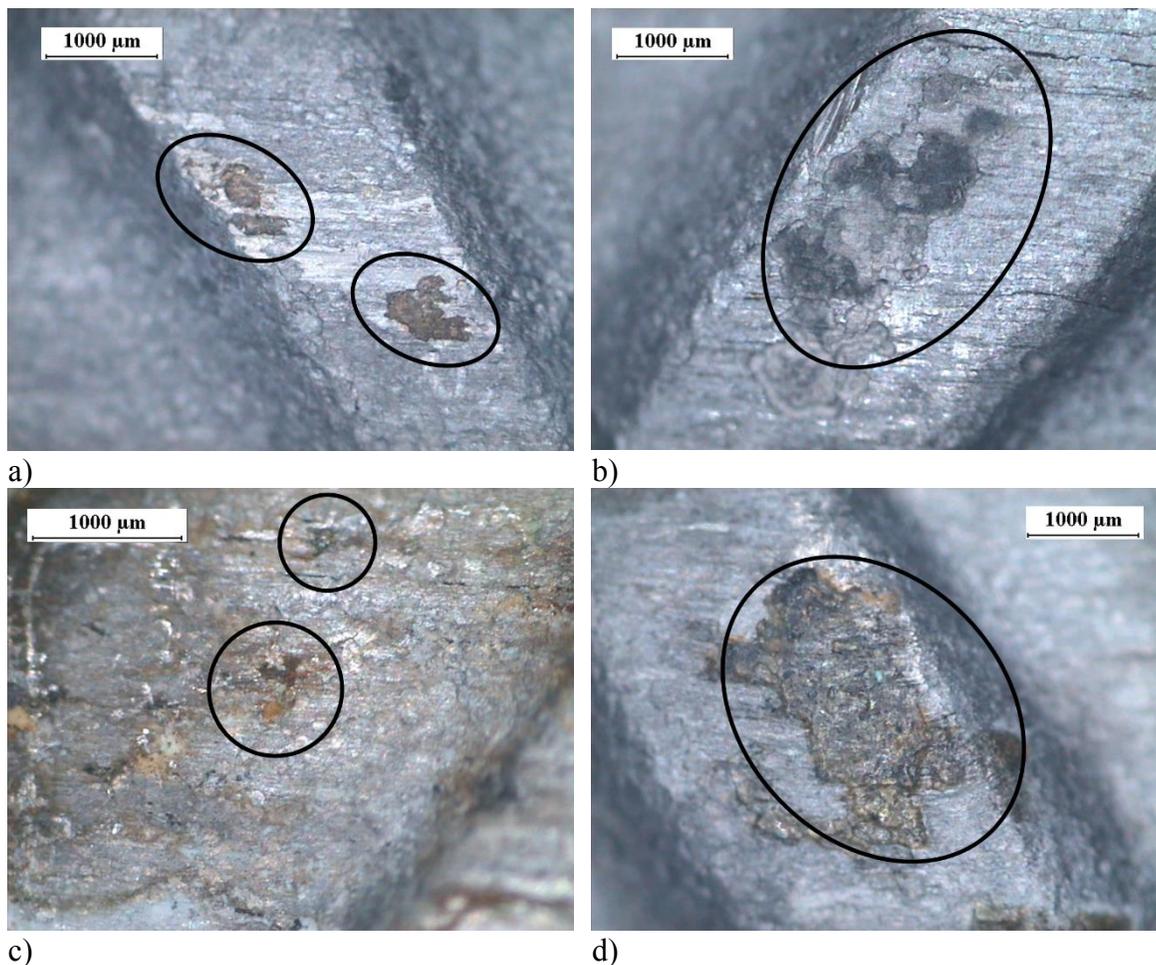


Figura 99. Ejemplo del estado superficial de las armaduras de acero inoxidable tipo 1.4482 tras la exposición a los cloruros: a) 1.4482/OPC-1, b) 1.4482/OPC-2, c) 1-4482/SL-1, d) 1.4482/SL-1

Influencia del tipo de cemento

En este apartado pretende explicarse la influencia del tipo de cemento en la diferente capacidad de protección frente a la corrosión de las armaduras de un mismo tipo de acero inoxidable. La Figura 100 muestra los resultados agrupados por tipo de acero inoxidable, con el objetivo de comparar la influencia del hormigón en cada tipo de acero por separado.

Tal y como se puede apreciarse en la Figura 100, existen diferencias en el contenido de cloruros al inicio de corrosión de las armaduras de acero inoxidable en función de si se empleó el cemento OPC o el cemento SL. Cuando se empleó el cemento OPC, se obtuvieron unos contenidos de cloruros de 10.2 y 12.9 % para el tipo 1.4462, 7.9 y 11 % para el tipo 1.4362 y 4.6 y 5.6 % para el tipo 1.4482. En el caso del cemento SL, las parejas de valores fueron 2.8 y 8.2, 3.1 y 5.6 y 2.5 y 3.9 % para los tipos 1.4462, 1.4362 y 1.4482 respectivamente. A pesar de la variabilidad encontrada en el contenido de cloruros que inició la corrosión de un determinado tipo de acero inoxidable cuando se encuentra embebido en un mismo tipo de hormigón, siempre se obtuvieron valores mayores para las armaduras embebidas en el hormigón OPC.

Tabla 28. Contenido de cloruros en el hormigón al nivel de las armaduras de acero inoxidable a la finalización del ensayo de penetración

Tipo de acero inoxidable	Tipo de hormigón	Nº probeta	Contenido de cloruros al nivel de la armadura (% spc)	
			Por probeta	Por configuración de hormigón armado
1.4462	OPC	1	10.2±0.1	11.5±1.3
		2	12.9±3.3	
	SL	1	2.8±0.3	5.5±2.7
		2	8.2±2.8	
1.4362	OPC	1	7.9±0.1	9.4±1.5
		2	11.0±0.5	
	SL	1	5.6±1.6	4.3±1.2
		2	3.12±0.03	
1.4482	OPC	1	5.57±0.01	5.1±0.5
		2	4.65±0.01	
	SL	1	2.49±0.01	3.2±0.7
		2	3.9±1.4	

Estas diferencias del contenido de cloruros que inicia corrosión en las armaduras en función del tipo de cemento podrían atribuirse principalmente a dos razones, que se explican a continuación:

- 1) Una razón podría estar relacionada con el pH del medio que rodea las armaduras, parámetro que influye en la cantidad de cloruros que una armadura puede soportar antes de que se produzcan las condiciones críticas para iniciar su corrosión, tal y como mostraron Bertolini y Pedferri en [250], donde aseguraron que el contenido crítico de cloruros de un acero disminuye al descender el pH.

Según puede observarse en algunos trabajos de la literatura, el empleo de escorias de alto horno como adición puede modificar el pH de la solución de los poros del hormigón [251,252], concretamente disminuyéndolo respecto al pH característico de un cemento Portland puro.

Atendiendo a lo anterior, el pH que podría esperarse en la solución de los poros del hormigón SL debería ser menor que para el caso del hormigón OPC, y este hecho podría constituir una de las razones responsables de estas diferencias en el contenido de cloruros encontrado al nivel de las armaduras de un mismo tipo de acero inoxidable. No obstante, esta razón es insuficiente, puesto que, como se encuentra publicado en [253], la caída del pH de este cemento no es tan significativa como para explicar las diferencias encontradas.

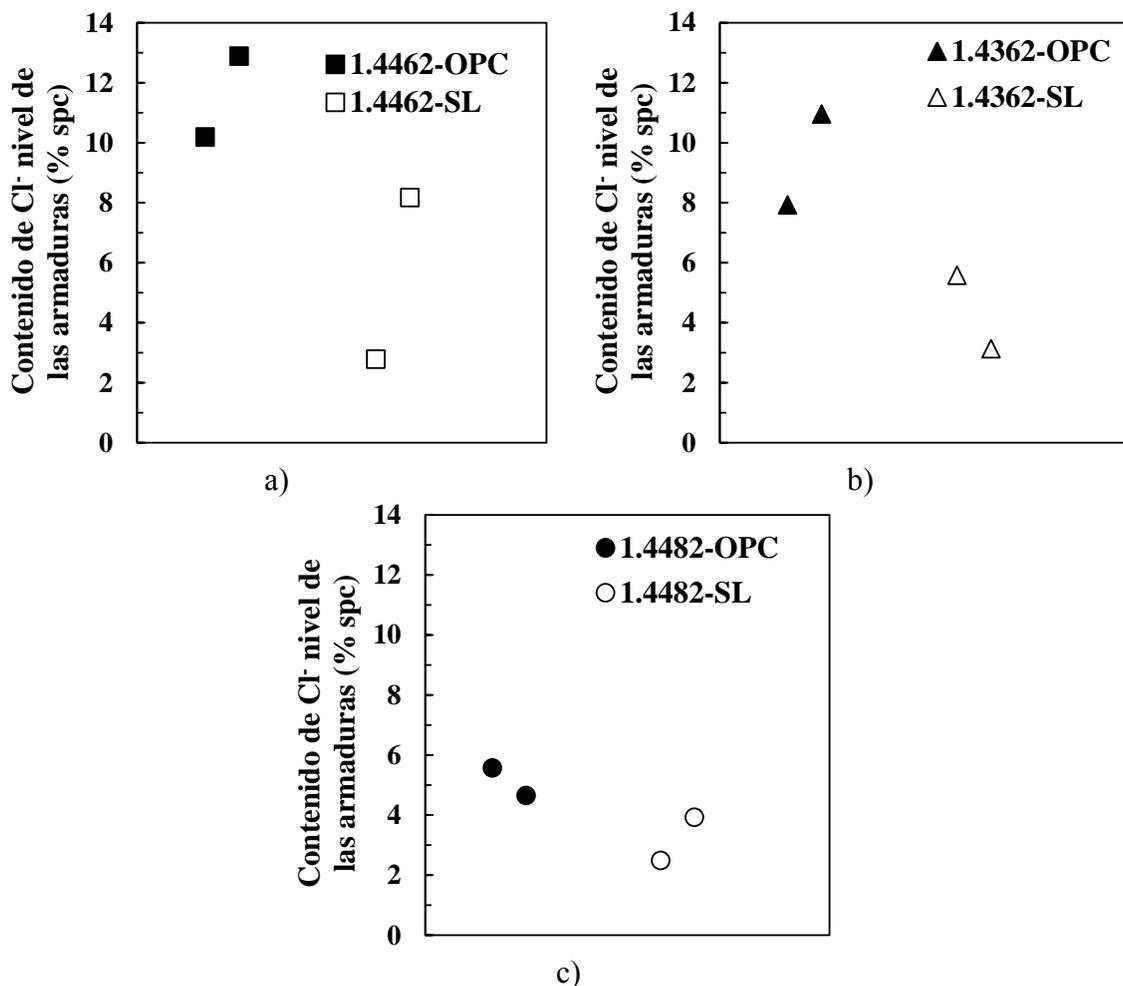


Figura 100. Contenido de cloruros encontrado en el hormigón al nivel de las armaduras tras la detección del inicio de corrosión: a) 1.4462, b) 1.4362, c) 1.4482

- 2) La segunda razón podría estar relacionada con el estado de la zona interfacial que se genera entre las armaduras y el hormigón. Esta zona es un parámetro que influye en la durabilidad de un elemento de hormigón armado, tal y como se apunta en [53], y puede variar significativamente con el tipo de cemento empleado.

El hidróxido de calcio que se genera en la hidratación de un cemento OPC precipita en la zona de transición interfacial entre una armadura y el hormigón y, según sugieren algunos autores, puede además de actuar de tampón del pH de la solución de los poros ejercer como barrera física [254], retrasando la despasivación. Atendiendo a esta información, y en el caso de los cementos empleados en la presente tesis doctoral, la hidratación del cemento OPC generaría más hidróxido de calcio (Portlandita) que la hidratación del cemento SL.

Pero también hay autores que aseguran que la adición de cantidades moderadas de escorias de alto horno y de filler calizo hace más compacta la zona de transición interfacial [255], pero no está claro si esto contribuye a la capacidad protectora.

En definitiva, parece que las diferencias en la composición química de las zonas de transición interfacial asociadas al tipo de cemento tienen un papel influyente en el contenido de cloruros que es capaz de iniciar la corrosión en las armaduras de acero inoxidable.

En la presente tesis doctoral, se ha visto (ver Figura 100) que el hormigón SL tiene una menor capacidad de protección frente a la corrosión por cloruros que tienen las armaduras de un mismo tipo de acero inoxidable cuando se embeben en el hormigón con el cemento *OPC*.

Influencia de la composición química de las armaduras

En la Tabla 28 también se aprecia, tanto para el caso del hormigón OPC como del SL, la existencia de diferencias en el contenido de cloruros encontrado al nivel de las armaduras en función del tipo de acero inoxidable dúplex empleado. Para discutir la influencia del tipo de acero inoxidable, se agrupan los resultados de contenido de cloruros por hormigón ensayado (ver Figura 101.a para hormigón OPC y Figura 101.b para hormigón SL).

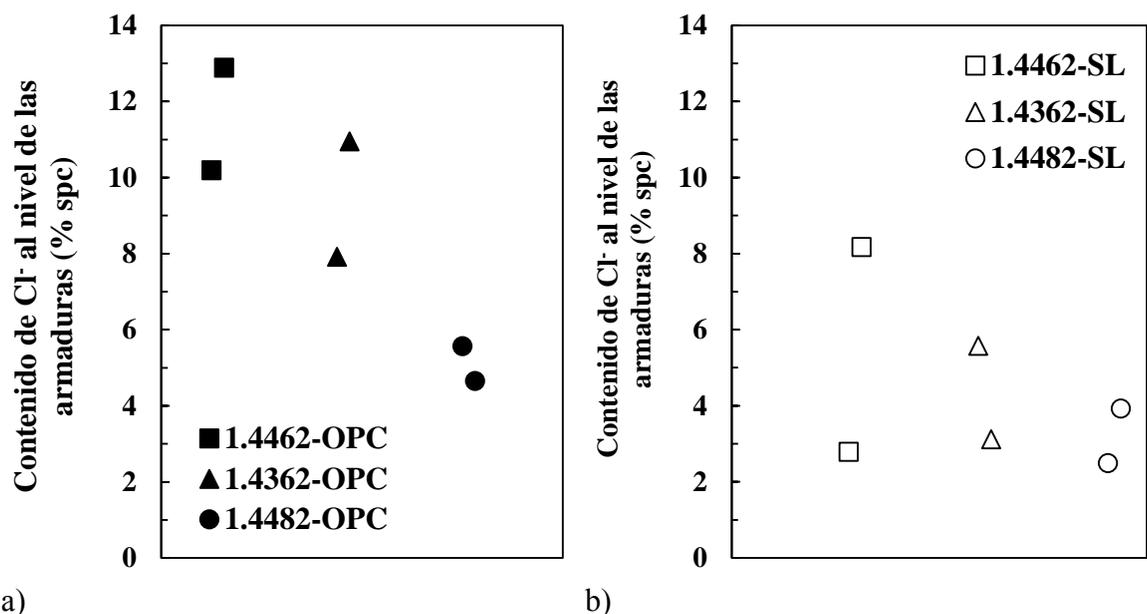


Figura 101. Contenido de cloruros encontrado en el hormigón al nivel de las armaduras tras la detección del inicio de corrosión: a) OPC, c) SL

Antes de comentar las diferencias encontradas, debe hacerse una apreciación sobre uno de los componentes más importantes de los aceros inoxidables, el cromo. El Cr confiere estabilidad a la capa pasiva y protección frente a la corrosión del acero inoxidable [256]. No obstante, los tres tipos de acero inoxidable empleados en la presente tesis doctoral contienen cantidades similares de Cr (entre 20 y 23%), y por tanto las diferencias en los contenidos de cloruros encontrados al nivel de las armaduras en el momento del inicio de su corrosión parecen relacionarse en este caso a los otros elementos de aleación que también tienen especial relevancia en la capacidad de protección frente a la corrosión, y que son el Ni, el Mo y el Mn fundamentalmente.

En primer lugar, puede establecerse un ranking de los aceros en función de su capacidad de protección frente a los cloruros de una forma cualitativa. Según la Figura 101, las armaduras del tipo 1.4462 (que contienen un 5% Ni y un 3% de Mo) fueron las que toleraron los mayores contenidos de cloruros, independientemente del hormigón circundante (hasta 12.9 y 8% en OPC y SL respectivamente). En el extremo opuesto se encuentran las armaduras del acero inoxidable tipo 1.4482 (de bajo contenido en Ni y Mo), que iniciaron la corrosión para la menor cantidad de cloruros (5.6% y 2.5% para el hormigón OPC y SL respectivamente).

Probablemente, la causa de que el acero inoxidable tipo 1.4462 presentase mejor comportamiento frente a la corrosión si se compara con el acero inoxidable 1.4362, efecto observado también en [166,257], sea su mayor contenido en Mo (3% frente al 0.2% del tipo 1.4362). Cuando se emplea este tipo de acero inoxidable, parece que existe una cierta incorporación de Mo(IV) a la película pasiva [242]. El Mo es un elemento de aleación que mejora la resistencia de los aceros inoxidables dúplex a la corrosión por picaduras [257–259], de ahí que los mayores valores de cloruros hayan sido encontrados en este tipo.

Las armaduras del acero inoxidable 1.4362 toleraron contenidos de cloruros para el inicio de su corrosión mayores que las del tipo 1.4482, concretamente 7.9 y 11% frente a 4.6 y 5.6% respectivamente en el hormigón OPC y 3.1 y 5.6% frente a 2.5 y 3.9% respectivamente en el hormigón con adiciones. Este resultado indica que la incorporación de una mayor cantidad de Mn (4% en el tipo 1.4482 frente al 1.6% en el tipo 1.4362), en detrimento de la disminución de Ni en una cantidad similar (4.2% y 1.8% en el tipo 1.4362 y 1.4482 respectivamente) no resulta en una capacidad protectora frente a la corrosión similar. Aunque el Mn promueve, al igual que el Ni, microestructuras austeníticas, más resistentes a la corrosión que se produce en los ambientes con cloruros [260,261], el resultado de los ensayos realizados en la presente tesis doctoral evidencian que el Ni aporta a las armaduras una mayor capacidad de protección frente a la corrosión por picaduras que causan los cloruros que la que aporta el Mn.

Resistencia a la corrosión por picaduras: ensayos de penetración de cloruros versus PREN

El PREN (*Pitting resistance equivalent number*) es un número que se calcula a partir de la composición química de los aceros inoxidables y que se utiliza frecuentemente para realizar análisis cualitativos de la resistencia al ataque por picaduras de distintos tipos de aceros inoxidables [262].

Existen en la literatura diversas formas de calcular el PREN de un acero inoxidable que siguen la expresión siguiente:

$$PREN = \%Cr + 3.3 * \%Mo + A * \%N$$

Ecuación 20

Donde *A* puede variar entre 0 y 30 [263,264].

Con el tiempo, y la evolución de los aceros inoxidables, han ido surgiendo nuevas formulaciones del PREN. Con la modernización de la tecnología de las plantas de acero,

comenzó el empleo del Nitrógeno como elemento de aleación de los aceros inoxidable puesto que mejora no sólo la resistencia a la corrosión por picaduras y resquicios sino también la resistencia. Con ello, llegó también la adición del Mn, para incrementar la solubilidad del nitrógeno. Pero el Mn tiene un efecto adverso en la resistencia a la corrosión localizada de las armaduras, y Rondelli et al. [265] propusieron una fórmula para el PREN con el objetivo de tener esto en cuenta, y cuya expresión es la siguiente:

$$PREN = \%Cr + 3.3 * \%Mo + A * \%N - \%Mn$$

Ecuación 21

Rondelli et al. demostraron que dicha fórmula, con un coeficiente de -1 acompañando al Mn, era la que mejor correlación lineal tenía con los resultados de los ensayos experimentales.

En este apartado, se pretende averiguar la relación entre en ranking que se ha obtenido para los aceros inoxidable en cuanto a la capacidad de protección frente la corrosión a partir de los ensayos de penetración de cloruros y el ranking que puede obtenerse a través de las fórmulas del PREN clásico (Ecuación 20) y la propuesta por Rondelli et al. (Ecuación 21).

Para el cálculo del PREN, en ambas fórmulas (Ecuación 20 y Ecuación 21) se ha considerado un valor de 30 para *A*, como normalmente se adopta en la literatura para el caso de aceros inoxidable dúplex [166,262]. Los resultados se recogen en la Tabla 29.

Tabla 29. PREN de cada uno de los tipos de acero inoxidable empleados

PREN 30	Tipo de acero inoxidable (EN 10088-1)		
	1.4462	1.4362	1.4482
PREN = %Cr + 3.3*%Mo + 30*%N	38.2	27.2	23.6
PREN Rondelli = %Cr + 3.3*%Mo + 30*%N - %Mn	36.5	25.6	19.4

Como se observa en la Tabla 29, los tipos 1.4462 y 1.4482 muestran la mejor y la peor resistencia al ataque por picaduras respectivamente. De forma cualitativa, estos resultados están en consonancia con los que se obtuvieron a partir de los ensayos de penetración de cloruros, donde el nivel de cloruros que promovió el estado de corrosión activa en las armaduras del tipo 1.4462 fue el mayor de todos los determinados y, para el tipo 1.4482, el menor, también para cualquiera de los dos hormigones ensayados.

A continuación se muestra, para los tres tipos de acero inoxidable ensayados en la presente tesis doctoral, la relación entre su PREN (PREN Clásico y PREN Rondelli) y la cantidad de cloruros que toleran antes de iniciar su corrosión cuando se encuentran embebidos en hormigón OPC (Figura 102) y SL (Figura 103).

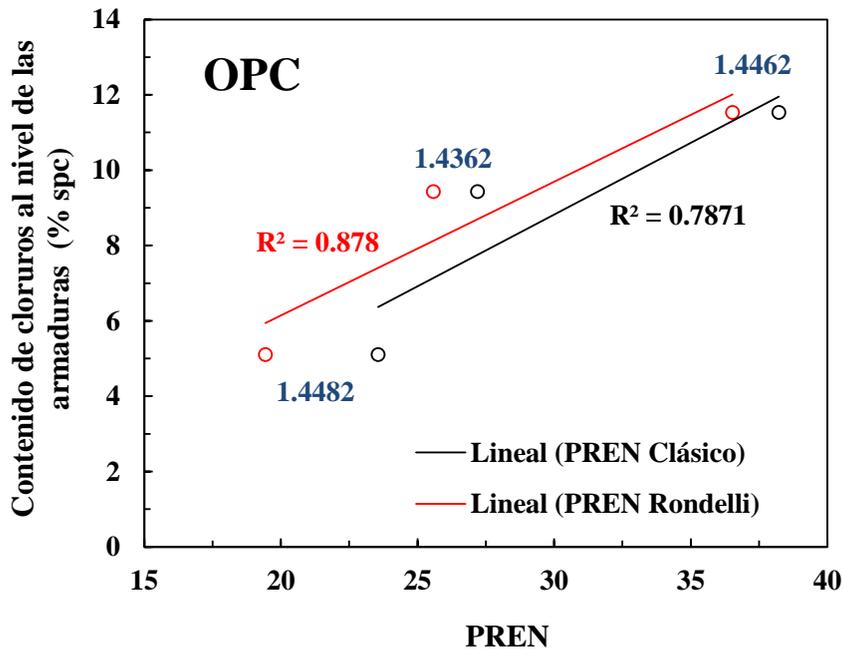


Figura 102. Relación entre el ranking de resistencia a la corrosión por picaduras ofrecido por el PREN y el obtenido a partir de los ensayos de penetración de cloruros en el hormigón OPC

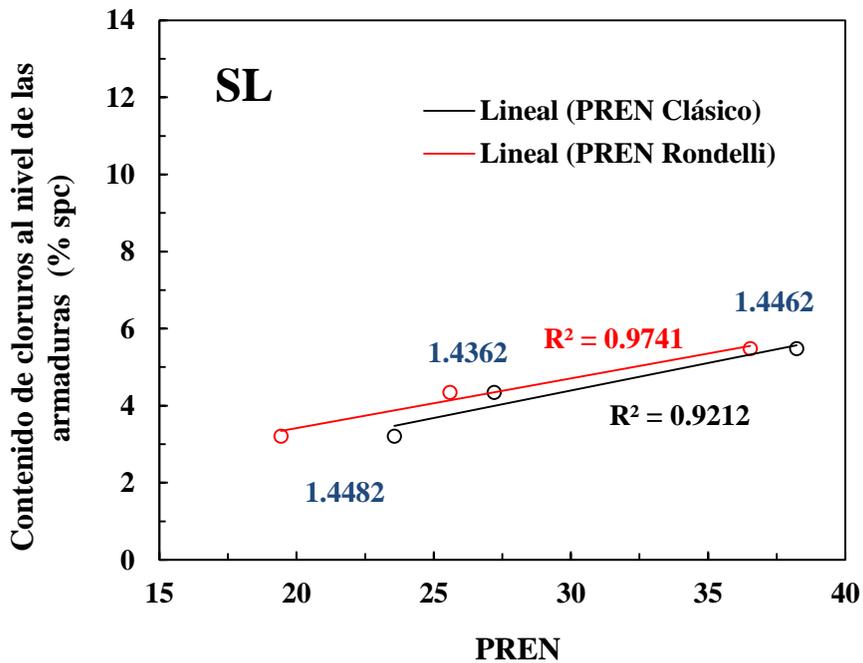


Figura 103. Relación entre el ranking de resistencia a la corrosión por picaduras ofrecido por el PREN y el obtenido a partir de los ensayos de penetración de cloruros en el hormigón SL

Además, también se ha representado en las Figura 102 y Figura 103 una correlación lineal entre los valores del contenido de cloruros que tolera cada tipo de acero inoxidable antes de iniciar su corrosión en cualquier tipo de hormigón y el que resulta de aplicar cualquiera de las ecuaciones de PREN, al igual que otros autores han hecho para relacionar este número con los resultados de sus ensayos experimentales [265]. Dicha relación se discute a

continuación en función del tipo de cemento y de la ecuación empleada para el cálculo del PREN.

En cuanto al tipo de fórmula para el cálculo del PREN, puede observarse que la fórmula que propusieron Rondelli et al. es la que ofrece una mayor consonancia con el ranking que se obtiene de los ensayos de penetración de cloruros en ambos hormigones, tal y como reflejan los valores de R^2 que se obtuvieron al hacer la correlación. Mientras que el ajuste del PREN clásico a los resultados obtenidos empleando el hormigón OPC (Figura 102) ofreció un valor de R^2 de 0.79, con la fórmula de Rondelli el valor fue de 0.88. Igual sucede con los resultados obtenidos en el hormigón con adiciones (Figura 103), para los que se obtuvieron valores de R^2 de 0.92 y 0.97 con las fórmulas del PREN clásico y PREN Rondelli respectivamente. El mejor ajuste de la fórmula de Rondelli a los resultados experimentales se debe a que los aceros inoxidables empleados en la presente tesis incorporan Mn y esta fórmula tiene en cuenta este elemento de aleación.

En lo que se refiere al tipo de cemento, OPC (Figura 102) o SL (Figura 103), puede observarse que, independientemente de la fórmula empleada para el cálculo del PREN, existe una mejor correlación entre el ranking ofrecido por el PREN y los ensayos de penetración de cloruros cuando el hormigón que se emplea es el SL, tal y como indican los valores que se obtuvieron para R^2 . Mientras la relación entre los PREN y el resultado que se obtuvo de los ensayos de corrosión cuando se utilizó el hormigón OPC ofrece un valor de R^2 de 0.79 (PREN Clásica) y 0.88 (PREN Rondelli), para el caso del hormigón SL los valores son 0.92 y 0.97 respectivamente. Este hecho podría deberse a que el hormigón con adiciones resulta un medio más ácido (dentro de lo básico que sigue siendo) para las armaduras que el hormigón OPC y son precisamente estos medios, los ácidos, los que se utilizaron para la obtención de las expresiones del PREN.

Puede resultar especialmente interesante resaltar este último resultado, el mejor ajuste del PREN cuando se emplea el cemento con adiciones, ya que algunos investigadores aseguran en [178] que los resultados obtenidos del empleo de las fórmulas del PREN no son extrapolables a lo que sucede en los ambientes alcalinos del hormigón. Pero en la presente tesis doctoral se ha encontrado una correlación que podría cuestionar estas negativas tan tajantes debido a que no sólo se ha visto que el grado de correlación puede variar significativamente con el tipo de cemento, sino que incluso pueden llegar a obtenerse correlaciones propias de un buen ajuste. Esta cierta controversia existente justifica sin duda la necesidad de realizar más investigación en este campo para predecir mejor la resistencia de los aceros inoxidables a la corrosión por picaduras.

4.6. EXTENSIÓN DE LA VIDA ÚTIL EN RELACIÓN AL MÉTODO DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN EMPLEADO

En este apartado pretende estimarse la extensión que se produce en la vida útil de las estructuras de hormigón cuando se emplean armaduras de acero galvanizado y de acero inoxidable puesto que el alargamiento de la vida en servicio es de los principales aspectos que se valoran para determinar la idoneidad técnico-económica del empleo de un método de protección u otro.

Para ello, se va a estimar el tiempo que transcurre hasta el inicio de corrosión en una estructura de hormigón armado cuando está sometida a un ambiente con cloruros y para los casos en que se emplee hormigón OPC y SL y armaduras de acero al carbono, acero galvanizado y los tres tipos de acero inoxidable estudiados.

Para realización de las predicciones que se muestran en este apartado, se ha escogido un ambiente con cloruros, agente agresivo estudiado en la presente tesis doctoral. De entre las clases de exposición caracterizadas por la corrosión por cloruros, se ha elegido la denominada XS2, equivalente a la que se vería expuesto un elemento estructural permanentemente sumergido en agua de mar [71], asumiendo disponibilidad de oxígeno para que la corrosión pueda producirse.

Además, el diseño de la vida útil de las estructuras de hormigón realizado en el presente documento se ha basado en el estado límite de la despasivación de las armaduras y haciendo uso de un modelo fenomenológico basado en el de Tuutti pero que incorpora recientes modificaciones que pueden encontrarse en el *Código Modelo de la FIB* [135]. En el caso del acero galvanizado también se ha considerado como parte de la vida útil la etapa de consumo del recubrimiento galvanizado, puesto que en esta etapa las prestaciones de la estructura no se ven afectadas, ya que los productos de corrosión del Zn no son voluminosos y no conducen ni a la pérdida de adherencia ni a la fisuración del hormigón.

La elección de la despasivación de las armaduras como estado límite tiene la ventaja de que el diseño queda en el lado de la seguridad. La imposición de este estado límite es de trascendental importancia para asegurar la seguridad de las estructuras, habida cuenta de la existente variabilidad del umbral de cloruros de cualquier tipo de armadura metálica, ya sea de acero al carbono, de acero galvanizado o de cualquier tipo de acero inoxidable.

A continuación, se detalla el diseño de vida útil de una estructura de hormigón con cada uno de los armados comentados (acero al carbono, acero galvanizado y acero inoxidable) y se muestra el tiempo hasta la iniciación de la corrosión en cada una de las alternativas.

4.6.1. Vida útil de una estructura de hormigón con armadura de acero al carbono

La Tabla 30 muestra los valores que se han elegido para cada uno de los parámetros para el diseño y se justifica el porqué de su elección.

El *Código Modelo de la FIB* [135] define el contenido crítico de cloruros como *el contenido de cloruros totales que conduce a la despasivación de la superficie de una armadura y a la iniciación de la disolución del hierro*. Para el caso del acero al carbono, el *Código Modelo de la FIB* [135] asume un umbral de cloruros de 0.6 ± 0.15 % sobre el peso de cemento, sin hacer distinción respecto al tipo de cemento. En la presente tesis doctoral se ha escogido este valor para el hormigón OPC puesto que este número es el valor de referencia en las normativas internacionales para el caso del acero al carbono en hormigón fabricado con cemento Portland y, pese a que puedan encontrarse en la literatura valores medios algo mayores, el diseño con 0.6% quedará del lado de la seguridad. Para el caso del acero al carbono en el hormigón SL, no se ha tomado el valor de 0.6% puesto que los estudios que se encuentran en la literatura para cementos con escorias ofrecen valores para el umbral de cloruros del acero al carbono menores que cuando éste se embebe en OPC [266,267]. Es por

ello que en la presente tesis doctoral se ha escogido como umbral de cloruros del acero al carbono en el hormigón SL el valor de 0.3 ± 0.15 % sobre el peso de material cementicio, algo por debajo del promedio de los resultados encontrados en la bibliografía sobre umbral de cloruros del acero al carbono en cementos con altas cantidades de escorias [266,267], para realizar un diseño del lado de la seguridad.

Tabla 30. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón con acero al carbono bajo una clase de exposición XS2 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design

Parámetro	Notación	Unidades	Alternativa	Valor
Contenido crítico de cloruros	C_{crit}	% sobre peso cemento	Acero al carbono-hormigón OPC	0.6 ± 0.15
			Acero al carbono-hormigón SL	0.3 ± 0.15
Contenido de cloruros inicial del hormigón	C_0	% sobre peso cemento	-	0
Contenido de cloruros en la zona de convección	$C_{S,\Delta x}$	% sobre peso cemento	-	2.78
Recubrimiento	a	mm	-	50
Profundidad de la zona de convección	Δx	mm	-	0
Variable de transferencia del ambiente	k_e	-	-	1
Variable de regresión	b_e	-	-	4800
Temperatura de referencia	T_{ref}	K	-	293
Temperatura del elemento estructural o del ambiente	T_{real}	K	-	293
Coeficiente de migración de cloruros*	$D_{RCM,0}$	$mm^2/año$	OPC	2042
			SL	338
Tiempo de referencia	t_0	años	-	1
Factor de envejecimiento	n	-	OPC	-0.24
			SL	0.5

*Como coeficientes de transporte de cloruros se han empleado los coeficientes de difusión procedentes de los ensayos de penetración natural, tal y como permite el Código Modelo [135]

Como contenido de cloruros inicial del hormigón, C_0 , ha sido asumido el valor de 0 tanto para el hormigón OPC como para el SL, puesto que se ha considerado que las materias primas que se han empleado no están contaminadas de estos iones.

Puesto que se ha supuesto que la estructura de la que va a predecirse su vida útil va a estar permanentemente sumergida en agua de mar, la zona de convección se ha considerado inexistente (es decir, Δx es 0 mm), siguiendo las prescripciones del *Código Modelo de la FIB* [135].

El contenido de cloruros a la profundidad $\Delta x = 0$ ($C_{S,\Delta x}$) es por tanto el contenido acumulado en la superficie. El *Código Modelo de la FIB* [135] indica que, en elementos permanentemente sumergidos en agua de mar, y expuestos a una concentración de cloruros constante, la saturación de cloruros en la superficie por acumulación de estos iones se alcanza en tiempos relativamente cortos respecto a la vida útil. Por ello, considera este parámetro como el contenido de saturación de cloruros del hormigón. Para una concentración de cloruros de 30 g/l, similar a la del agua de mar, y un hormigón fabricado con cemento Portland, el contenido de saturación es 2.78 % respecto al peso de cemento. En la presente tesis doctoral se ha supuesto que los hormigones objeto de estudio presentan dicho valor de saturación.

De acuerdo a lo prescrito en el Eurocódigo 2 [191], en un ambiente con cloruros, debería proveerse a la estructura de un recubrimiento mínimo de hormigón que asegurase la transmisión de fuerzas de adherencia y la protección de las armaduras contra la corrosión. Se ha considerado una clase estructural para la estructura de 6, de acuerdo con las recomendaciones del Eurocódigo 2 [191] para una vida útil de 100 años y de acuerdo a la clase resistente del hormigón, la geometría y el aseguramiento o no del control de calidad. Además, puesto que se ha considerado que la estructura estará expuesta a la corrosión inducida por los cloruros del agua de mar en elementos sumergidos, es decir, bajo la clase de exposición XS2. Por todo ello, ha sido elegido un recubrimiento de hormigón de 50 mm para el elemento estructural del que se pretende predecir su vida útil. En función del resultado de vida útil que se desprenda del estudio realizado con cada uno de los dos hormigones considerados, este recubrimiento será aumentado o disminuido para cumplir con una vida útil de 100 años.

El coeficiente de difusión de cloruros es una variable dependiente del tiempo, y de otros factores, y se ha calculado atendiendo a las prescripciones del *Código Modelo de la FIB* [135], concretamente siguiendo la expresión:

$$D_{ap} = k_e * D_{RCM,0} * k_t * A(t)$$

Ecuación 22

Donde

k_e es la variable de transferencia del ambiente (adimensional), y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$k_e = e^{b_e \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{real}} \right)}$$

Ecuación 23

Donde

b_e es la variable de regresión (K), se tomó un valor de 4800 K, como se indica en [135].

T_{ref} es la temperatura de referencia (K), se tomó el valor de 293 K (es decir, 20 °C), y se consideró constante, como se indica en [135].

T_{real} es la temperatura del elemento estructural o del ambiente. Se ha asumido para la presente tesis doctoral una temperatura de 293 K (es decir, 20 °C).

$D_{RCM,0}$ se define, en principio, como el coeficiente de migración de cloruros (mm^2/s) a través del hormigón. No obstante, el *Código Modelo de la FIB* [135] permite escoger el coeficiente de difusión de cloruros si se han realizado ensayos de penetración natural de duración mayor

a unos meses. Es por ello que en la presente tesis doctoral se ha escogido para este parámetro, y para cada hormigón, el valor promedio de los coeficientes de difusión que se determinaron sobre las probetas que fueron expuestas a la disolución de cloruros durante 12 meses.

Para tener en cuenta el efecto del envejecimiento del coeficiente de difusión, el *Código Modelo de la FIB* [135] propone la función $A(t)$, y que sigue la siguiente expresión:

$$A(t) = \left(\frac{t_0}{t}\right)^a$$

Ecuación 24

Donde

t_0 es el tiempo de referencia (años), se consideró 1 año (12 meses, el tiempo correspondiente al coeficiente de difusión determinado a partir de las probetas expuestas durante el mayor tiempo de ensayo),

a es el exponente de envejecimiento (adimensional). El exponente de envejecimiento fue determinado, para cada hormigón (OPC y SL), empleando los coeficientes de difusión que se hallaron en estos hormigones tras 3, 6 y 12 meses de exposición tras los curados de 28 y 90 días. Para el hormigón OPC, resultó un exponente de -0.24, siendo 0.5 para el hormigón con adiciones.

Por último, se escogió el valor de 1 para la variable de transferencia, como se prescribe en [135].

Finalmente, siguiendo las prescripciones del *Código Modelo de la FIB* [135] y empleando los valores explicados para los parámetros de entrada de la Tabla 30, se ha calculado el tiempo de iniciación de la corrosión de una estructura expuestas a la penetración de cloruros en un ambiente permanentemente sumergido en agua de mar. Los resultados se presentan por tipo de hormigón.

Estructura fabricada con el hormigón OPC

En la *Figura 104* se indica el intervalo de tiempo en el que se iniciaría la corrosión de las armaduras, como resultado de introducir el umbral de cloruros para las armaduras de acero al carbono en el hormigón OPC como un intervalo (0.45-0.75% spc) en el modelo de predicción de vida útil.

Para el caso de una estructura fabricada con el hormigón OPC y que embebe armaduras de acero al carbono (ver *Figura 104*), las predicciones indican que el inicio de corrosión se produciría tras 6 meses de exposición aproximadamente. La explicación de este hecho se debe a la baja resistencia a la penetración de cloruros que tiene el hormigón OPC, ya que fue diseñado intencionadamente con una relación agua/cemento de 0.6 con el objetivo de poder alcanzar el inicio de corrosión en las armaduras de acero galvanizado y de acero inoxidable en el tiempo establecido para la realización de la presente tesis doctoral.

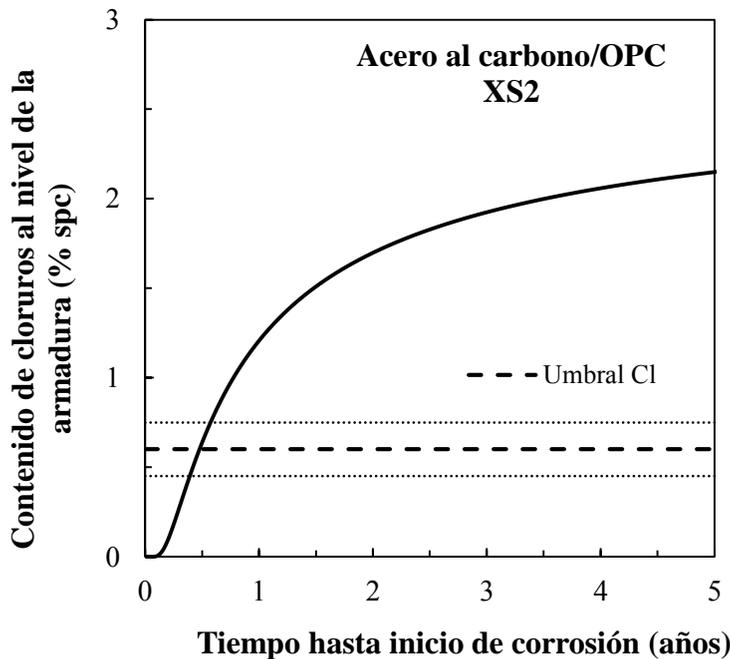


Figura 104. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC con acero al carbono bajo una clase de exposición XS2

Por este motivo, tendría un gran interés averiguar cuál sería la vida útil de una estructura con armaduras de acero al carbono si el hormigón fuera de mayor calidad. Para ello, se han realizado nuevas predicciones de vida útil empleando coeficientes de difusión menores al que reveló el hormigón OPC y manteniendo iguales el resto de parámetros del modelo. Concretamente, las predicciones se realizaron disminuyendo el coeficiente de difusión hasta el valor de $5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, que puede ser representativo de un hormigón con cemento Portland fabricado con una baja relación agua/cemento. La Figura 105 muestra los resultados obtenidos.

Las predicciones que se observan en la Figura 105 indican que la dotación del mínimo recubrimiento recomendado a una estructura de hormigón con cemento Portland y armaduras de acero al carbono que va a estar sometida a una clase de exposición XS2 podría garantizar la ausencia de corrosión durante un máximo de aproximadamente 5 años, incluso con un hormigón de elevada calidad.

De este resultado se deduce que, para garantizar que una estructura de hormigón con cemento Portland y armaduras de acero al carbono tenga una vida útil de 100 años en un ambiente de clase de exposición XS2, deben emplearse necesariamente espesores de recubrimiento de hormigón mayores al mínimo recomendado. La Figura 106 muestra el resultado de las predicciones de vida útil realizadas para espesores de recubrimiento crecientes.

La Figura 106 muestra que con empleo conjunto de un hormigón de elevada calidad y un espesor de recubrimiento de 150 mm, valor difícilmente justificable para la fabricación de una estructura, el inicio de corrosión comienza antes de los 25 años de exposición.

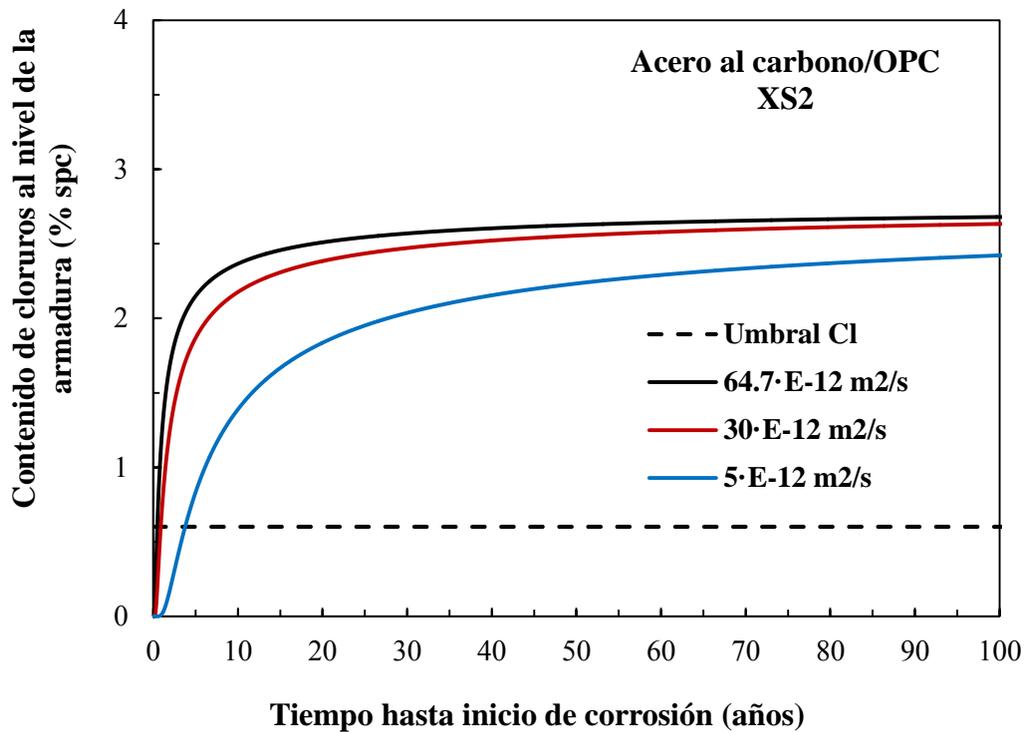


Figura 105. Influencia del D_{ap} en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón con cemento Portland y armaduras de acero al carbono sometida a una clase de exposición XS2

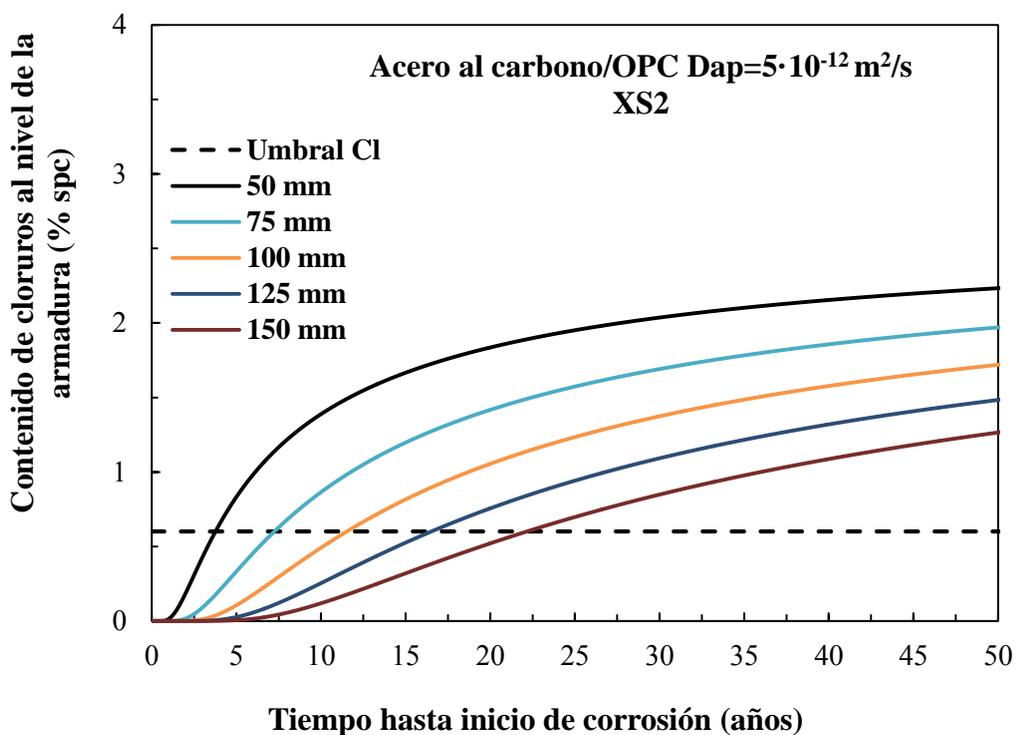


Figura 106. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC de elevada calidad ($D_{ap}=5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) y armaduras de acero al carbono bajo una clase de exposición XS2

De este resultado se deduce que, si se emplean armaduras de acero al carbono en una estructura fabricada con hormigón Portland que va a estar sometida a un ambiente de clase de exposición XS2, el objetivo de lograr una vida útil de 100 años es inalcanzable, y se vuelve necesario el empleo de métodos de protección frente a la corrosión, como pueden ser las armaduras de acero galvanizado o de acero inoxidable.

Estructura fabricada con el hormigón SL

En la Figura 107 se indica el intervalo de tiempo en el que se iniciaría la corrosión de las armaduras, como resultado de introducir el umbral de cloruros para las armaduras de acero al carbono en un hormigón con adiciones como un intervalo (0.15-0.45% spc) en el modelo de predicción de vida útil.

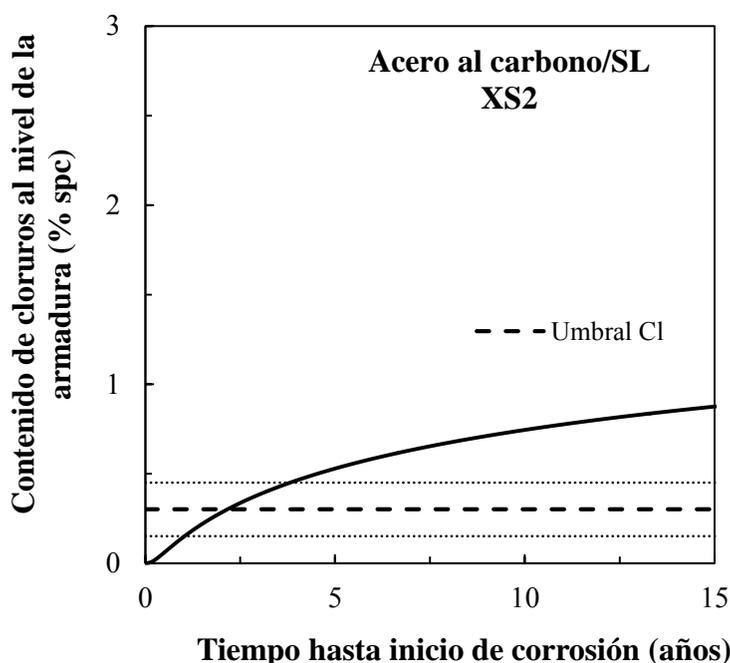


Figura 107. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón SL con acero al carbono bajo una clase de exposición XS2

Como se observa en la Figura 107, el inicio de la corrosión en las armaduras de acero al carbono se produciría después de aproximadamente 2.5 años de exposición si se emplease el hormigón SL. Este resultado supondría una mejora respecto al obtenido con el hormigón OPC, donde el inicio de corrosión ocurría tras apenas 6 meses de exposición. También puede apreciarse otra diferencia respecto a los resultados obtenidos con el hormigón OPC, y es que la variabilidad encontrada en el tiempo de inicio de corrosión (ver Figura 107) es mayor en el hormigón con adiciones, debido probablemente a la entrada más lenta de los cloruros en este tipo de hormigón, que producen una menor pendiente en la curva del contenido de cloruros.

En cualquier caso, cuando se emplea el hormigón SL tampoco se consigue una vida útil de 100 años si se utiliza el recubrimiento mínimo recomendado. La explicación de este hecho es la misma que se dio para el OPC, la baja resistencia a la penetración de cloruros con la

que se diseñó este hormigón para alcanzar el inicio de corrosión en las armaduras de acero galvanizado y de acero inoxidable en el tiempo establecido para la realización de la presente tesis doctoral.

Por ello, en este caso también tiene un gran interés averiguar cuál sería la vida útil de una estructura con armaduras de acero al carbono si el hormigón fuera de mayor calidad. Para ello, se han realizado nuevas predicciones de vida útil empleando coeficientes de difusión menores a los que reveló el hormigón SL y manteniendo iguales el resto de parámetros del modelo. En este caso, las predicciones se realizaron con valores de D_{ap} incluso menores que los empleados anteriormente, de acuerdo con la mayor resistencia a la penetración de cloruros que presentan los hormigones con escorias, como ha descrito con anterioridad en este documento. La Figura 108 muestra los resultados obtenidos.

A diferencia de lo que ocurría con el hormigón OPC, para el caso del hormigón SL (ver Figura 108), las predicciones indican que si se empleara un hormigón con adiciones cuyo D_{ap} fuera de $1.55 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, podría garantizarse una vida útil de 100 años para una estructura construida con el mínimo recubrimiento recomendado.

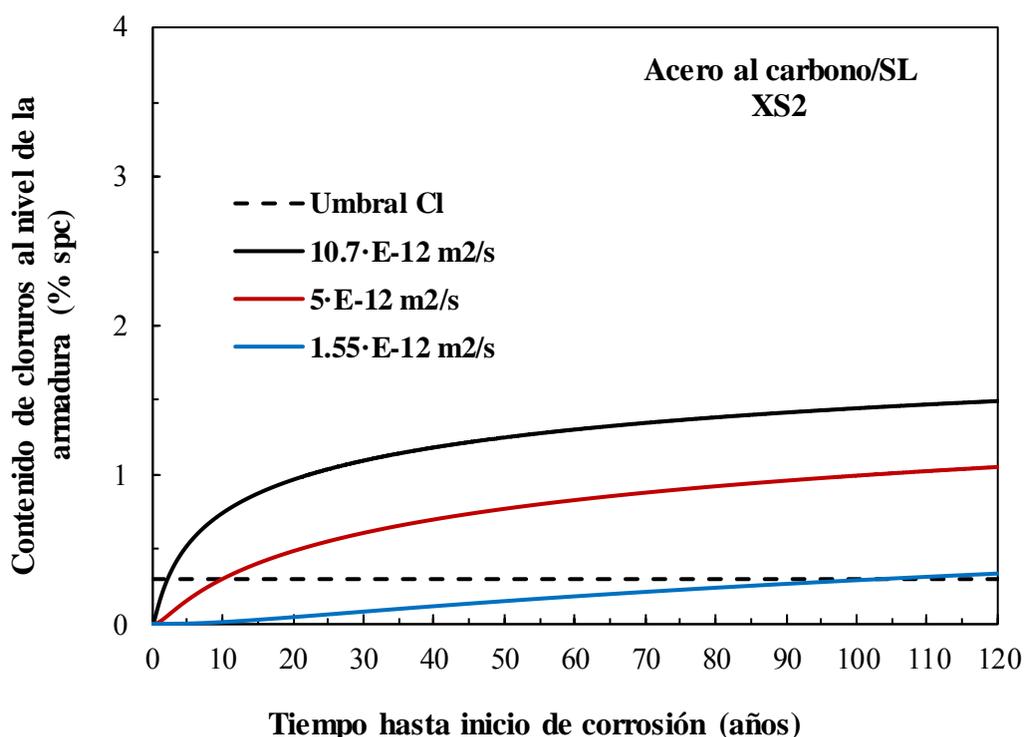


Figura 108. Influencia del D_{ap} en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón con cemento de escorias y filler calizo y armaduras de acero al carbono sometida a una clase de exposición XS2

En cualquier caso, la fabricación de un hormigón cuyo D_{ap} se encuentre en torno al valor obtenido de las predicciones, es un requerimiento de calidad elevado incluso aunque dicho hormigón contenga adiciones. El empleo de métodos de protección podría ayudar a relajar los requerimientos que se le deben exigir a un hormigón con adiciones cuando se pretende

que la vida útil de una estructura emplazada en un ambiente de clase de exposición XS2 sea de 100 años.

En los siguientes apartados se analiza si el empleo de armaduras de acero inoxidable y acero galvanizado podría garantizar una vida útil de 100 años para una estructura, manteniendo el espesor mínimo recomendado en las normativas. Además, también se realizan predicciones de vida útil con espesores de recubrimiento menores al recomendado en la normativa, con el fin de optimizar los materiales empleados en la estructura.

4.6.2. Vida útil de una estructura de hormigón armada con acero inoxidable

La Tabla 31 muestra los valores que se han elegido para cada uno de los parámetros para el diseño, y que son iguales que para el caso de la estructura de hormigón con armaduras de acero al carbono, a diferencia del contenido crítico de cloruros relativo al acero inoxidable empleado, y que viene de los ensayos de penetración de cloruros realizados en la presente tesis doctoral.

El resultado de las predicciones se muestra en la muestra Figura 109 y Figura 110 para el hormigón OPC y SL respectivamente.

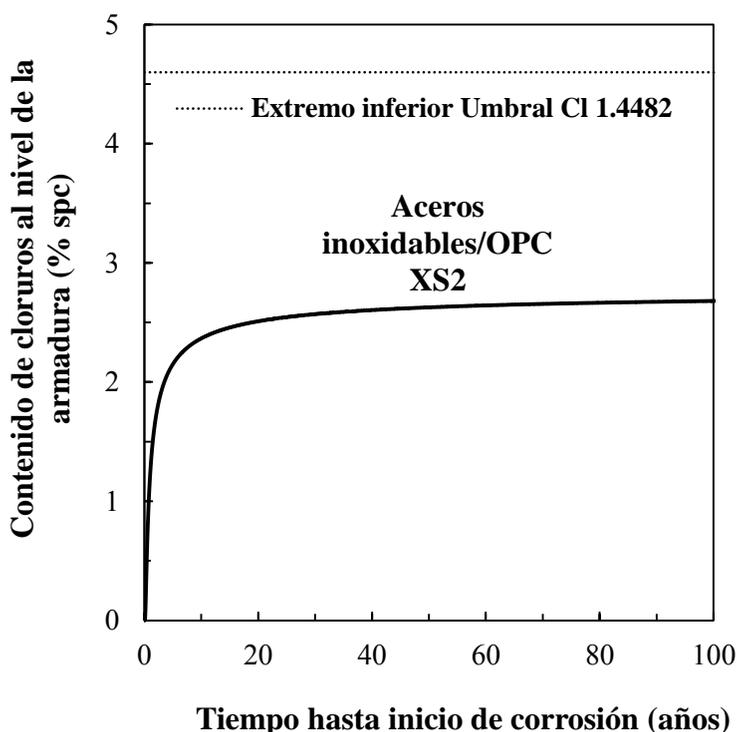


Figura 109. Tiempo hasta inicio de corrosión de estructura de hormigón OPC con acero inoxidable tipo 1.4482 bajo una clase de exposición XS2 en función del recubrimiento de hormigón

Como se puede apreciar en la Figura 109 (hormigón OPC) y Figura 110 (hormigón SL), tras 100 años de exposición al ambiente XS2 ni tan siquiera se alcanza el valor de contenido crítico de cloruros del acero inoxidable tipo 1.4482, el menos resistente a la corrosión de los analizados. Este resultado indica que cualquiera de las configuraciones analizadas, fruto de la combinación de los dos hormigones mencionados con cada uno de los aceros inoxidables

ensayados (tipo 1.4482, 1.4362 y 1.4462), satisfacen vidas útiles mayores de 100 años cuando se emplea el recubrimiento mínimo recomendado.

Tabla 31. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón con acero inoxidable bajo una clase de exposición XS2 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design

Parámetro	Notación	Unidades	Alternativa	Valor
Contenido crítico de cloruros	C_{crit}	% sobre peso cemento	Acero inoxidable 1.4482-hormigón OPC	5.1±0.5
			Acero inoxidable 1.4482-hormigón SL	3.2±0.7
			Acero inoxidable 1.4362-hormigón OPC	9.4±1.5
			Acero inoxidable 1.4362-hormigón SL	4.3±1.2
			Acero inoxidable 1.4462-hormigón OPC	11.5±1.3
			Acero inoxidable 1.4462-hormigón SL	5.5±2.7
Contenido de cloruros inicial del hormigón	C_0	% sobre peso cemento	-	0
Contenido de cloruros en la zona de convección	$C_{S,\Delta x}$	% sobre peso material cemento	-	2.78
Recubrimiento	a	mm	-	50
Profundidad de la zona de convección	Δx	mm	-	0
Variable de transferencia del ambiente	k_e	-	-	1
Variable de regresión	b_e	-	-	4800
Temperatura de referencia	T_{ref}	K	-	293
Temperatura del elemento estructural o del ambiente	T_{real}	K	-	293
Coeficiente de migración de cloruros	$D_{RCM,0}$	mm ² /año	OPC	2042
			SL	338
Tiempo de referencia	t_0	años	-	1
Factor de envejecimiento	n	-	OPC	-0.24
			SL	0.5

*Como coeficientes de transporte de cloruros se han empleado los coeficientes de difusión procedentes de los ensayos de penetración natural, tal y como permite el Código Modelo [268]

Por el motivo anterior, se estudia la posibilidad de disminuir el espesor de recubrimiento tanto del hormigón OPC (ver Figura 111) como del SL (ver Figura 112).

Los resultados de la Figura 111 y Figura 112 muestran que, con el empleo de armaduras de cualquiera de los tipos de acero inoxidable analizados (1.4482, 1.4362 y 1.4462), se garantizan vidas útiles ampliamente mayores de 100 años para las estructuras, independientemente de que sean fabricadas con el hormigón OPC o el SL.

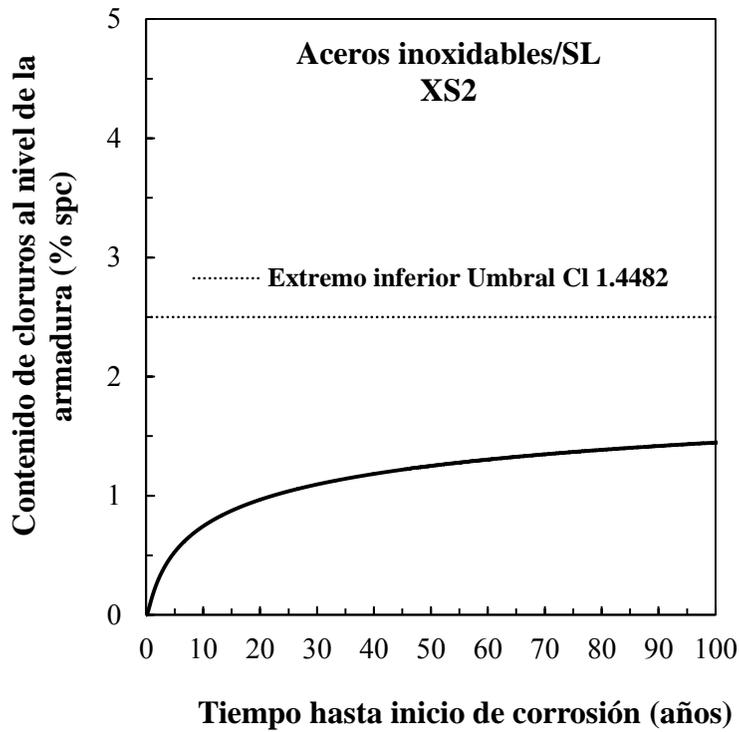


Figura 110. Tiempo hasta inicio de corrosión de estructura de hormigón SL con acero inoxidable tipo 1.4482 bajo una clase de exposición XS2 en función del recubrimiento de hormigón

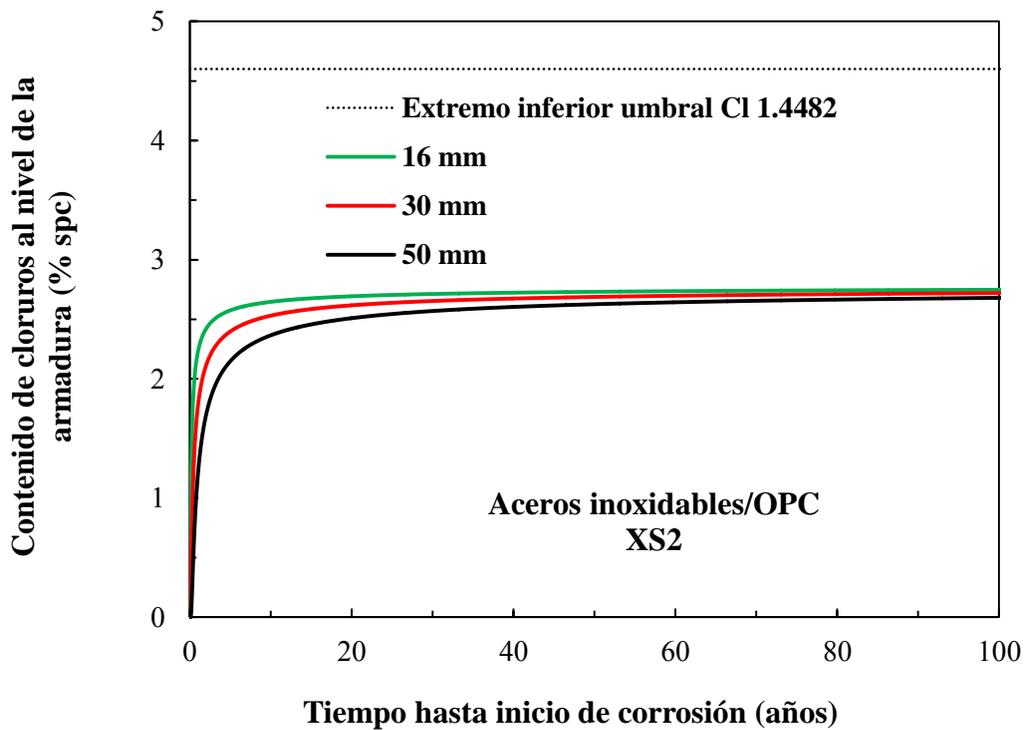


Figura 111. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC armada con acero inoxidable bajo una clase de exposición XS2

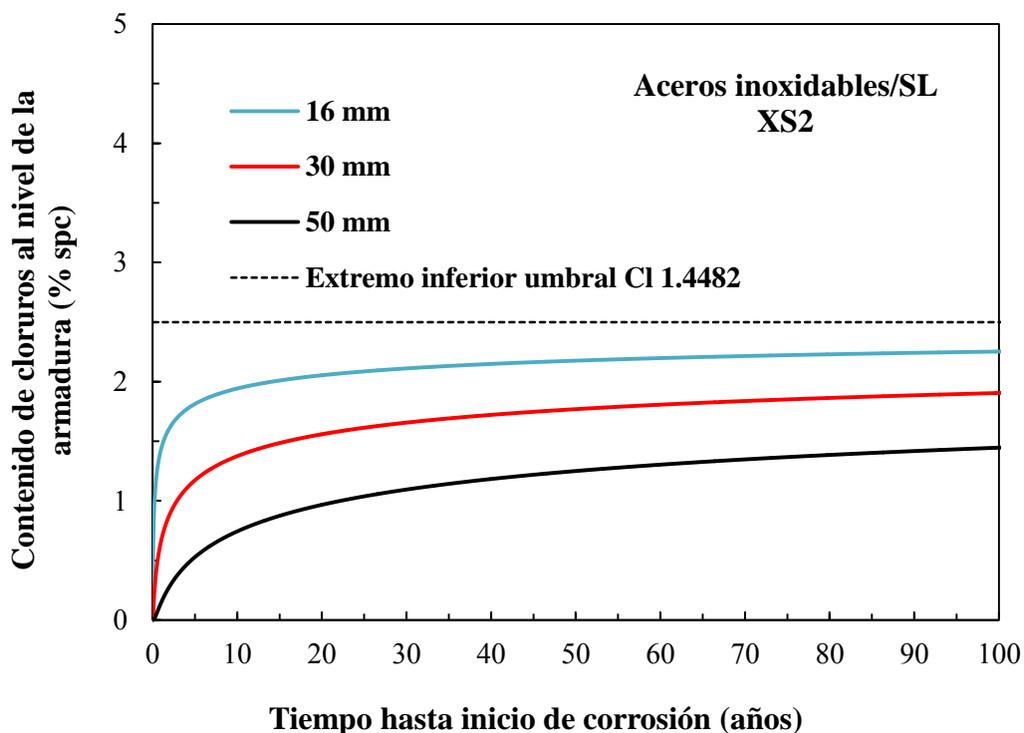


Figura 112. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón SL armada con acero inoxidable bajo una clase de exposición XS2

4.6.3. Vida útil de una estructura de hormigón armada con acero galvanizado

Para estudiar la vida útil con armadura galvanizada se han considerado dos supuestos: 1) que el fin de la vida útil termine con el inicio de corrosión del galvanizado y 2) que la vida útil culmine con la pérdida del recubrimiento galvanizado y comienzo de la corrosión del acero base.

Vida útil hasta el inicio de corrosión del recubrimiento galvanizado

La Tabla 32 muestra los valores que se han elegido para cada uno de los parámetros para el diseño, y que son los mismos que para el caso de la estructura de hormigón armada con acero al carbono, a diferencia del contenido crítico de cloruros, que se ha introducido el relativo al acero galvanizado.

Los valores de contenidos de cloruros que se indican en la Tabla 32 proceden de los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión por cloruros adicionados. Independientemente del hormigón empleado, las armaduras galvanizadas mantuvieron un estado pasivo de corrosión en el hormigón con un 0.6% de cloruros sobre el peso de cemento y adoptaron unas cinéticas de corrosión propias de un estado activo de corrosión para el contenido de cloruros del 1.5%, lo que indica que el contenido crítico de las armaduras galvanizadas está entre 0.6 y 1.5% sobre el peso de cemento. A la vista de estos resultados, y de los valores observados en la literatura para las armaduras galvanizadas [158–162], se empleó el valor de 1.5% sobre el peso de cemento para las predicciones con el hormigón OPC. Para el caso del hormigón SL, en vista de las mayores cinéticas de corrosión que

mostraron las armaduras galvanizadas en este hormigón respecto a las observadas en el caso del OPC, y teniendo en cuenta los escasos datos de contenido crítico de cloruros de las armaduras galvanizadas cuando se encuentran embebidas en cementos con adiciones [158–162], se ha escogido el valor de 0.75% sobre el peso de cemento para la realización de un análisis del lado de la seguridad.

Tabla 32. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón con acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design

Parámetro	Notación	Unidades	Alternativa		Valor
			Acero galvanizado-hormigón OPC	Acero galvanizado-hormigón SL	
Contenido crítico de cloruros	C_{crit}	% sobre peso cemento	Acero galvanizado-hormigón OPC	Acero galvanizado-hormigón SL	1.5±0.3 0.75±0.3
Contenido de cloruros inicial del hormigón	C_0	% sobre peso cemento	-	-	0
Contenido de cloruros en la zona de convección	$C_{S,\Delta x}$	% sobre peso material cemento	-	-	2.78
Recubrimiento	a	mm	-	-	50
Profundidad de la zona de convección	Δx	mm	-	-	0
Variable de transferencia del ambiente	k_e	-	-	-	1
Variable de regresión	b_e	-	-	-	4800
Temperatura de referencia	T_{ref}	K	-	-	293
Temperatura del elemento estructural o del ambiente	T_{real}	K	-	-	293
Coeficiente de migración de cloruros	$D_{RCM,0}$	mm ² /año	OPC	-	2042
			SL	-	338
Tiempo de referencia	t_0	años	-	-	1
Factor de envejecimiento	n	-	OPC	-	-0.24
			SL	-	0.5

*Como coeficientes de transporte de cloruros se han empleado los coeficientes de difusión procedentes de los ensayos de penetración natural, tal y como permite el Código Modelo [268]

Los resultados de las predicciones se analizan por tipo de hormigón.

Estructura fabricada con el hormigón OPC

La Figura 113 muestra la predicción de vida útil cuando se emplean armaduras de acero galvanizado en el hormigón OPC.

Tal y como se observa en la Figura 113, el inicio de corrosión en las armaduras galvanizadas comienza transcurrido apenas un año y medio de inmersión de la estructura en agua de mar.

A pesar de la mayor protección frente a la corrosión por cloruros del acero galvanizado respecto al acero desnudo, la calidad del hormigón OPC vuelve a ser la causante de que el inicio de corrosión de las armaduras ocurra a una edad tan temprana de exposición cuando se utiliza el espesor de recubrimiento mínimo recomendado. Es de destacar también en la Figura 113 la variabilidad en el tiempo transcurrido hasta el inicio de corrosión de las armaduras galvanizadas. Esto es debido a la introducción del umbral de cloruros del acero galvanizado en el modelo como un intervalo y no como un valor medio, con el objetivo de contemplar la variabilidad que presenta este parámetro.

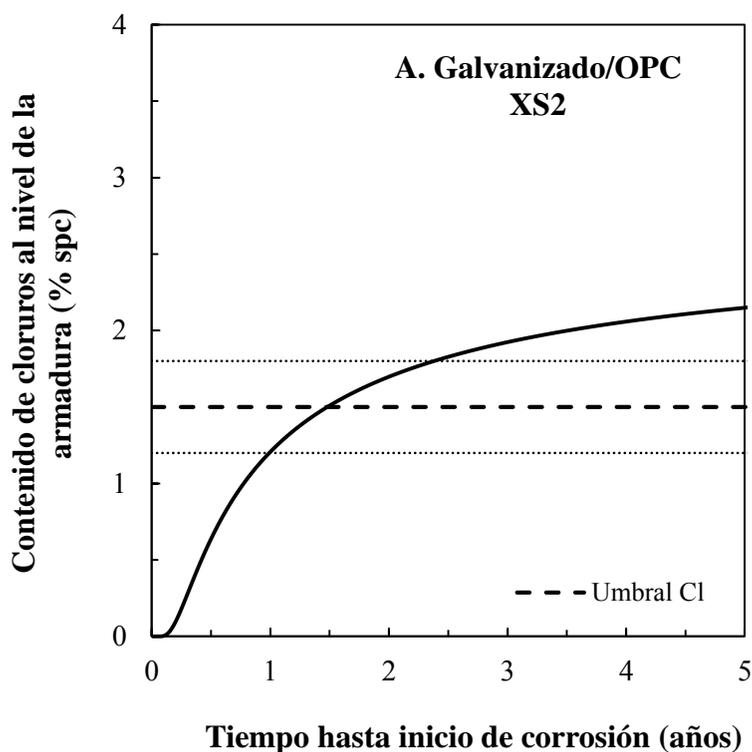


Figura 113. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC con acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2

Para lograr el objetivo de una vida útil de 100 años en una estructura fabricada con el hormigón OPC y armaduras de acero galvanizado, se prueba a realizar predicciones aumentando la calidad del hormigón (ver Figura 114).

Como puede observarse en la Figura 114, el inicio de corrosión ocurre en las armaduras galvanizadas antes de los 15 años incluso cuando se emplea un hormigón con un coeficiente de difusión de cloruros de $5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

No obstante, el recubrimiento empleado para la anterior predicción es el mínimo recomendado, luego se considera interesante realizar más predicciones de vida útil aumentando el espesor de recubrimiento. El resultado se muestra en la Figura 115.

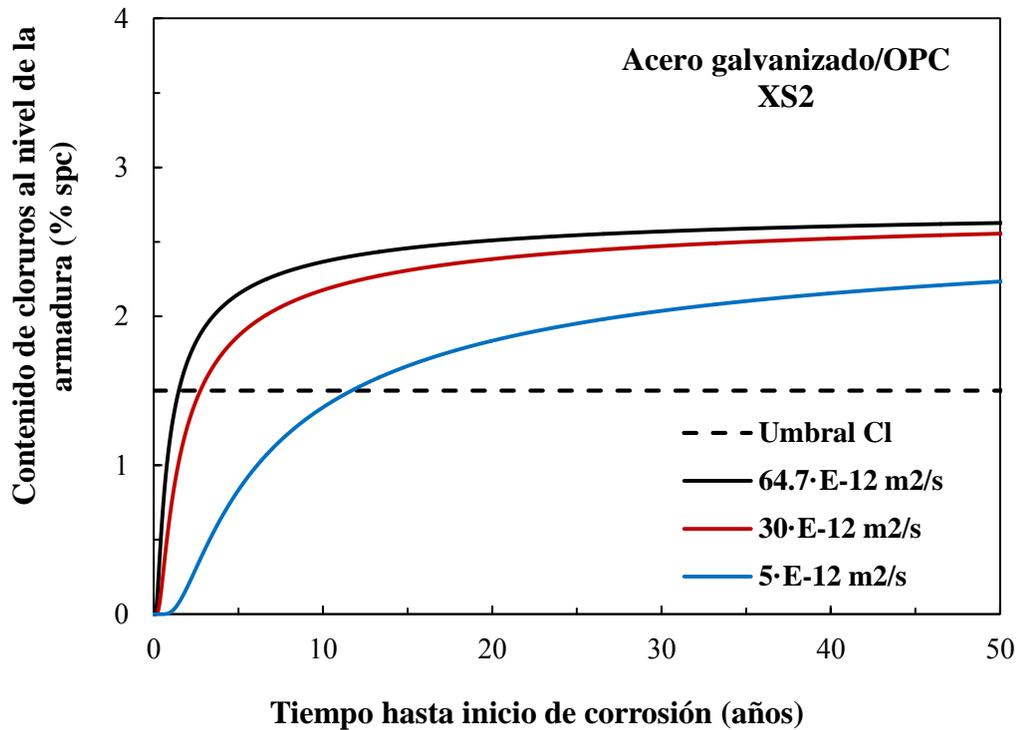


Figura 114. Influencia del D_{ap} en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón con cemento Portland y armaduras de acero galvanizado sometida a una clase de exposición XS2

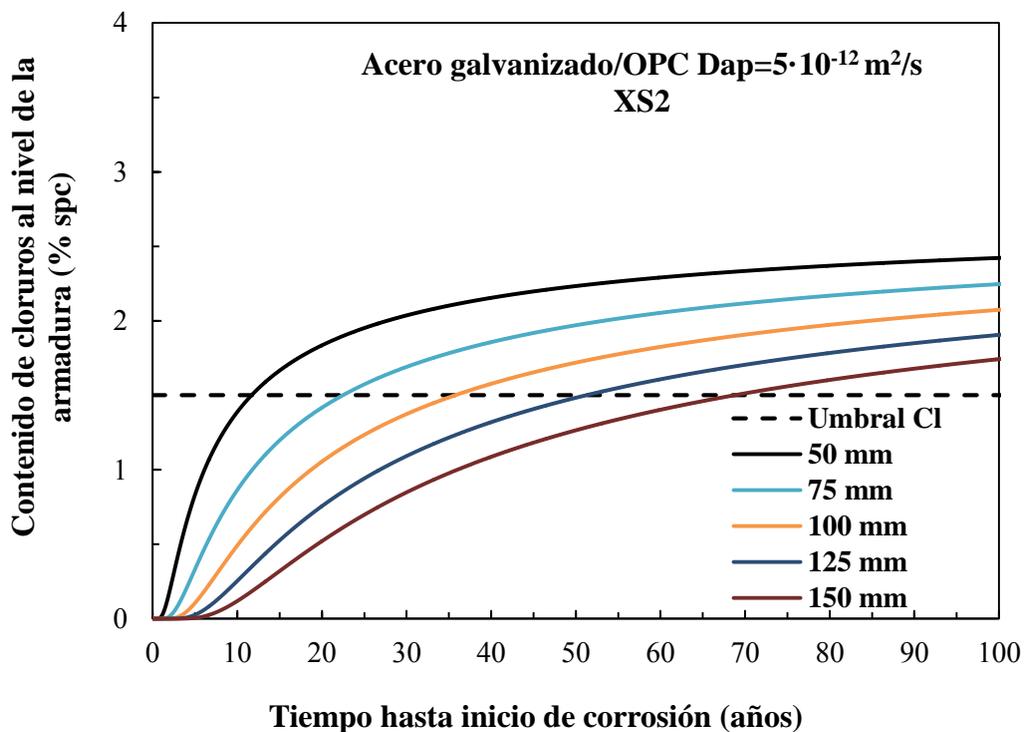


Figura 115. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC con $D_{ap}=5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ con armaduras de acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2

A la vista de los resultados de la Figura 115, tampoco se asegura para la estructura de hormigón OPC y armaduras de acero galvanizado una vida útil de 100 años cuando se la dota de un espesor de recubrimiento de 15 cm. Este hecho refleja que el objetivo de alcanzar 100 años de vida útil con una estructura fabricada con el hormigón OPC y armada con acero galvanizado es, aunque técnicamente posible, inabordable por las consecuencias que implicaría desde el punto de vista constructivo y económico, si se considera el final de la vida útil de la estructura cuando se inicia la corrosión en el recubrimiento galvanizado.

Estructura fabricada con el hormigón SL

La Figura 116 muestra el resultado que se ha obtenido sobre la predicción de vida útil cuando se emplean armaduras de acero galvanizado en el hormigón SL.

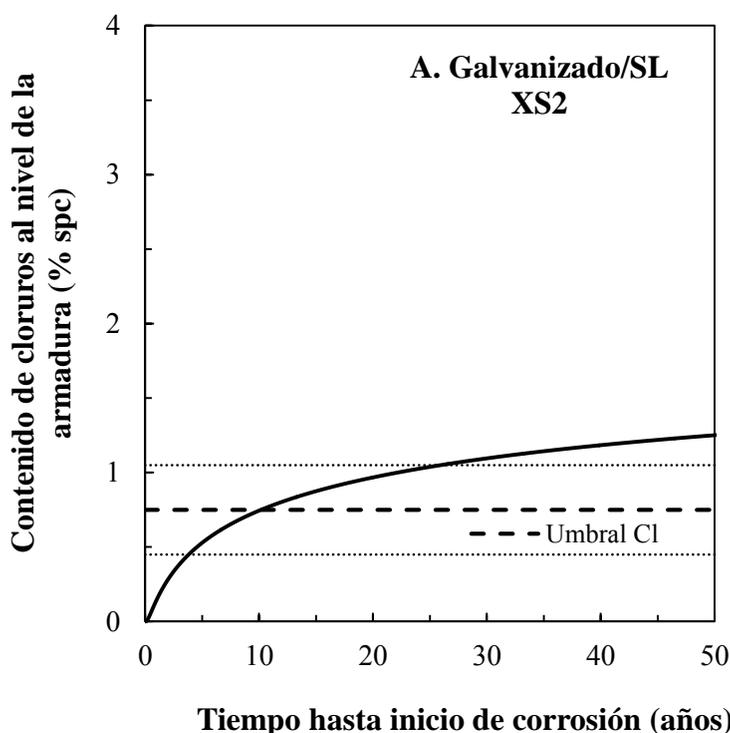


Figura 116. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón SL con acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2

La Figura 116 muestra que la corrosión se inicia en las armaduras galvanizadas cuando se cumplen aproximadamente 10 años de exposición de la estructura al ambiente analizado.

Como ya se ha comentado anteriormente, resulta interesante ver qué sucede si el hormigón es de mejor calidad. La Figura 117 muestra los resultados.

La Figura 117 muestra que es posible garantizar la inexistencia de corrosión durante 100 años en las armaduras galvanizadas incrementando la calidad del hormigón. Concretamente, el empleo de un hormigón con un D_{ap} de $3.47 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ o superior satisfaría el mencionado objetivo de vida útil (Figura 117), sin necesidad de incrementar el espesor de recubrimiento respecto al mínimo recomendado.

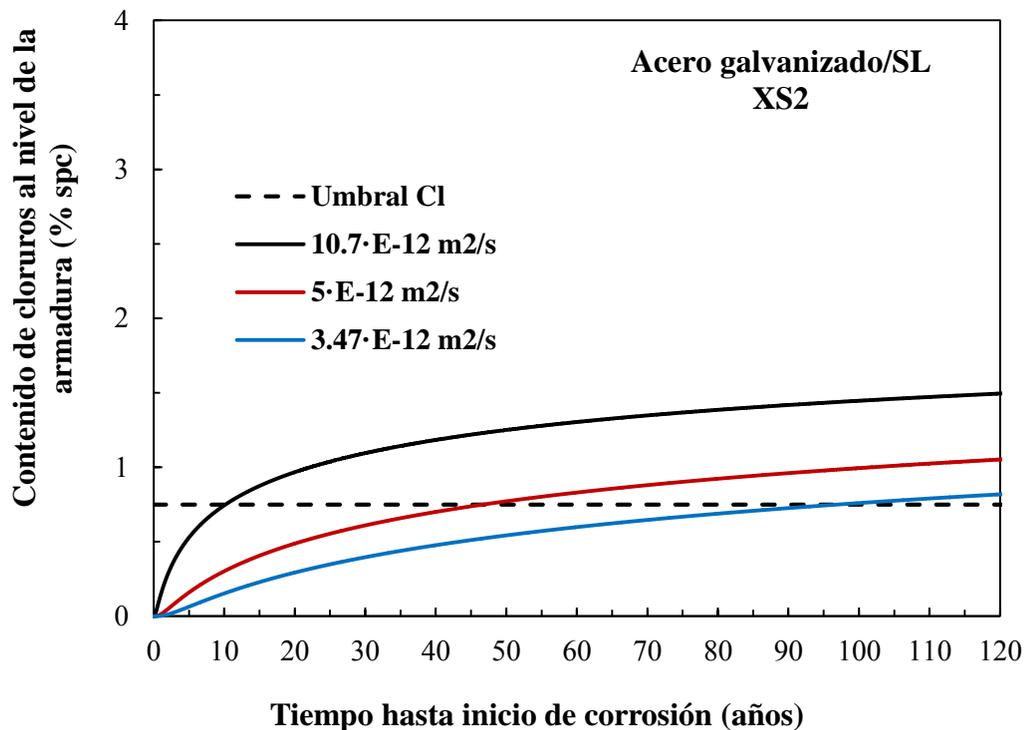


Figura 117. Influencia del D_{ap} en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón con escorias y filler calizo y armaduras de acero galvanizado sometida a una clase de exposición XS2

Vida útil hasta el consumo total del recubrimiento galvanizado

En este apartado se realizan predicciones de vida útil suponiendo que ésta finaliza cuando el recubrimiento galvanizado se destruye totalmente a consecuencia de la corrosión de los cloruros.

La Tabla 33 muestra los valores que se han dado a cada uno de los parámetros que intervienen en las predicciones, y que coinciden con los empleados en el supuesto anterior (fin de la vida útil cuando se inicia la corrosión en el recubrimiento), a excepción del contenido crítico de cloruros.

Para la elección del contenido crítico de cloruros que interviene en las siguientes predicciones, se han tenido en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión por penetración de cloruros. A la finalización de estos ensayos, no se observó ninguna sección en la que el recubrimiento galvanizado estuviera destruido por completo a lo largo del perímetro de la armadura en esa sección. De este hecho se deduce que las armaduras galvanizadas podrían tolerar contenidos de cloruros incluso superiores a los obtenidos tras la finalización de estos ensayos antes de que su recubrimiento se destruya por completo. A falta de datos en la literatura sobre contenidos de cloruros para los que se destruya el recubrimiento galvanizado por completo y comience la corrosión del acero base, y con objeto de realizar un diseño del lado de la seguridad, en las siguientes predicciones se emplean los contenidos de cloruros que se han desprendido de los ensayos de penetración realizados en la presente tesis doctoral, y que son 11 y de 6.6% sobre el peso de cemento para el hormigón OPC y SL respectivamente.

Tabla 33. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón con acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design

Parámetro	Notación	Unidades	Alternativa	Valor
Contenido crítico de cloruros	C_{crit}	% sobre peso cemento	Acero galvanizado-hormigón OPC	11.0±0.8
			Acero galvanizado-hormigón SL	6.6±1.4
Contenido de cloruros inicial del hormigón	C_0	% sobre peso cemento	-	0
Contenido de cloruros en la zona de convección	$C_{S,\Delta x}$	% sobre peso material cemento	-	2.78
Recubrimiento	a	mm	-	50
Profundidad de la zona de convección	Δx	mm	-	0
Variable de transferencia del ambiente	k_e	-	-	1
Variable de regresión	b_e	-	-	4800
Temperatura de referencia	T_{ref}	K	-	293
Temperatura del elemento estructural o del ambiente	T_{real}	K	-	293
Coeficiente de migración de cloruros	$D_{RCM,0}$	mm ² /año	OPC	2042
			SL	338
Tiempo de referencia	t_0	años	-	1
Factor de envejecimiento	n	-	OPC	-0.24
			SL	0.5

*Como coeficientes de transporte de cloruros se han empleado los coeficientes de difusión procedentes de los ensayos de penetración natural, tal y como permite el Código Modelo [268]

Los resultados de las predicciones de vida útil se muestran en la Figura 118 tanto para el hormigón OPC como para el SL.

Como se observa en la Figura 118, si se asume como estado límite el momento en que se alcanza en el hormigón OPC y SL un contenido de cloruros de 11 y de 6.6% sobre el peso de cemento respectivamente, puede asegurarse que la vida útil de una estructura en la que se emplean armaduras de acero galvanizado es superior a 100 años.

Estos resultados son muy diferentes a los que se predijeron cuando se supuso como estado límite de durabilidad el momento en que se iniciaba la corrosión en el recubrimiento, y que revelaron una vida útil de apenas 1.5 años cuando se emplea hormigón OPC y de unos 10 años cuando se emplea el hormigón SL.

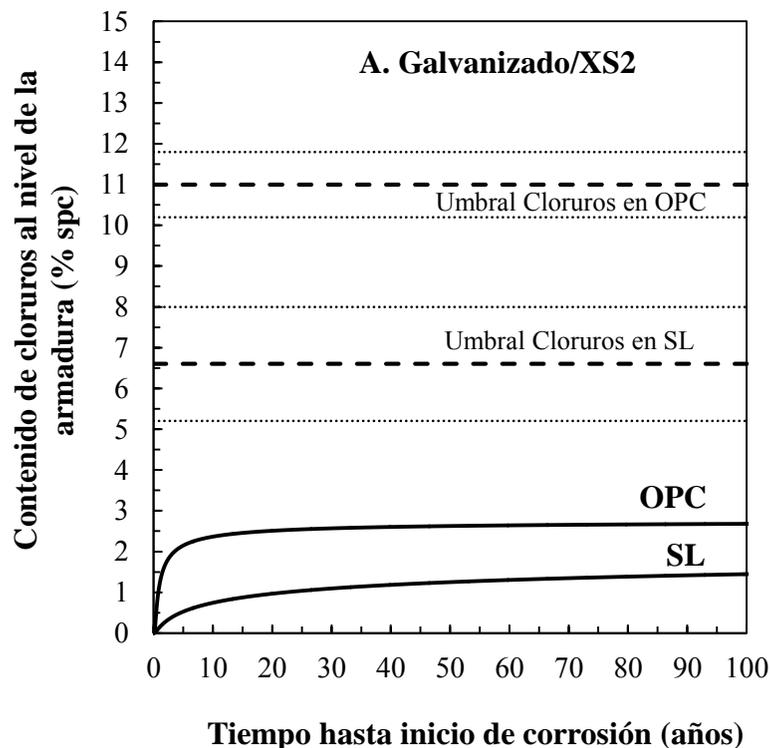


Figura 118. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC y SL con acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2

Además, de dichos resultados se deduce que podría incluso reducirse el recubrimiento de hormigón. La Figura 119 y Figura 120 muestran las predicciones de vida útil para estructuras de hormigón OPC y SL respectivamente que embeben armaduras de acero galvanizado.

Como puede observarse en las Figura 119 y Figura 120, la reducción del recubrimiento de hormigón al espesor mínimo permitido (16 mm) sigue garantizando vidas útiles de 100 años para las estructuras que embeben armaduras de acero galvanizado si se considera el estado límite de la disolución total del recubrimiento.

Importancia de la definición del estado límite para las estructuras de hormigón que embeben armaduras de acero galvanizado

En la presente tesis doctoral, se han comparado los resultados que producen en la vida útil de una estructura de hormigón con armaduras de acero galvanizado la imposición de dos estados límite de durabilidad.

Concretamente, un estado límite de durabilidad ha sido definido como el momento en que se inicia la corrosión de la capa galvanizada. El otro estado límite se ha hecho coincidir con el momento en que el recubrimiento galvanizado ha desaparecido totalmente.

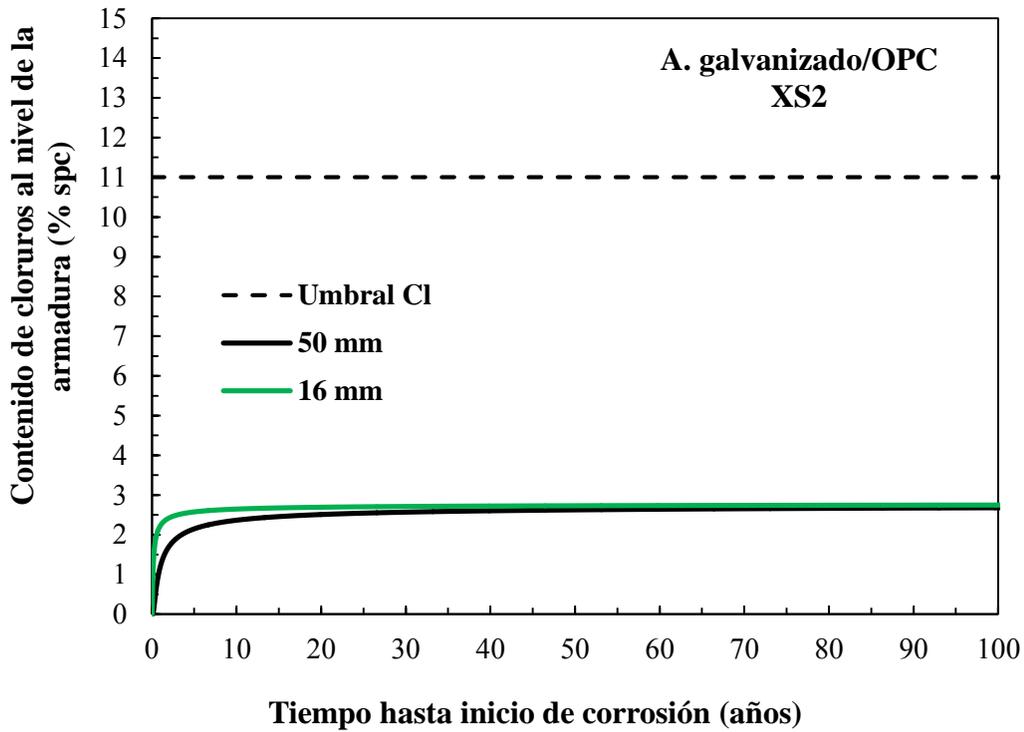


Figura 119. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón OPC con armaduras de acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2

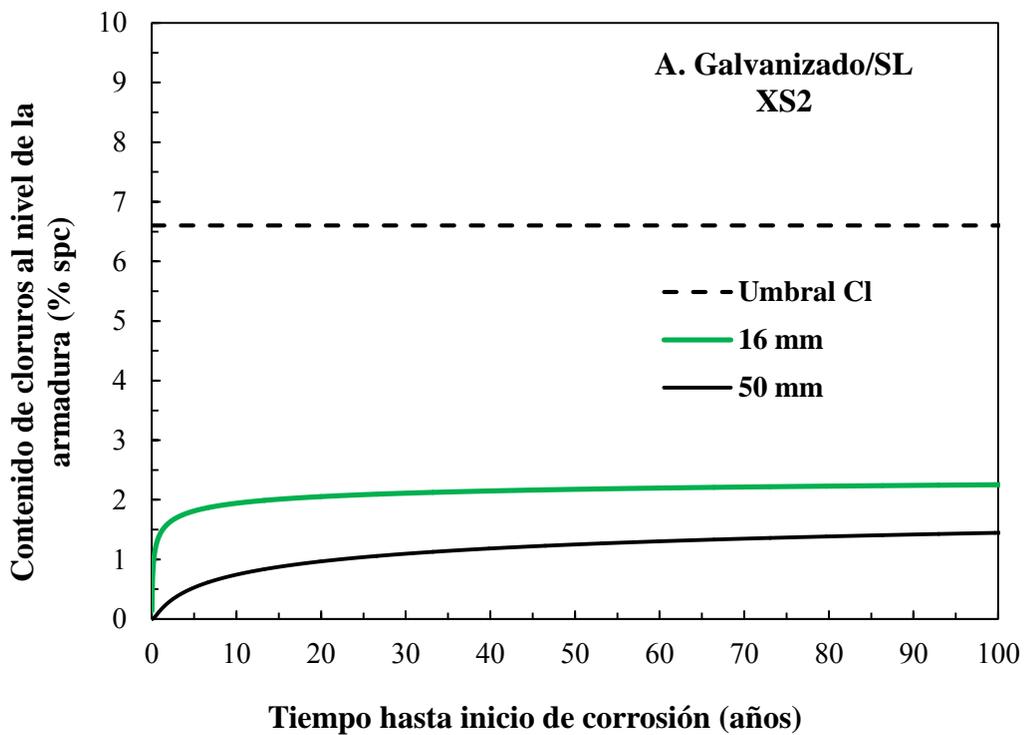


Figura 120. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón SL con armaduras de acero galvanizado bajo una clase de exposición XS2

El resultado de las predicciones empleando ambos estados límite ha conllevado a vidas útiles muy diferentes, no llegando en el primer caso a 20 años, mientras que en el segundo caso se superaban los 100 años.

De los resultados anteriores, se deduce que la definición del estado límite de durabilidad de una estructura de hormigón con armaduras de acero galvanizado tiene repercusiones muy importantes en la vida útil y debe tenerse muy presente por tanto en las predicciones cuando se emplea este método de protección.

4.6.4. Análisis comparativo de los resultados de vida útil

A continuación, se presentan de forma conjunta los resultados obtenidos en los apartados anteriores para cada tipo de armado analizado en la presente tesis doctoral.

En primer lugar, se muestran las predicciones de vida útil de las distintas configuraciones de hormigón armado analizadas cuando éstas se encuentran sometidas a una clase de exposición XS2 (ver Figura 121).

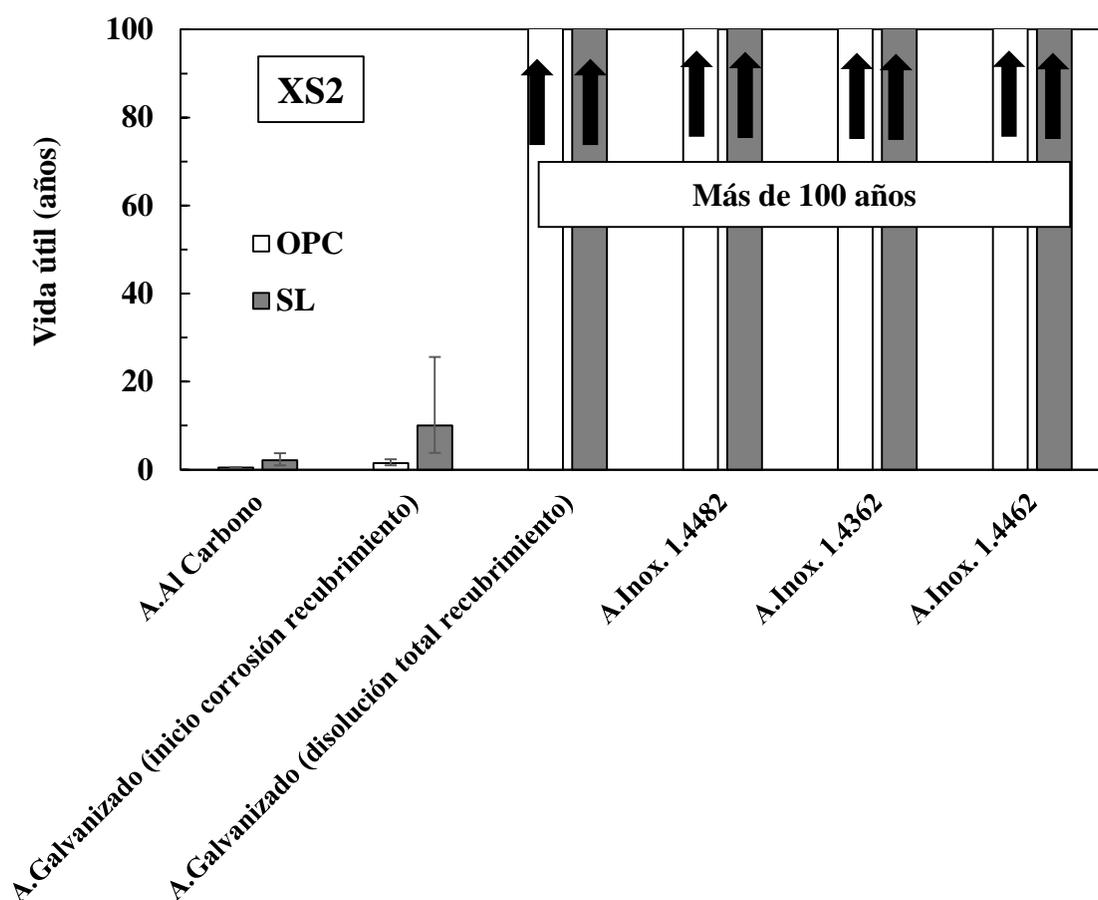


Figura 121. Tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura bajo una clase de exposición XS2

Como ya se comentó anteriormente, el inicio de corrosión de las armaduras de acero al carbono en este tipo de ambiente ocurre en los primeros años de exposición (ver Figura 121), independientemente del tipo de hormigón utilizado.

Para el caso de las estructuras con armaduras de acero galvanizado, se obtuvieron resultados completamente diferentes atendiendo al estado límite de durabilidad considerado. Cuando se considera el estado límite como el inicio de corrosión del recubrimiento galvanizado, se predicen vidas útiles que no superan los 10 años, si bien es cierto que se encuentra una gran diferencia entre el empleo del hormigón OPC y SL. Cuando se considera el estado límite como la disolución total del recubrimiento, la vida útil de 100 años estaría garantizada independientemente del hormigón empleado (ver Figura 121).

Por último, las predicciones realizadas para las estructuras que embeben armaduras de acero inoxidable indicaron también inexistencia de corrosión durante los primeros 100 años de exposición (ver Figura 121), sin importar el tipo de acero inoxidable ni el hormigón empleado.

Habida cuenta de los resultados obtenidos, se predijo para cada una de las alternativas de hormigón armado analizadas el espesor mínimo de recubrimiento que garantizaría una vida útil de 100 años cuando están expuestas a una clase de exposición XS2. La Tabla 34 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 34. Mínimo espesor de recubrimiento necesario en función del tipo de armado, del tipo de cemento y de la calidad del hormigón (D_{ap}) para la garantía de una vida útil de la estructura de 100 años

Tipo de acero	Tipo de hormigón	D_{ap} ($\cdot 10^{-12}$ m ² /s)	Espesor de recubrimiento (mm)
Al carbono	OPC	5	>150
	SL	1.55	50
Galvanizado (protección hasta inicio corrosión recubrimiento)	OPC	5	>150
	SL	3.47	50
Galvanizado (protección hasta disolución total recubrimiento)	OPC	64.7	16
	SL	10.7	16
Inoxidable 1.4482	OPC	64.7	16
	SL	10.7	16
Inoxidable 1.4362	OPC	64.7	16
	SL	10.7	16
Inoxidable 1.4462	OPC	64.7	16
	SL	10.7	16

Tal y como se resume en la Tabla 34, para garantizar que una estructura de hormigón que embebe armaduras de acero al carbono y que se encuentra sometida a una clase de exposición XS2 posea una vida útil de 100 años en, es necesario, en el caso del hormigón OPC, fabricar un hormigón de elevada calidad y además dotarla de espesores de recubrimiento mucho mayores al valor mínimo recomendado. En el caso del hormigón SL, se vuelve necesario también la realización de un hormigón con elevada calidad en lo que el D_{ap} se refiere. No

obstante, si se elabora un hormigón de esas características, el espesor mínimo recomendado sería suficiente para garantizar el objetivo de una vida útil de 100 años.

El empleo de armaduras de acero galvanizado en el hormigón OPC conlleva a resultados bien diferenciados en función del estado límite de durabilidad que se considere. Si se considera que la vida útil finaliza con el inicio de corrosión del recubrimiento, es necesaria la fabricación de hormigones de una elevada calidad y la dotación de recubrimientos iguales o mayores al mínimo recomendado para garantizar una vida útil de 100 años, y ni tan siquiera estas medidas parecen ser suficientes cuando se emplean hormigones Portland tradicionales. En cambio, si se considera que la vida útil finaliza en el momento que el recubrimiento galvanizado ha desaparecido totalmente, pueden disminuirse los requerimientos sobre la calidad del hormigón considerablemente (pudiendo ser válidos D_{ap} de hasta $11 \cdot 10^{-12}$ y $65 \cdot 10^{-12}$ m^2/s para el hormigón SL y OPC respectivamente) y puede establecerse el recubrimiento de hormigón en el mínimo permitido (16 mm).

Cuando se emplean armaduras de acero inoxidable, los resultados coinciden con los obtenidos con las armaduras de acero galvanizado cuando se considera el estado límite como la disolución total del recubrimiento galvanizado.

Estos resultados, obtenidos para una estructura situada en un ambiente concreto, dan una idea de la resistencia a corrosión de cada uno de los métodos de protección analizados en la presente tesis doctoral. Si se pretende que una estructura que va a estar sometida a un ambiente tipo XS2 tenga una vida útil de 100 años, el empleo de armaduras de acero al carbono sería totalmente descartable en hormigones de cemento Portland, por el valor desorbitado que debería adquirir el recubrimiento. En hormigones con adiciones, el empleo de armaduras de acero al carbono permitiría cumplir con vidas útiles de 100 años, pero el requerimiento sobre la calidad del hormigón es elevado.

Por todo lo anterior, en este tipo de ambiente parece razonable la utilización de métodos de protección de armaduras que lleven a espesores de recubrimiento asumibles para la construcción. Pero, dentro de los métodos a emplear, se vuelve imprescindible, en el diseño de un proyecto viable, la valoración de la opción más idónea en función de la agresividad del ambiente donde se encontrará la estructura y el requerimiento sobre vida útil.

En el siguiente apartado se predice la vida útil de una estructura de hormigón armado, variando el hormigón y el armado a emplear, cuando se encuentra sometida a distintas clases de exposición, con el objetivo de seleccionar el método de protección más idóneo para un ambiente determinado.

4.7. IDONEIDAD DEL MÉTODO DE PROTECCIÓN EN FUNCIÓN DEL TIPO DE ESTRUCTURA Y DEL AMBIENTE DE EXPOSICIÓN

En el apartado anterior se mostró el tiempo hasta la iniciación de la corrosión en diferentes alternativas de hormigón armado sometidas a la clase de exposición XS2 definida en la norma EN 206:2013 [71]. Resultado de las predicciones, se ha apreciado el diferente grado de protección frente a la corrosión de cada uno de los tipos de armados analizados. Además, se calcularon, para cada alternativa, los valores de espesor recubrimiento que garantizarían una vida útil de 100 años, analizando también la posibilidad de reducir el espesor mínimo de

recubrimiento recomendado en los casos que presentaron una durabilidad mayor al periodo objetivo con el ánimo de optimizar el diseño de la estructura.

Pero tal y como se mostró en la Tabla 3, la clase de exposición XS2 no es la única a la que una estructura puede verse sometida, sino que existen también otras clases, con sus correspondientes ambientes, y que presentan diferentes grados de agresividad para un miembro estructural.

En este apartado se pretende determinar la idoneidad de cada uno de los métodos de protección analizados en la presente tesis doctoral en función del tipo de ambiente de exposición al que la estructura pudiera verse sometida.

Para ello, se realiza la predicción de la vida útil de un miembro estructural cuando se encuentra sometido a dos clases de exposición distintas a la XS2. Las clases de exposición elegidas para el análisis son la XD1 y la XD3, donde la corrosión es inducida por cloruros de procedencia distinta a los marinos, y con objeto de aportar ejemplos de corrosión por cloruros de diferente procedencia y en distintos ambientes.

Vida útil de una estructura sometida a la clase de exposición XD1

El elemento estructural que se va a suponer para este ejemplo es el balcón de la primera planta de un edificio que se encuentra situado en una zona de nevadas frecuentes y junto a una calle en la que se aplican sales de deshielo, por lo que dicho elemento estructural se ve sometido a la acción de cloruros aerotransportados.

La Tabla 35 muestra los valores que se han elegido para cada uno de los parámetros que intervienen en el modelo de predicción de vida útil. A continuación, se explica el motivo de la elección de cada uno de ellos.

El valor de contenido crítico de cloruros de cada alternativa de hormigón armado se mantiene igual que para las predicciones realizadas anteriormente en la presente tesis doctoral. Para las armaduras de acero galvanizado, las predicciones se realizan considerando sólo para los contenidos críticos de 1.5 y 0.75% sobre el peso de cemento para el hormigón OPC y SL.

Igual sucede con el contenido de cloruros inicial del hormigón, que se supone cero, es decir, el hormigón no contaminado de estos iones previamente a la exposición.

El contenido de cloruros en la zona de convección sí depende de la clase de exposición puesto que es precisamente ésta última la que determina la existencia de esta zona. En elementos sujetos a cloruros aerotransportados, no existe zona de convección, atendiendo al *Código Modelo de la FIB* [135]. Por ello, el contenido de cloruros en la zona de convección es entonces el contenido de cloruros en la superficie y su valor viene determinado por la distancia del elemento a la fuente de cloruros, como está prescrito en el *Código Modelo de la FIB* [135]. Para el presente ejemplo, se ha supuesto una distancia en horizontal del balcón a la carretera de 2 m y una distancia en vertical de 4 m. En estas condiciones, el contenido de cloruros máximo que podrá encontrarse en el elemento estructural es de 0.5% respecto al peso de cemento.

Además, la propia clase de exposición también influye en ciertos requerimientos estructurales, como el recubrimiento de hormigón. Para la clase de exposición XD1, el espesor mínimo recomendado es de 45 mm.

El resto de variables de la Tabla 35 se mantienen invariables respecto al ejemplo anterior.

Tabla 35. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón armado bajo una clase de exposición XD1 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design

Parámetro	Notación	Unidades	Alternativa	Valor
Contenido crítico de cloruros	C_{crit}	% sobre peso cemento	Acero al carbono-hormigón OPC	0.6±0.15
			Acero al carbono-hormigón SL	0.3±0.15
			Acero galvanizado-hormigón OPC	1.5±0.3
			Acero galvanizado-hormigón SL	0.75±0.3
			Acero inoxidable 1.4482-hormigón OPC	5.1±0.5
			Acero inoxidable 1.4482-hormigón SL	3.2±0.7
			Acero inoxidable 1.4362-hormigón OPC	9.4±1.5
			Acero inoxidable 1.4362-hormigón SL	4.3±1.2
			Acero inoxidable 1.4462-hormigón OPC	11.5±1.3
			Acero inoxidable 1.4462-hormigón SL	5.5±2.7
Contenido de cloruros inicial del hormigón	C_0	% sobre peso cemento	-	0
Contenido de cloruros en la zona de convección	$C_{s,\Delta x}$	% sobre peso cemento	-	0.5
Recubrimiento	a	mm	-	45
Profundidad de la zona de convección	Δx	mm	-	0
Variable de transferencia del ambiente	k_e	-	-	1
Variable de regresión	b_e	-	-	4800
Temperatura de referencia	T_{ref}	K	-	293
Temperatura del elemento estructural o del ambiente	T_{real}	K	-	293
Coeficiente de migración de cloruros	$D_{RCM,0}$	mm ² /s	OPC	$2.04 \cdot 10^{-3}$
			SL	$3.38 \cdot 10^{-3}$
Tiempo de referencia	t_0	años	-	1
Factor de envejecimiento	n	-	OPC	-0.24
			SL	0.5

*Como coeficientes de transporte de cloruros se han empleado los coeficientes de difusión procedentes de los ensayos de penetración natural, tal y como permite el Código Modelo [268]

Teniendo en cuenta lo anterior, pueden realizarse las predicciones de vida útil. La Figura 122 muestra el resultado para las armaduras de acero al carbono en hormigón OPC.

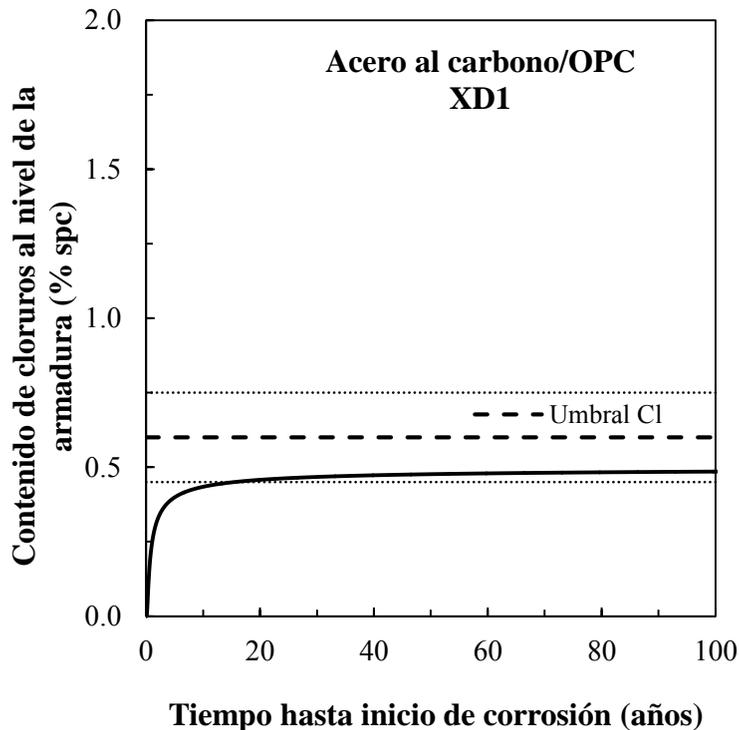


Figura 122. Tiempo hasta inicio de corrosión en una estructura de hormigón OPC armada con acero al carbono y bajo una clase de exposición XD1

Tal y como se aprecia en la Figura 122, la corrosión de las armaduras de acero al carbono podría comenzar a producirse a los 13 años de exposición, cuando el contenido de cloruros en el hormigón al nivel de las armaduras alcanza el extremo inferior del umbral de cloruros (0.45% spc). Este resultado pone de manifiesto la necesidad de emplear un método de protección si quiere garantizarse una vida útil para la estructura de 100 años.

Puesto que a esta edad el contenido de cloruros no llega ni al 0.6% respecto al peso de cemento (ver Figura 122), el empleo de armaduras de acero galvanizado, con un umbral entre 1.2 y 1.8% spc, se vuelve más que suficiente para garantizar la vida útil de 100 años para el elemento estructural estudiado.

Pero el empleo de las armaduras galvanizadas no sólo permite garantizar la vida útil de 100 años sino que puede reducirse el espesor de recubrimiento al mínimo exigido por cuestiones estructurales, como se muestran en la Figura 123.

Cuando se emplea el hormigón SL en este tipo de ambiente, no es necesario recurrir a ningún método de protección frente a la corrosión, tal y como puede observarse en la Figura 124, donde se ve que el inicio de corrosión en las armaduras de acero al carbono se produce pasados los 100 años de vida útil establecidos en proyecto.

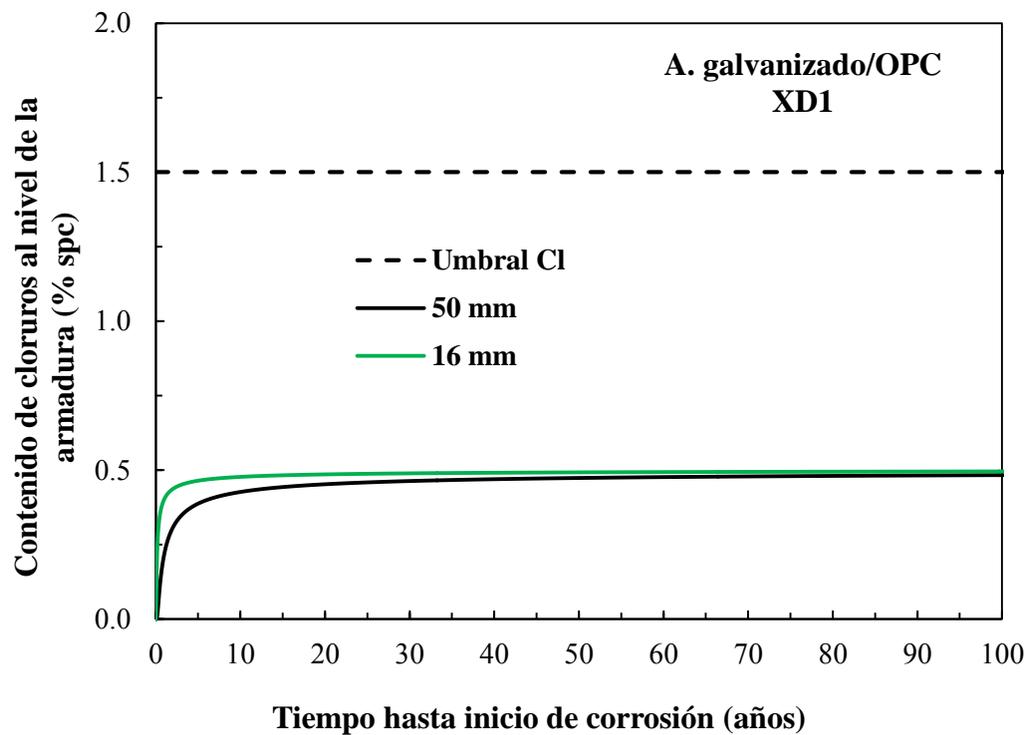


Figura 123. Influencia del espesor de recubrimiento en el tiempo hasta inicio de corrosión en una estructura de hormigón OPC con armaduras de acero galvanizado bajo la clase de exposición XDI

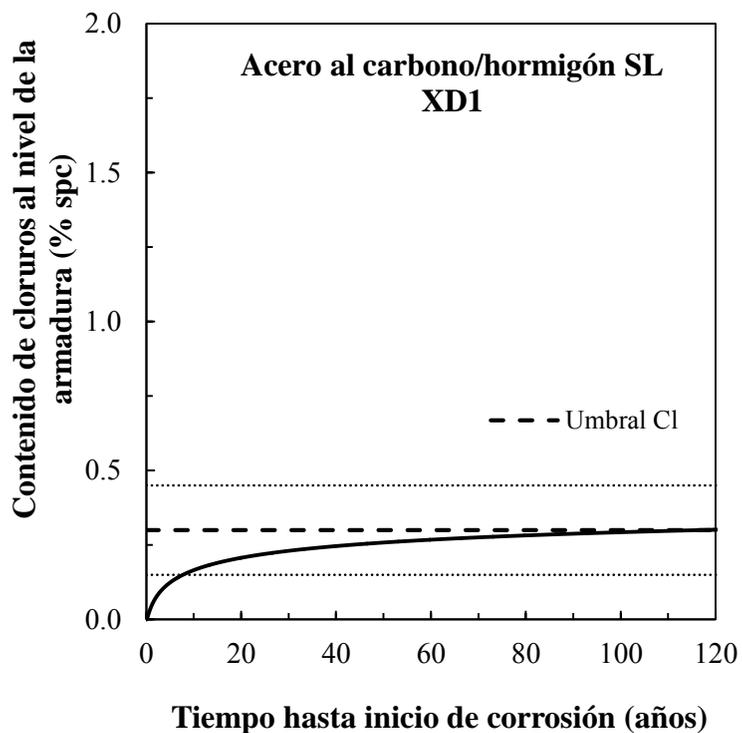


Figura 124. Tiempo hasta inicio de corrosión en una estructura de hormigón SL armada con acero al carbono y bajo una clase de exposición XDI

Vida útil de una estructura sometida a la clase de exposición XD3

El elemento estructural que se estudia en este ejemplo es la barrera lateral de un puente situado en una zona de nevadas frecuentes y que se encuentra expuesta a las salpicaduras que provocan los vehículos de las sales de deshielo que se vierten en dicha estructura para combatir las heladas.

La Tabla 36 muestra los valores que se han elegido para cada uno de los parámetros que intervienen en el modelo de predicción de vida útil. Respecto al ejemplo del caso anterior cambia únicamente el recubrimiento y los parámetros relativos a la zona de convección, y que se explican a continuación.

En elementos sujetos a ambientes de ciclos de humedad-sequedad, como los provocados por las salpicaduras, se crea una zona de convección en el hormigón, y cuya profundidad es de 8.9 mm atendiendo al *Código Modelo de la FIB* [135]. El valor del contenido de cloruros a esta profundidad también viene determinado por la distancia del elemento a la fuente de cloruros, como está prescrito en el *Código Modelo de la FIB* [135]. Para el presente ejemplo, se ha supuesto una distancia del borde exterior del carril hasta la barrera de 50 cm tanto en horizontal como en vertical. En estas condiciones, el contenido de cloruros máximo que podrá encontrarse en el elemento estructural es de 1.5% respecto al peso de cemento.

Además, la propia clase de exposición también influye en ciertos requerimientos estructurales, como el recubrimiento de hormigón. Para la clase de exposición XD3, el espesor mínimo recomendado es de 55 mm.

Teniendo en cuenta lo anterior, se realizan las predicciones de vida útil. En el caso del hormigón OPC, las predicciones han indicado que cuando se emplean armaduras de acero al carbono o de acero galvanizado la corrosión se inicia antes de los 100 años de exposición (0.5 y 5.6 años respectivamente), mientras que cuando se emplean armaduras de acero inoxidable una vida útil de 100 años está asegurada (ver Figura 125).

Ante estos resultados, se han realizado nuevas predicciones de vida útil para, en el caso de las armaduras de acero al carbono y galvanizado ver si un aumento de la calidad del hormigón (ver Figura 126) permitiría garantizar una vida útil de 100 años, y en el caso de las armaduras de acero inoxidable, evaluar cuál podría ser el espesor mínimo de recubrimiento que podría utilizarse para seguir cumpliendo el objetivo de la mencionada vida útil.

Tabla 36. Parámetros de entrada para la predicción de la vida útil de una estructura de hormigón armado bajo una clase de exposición XD3 siguiendo las prescripciones del FIB Model Code for Service Life Design

Parámetro	Notación	Unidades	Alternativa	Valor
Contenido crítico de cloruros	C_{crit}	% sobre peso cemento	Acero al carbono-hormigón OPC	0.6±0.15
			Acero al carbono-hormigón SL	0.3±0.15
			Acero galvanizado-hormigón OPC	1.5±0.3
			Acero galvanizado-hormigón SL	0.75±0.3
			Acero inoxidable 1.4482-hormigón OPC	5.1±0.5
			Acero inoxidable 1.4482-hormigón SL	3.2±0.7
			Acero inoxidable 1.4362-hormigón OPC	9.4±1.5
			Acero inoxidable 1.4362-hormigón SL	4.3±1.2
			Acero inoxidable 1.4462-hormigón OPC	11.5±1.3
			Acero inoxidable 1.4462-hormigón SL	5.5±2.7
Contenido de cloruros inicial del hormigón	C_0	% sobre peso cemento	-	0
Contenido de cloruros en la zona de convección	$C_{S,\Delta x}$	% sobre peso cemento	-	1.5
Recubrimiento	a	mm	-	55
Profundidad de la zona de convección	Δx	mm	-	8.9
Variable de transferencia del ambiente	k_e	-	-	1
Variable de regresión	b_e	-	-	4800
Temperatura de referencia	T_{ref}	K	-	293
Temperatura del elemento estructural o del ambiente	T_{real}	K	-	293
Coeficiente de migración de cloruros	$D_{RCM,0}$	mm ² /s	OPC	$2.04 \cdot 10^{+3}$
			SL	$3.38 \cdot 10^{+3}$
Tiempo de referencia	t_0	años	-	1
Factor de envejecimiento	n	-	OPC	-0.24
			SL	0.5

*Como coeficientes de transporte de cloruros se han empleado los coeficientes de difusión procedentes de los ensayos de penetración natural, tal y como permite el Código Modelo [268]

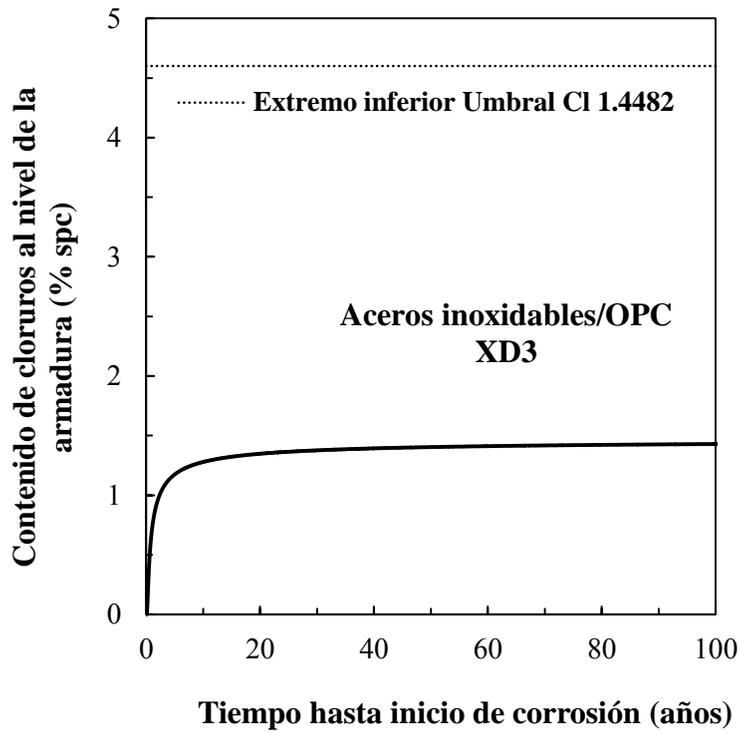


Figura 125. Tiempo hasta inicio de corrosión en una estructura de hormigón OPC armada con acero inoxidable y bajo una clase de exposición XD3

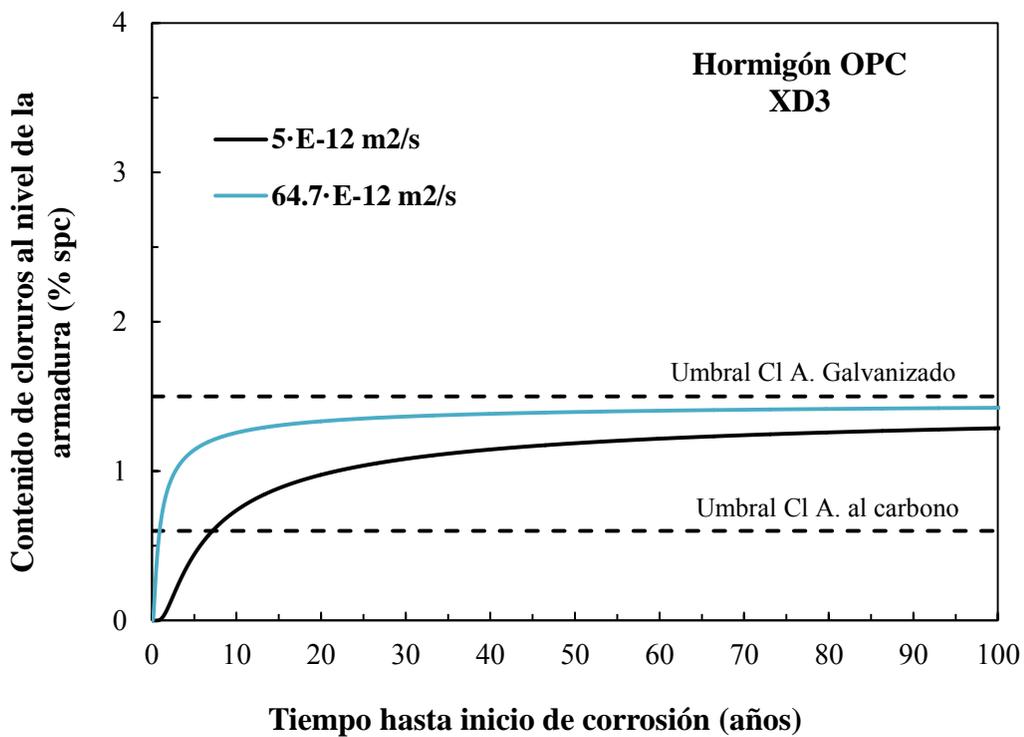


Figura 126. Influencia del D_{ap} en el tiempo hasta inicio de corrosión de una estructura de hormigón con cemento Portland y armaduras de acero al carbono y galvanizadas sometida a una clase de exposición XD3

A la vista de los resultados de la Figura 126, se deduce que la fabricación de un hormigón de alta calidad no asegura una vida útil de 100 años para una estructura de hormigón con cemento Portland y armaduras de acero al carbono en un ambiente de clase de exposición XD3, sino que se vuelve necesario también incrementar el espesor de recubrimiento respecto al valor mínimo recomendado para satisfacer este objetivo.

En cambio, si se emplean armaduras de acero galvanizado en un hormigón de una adecuada calidad, se asegurarían vidas útiles superiores a 100 años (ver Figura 126), sin necesidad de incrementar el espesor de recubrimiento mínimo recomendado.

En el caso de las armaduras de acero inoxidable, el estudio sobre la posibilidad de disminuir el espesor de recubrimiento arrojó que un espesor de 16 mm era suficiente para garantizar una vida útil de 100 años en este tipo de ambiente.

Las predicciones realizadas con el hormigón SL indicaron que el empleo de armaduras de acero al carbono y de acero galvanizado era insuficiente para lograr una vida útil para la estructura de 100 años (ver Figura 127). Sin embargo, las predicciones han indicado que con el empleo de armaduras de cualquier tipo de acero inoxidable de los analizados en la presente tesis doctoral se aseguran vidas útiles de 100 años.

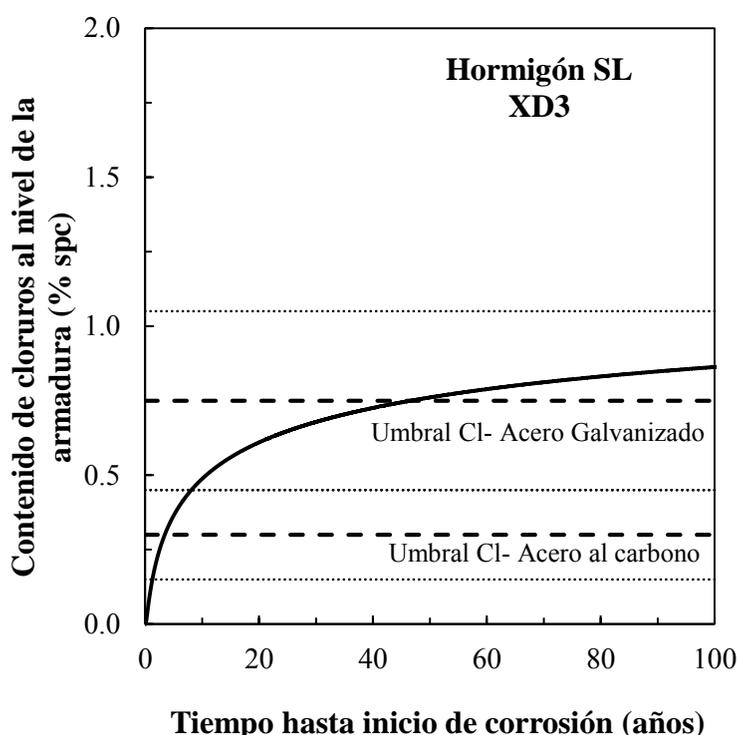


Figura 127. Tiempo hasta inicio de corrosión en una estructura de hormigón SL con armaduras de acero al carbono y galvanizadas y bajo una clase de exposición XD3

Habida cuenta de los resultados obtenidos, se realizaron nuevas predicciones de vida útil, aumentando la calidad del hormigón cuando se emplean armaduras de acero al carbono y de acero galvanizado, y disminuyendo el espesor de recubrimiento para el caso de las armaduras de acero inoxidable, con el objetivo de optimizar la cantidad de hormigón empleada.

Las predicciones han demostrado que el empleo de un hormigón con un D_{ap} de $5 \cdot 10^{-12}$ m²/s no garantiza el cumplimiento de una vida útil de 100 años si se embeben armaduras de acero al carbono, y debe necesariamente incrementarse el espesor de recubrimiento respecto al mínimo recomendado.

Sin embargo, si se emplean armaduras de acero galvanizado con un hormigón de la mencionada calidad, la durabilidad de la estructura está garantizada durante un periodo superior a 100 años.

En el caso de las armaduras de acero inoxidable, los cálculos realizados para evaluar cuánto podría reducirse el espesor de recubrimiento de hormigón para seguir garantizando una vida útil de 100 años condujeron a que el recubrimiento mínimo exigible (16 mm) era suficiente para que no se produjese inicio de corrosión en el periodo considerado bajo la exposición de este tipo de ambiente.

Discusión de resultados sobre la idoneidad de los métodos de protección en función del tipo de ambiente

Como ha podido observarse a lo largo de los tres ejemplos descritos en la presente tesis doctoral, existen ambientes como el de la clase de exposición XD1 en los que una estructura de hormigón que embeba armaduras de acero al carbono podría alcanzar una vida útil de 100 años, independientemente de si el hormigón empleado es OPC o SL.

Sin embargo, en los ambientes más agresivos, como los relativos a la clase de exposición XS2 y XD3, se ha visto la necesidad de emplear métodos de protección de las armaduras frente a la corrosión para garantizar que la durabilidad de las estructuras sea de 100 años.

También se ha observado que el grado de agresividad del ambiente influye en la actuación a llevar a cabo. Si bien en ocasiones se han garantizado vidas útiles de 100 años simplemente eligiendo un hormigón de la calidad adecuada para el tipo de exposición, en otras circunstancias se ha visto necesario no sólo cumplir con los requerimientos de calidad del hormigón sino también aumentar el espesor de recubrimiento mínimo recomendado.

Además, también se han observado situaciones en las que, aunque se ha visto necesaria la incorporación de un método de protección para garantizar vidas útiles de 100 años, esta medida de protección ha permitido disminuir el espesor de recubrimiento del hormigón, compensando el sobrecoste de las armaduras más resistentes a la corrosión con el menor coste de hormigón.

Evidentemente, no debe olvidarse que defectos en la fabricación del hormigón, cambios de la concentración de cloruros exterior, procesos de fisuración del hormigón u otras causas podrían provocar el inicio de la corrosión de estas armaduras antes de lo predicho pero un hormigón sin fisuras y los agresivos definidos en la presente tesis doctoral, las predicciones de vida útil para cada uno de los armados y tipos de hormigón responden a los resultados presentados.

4.8. EFECTO DEL MÉTODO DE PROTECCIÓN EN EL COSTE DEL CICLO DE VIDA

La corrosión de las armaduras (de acero al carbono) es la principal causa de deterioro de las estructuras de hormigón armado en ambientes contaminados con cloruros y, tal y como se ha comprobado a lo largo de la presente tesis doctoral, una forma de proteger las estructuras de hormigón armado de la corrosión es emplear armados más resistentes a la corrosión, como los fabricados con acero galvanizado o acero inoxidable. Sin embargo, tanto el precio de las armaduras de acero galvanizado como el de las de acero inoxidable son considerablemente mayores que el de las armaduras de acero al carbono (por lo general, un mínimo de dos veces mayores), lo que repercute notablemente en el coste de construcción, provocando en la mayoría de ocasiones el rechazo de su empleo en las estructuras de hormigón. Pero el uso de este tipo de armados no puede verse frenado por la sola consideración del coste de construcción, sino que debería realizarse siempre un análisis del coste del ciclo de vida y, tras ello, decidir si realmente su empleo está o no justificado.

En este apartado se pretende, por tanto, realizar un simplificado análisis del coste del ciclo de vida de un elemento estructural de hormigón armado con acero al carbono, acero galvanizado e inoxidable con objeto de averiguar si un análisis de este tipo aconsejaría el empleo de este tipo de armados para un ambiente de exposición determinado.

El coste del ciclo de vida de una estructura generalmente es la suma de conceptos como el coste de diseño del proyecto, del coste de construcción (tanto de los materiales como de la mano de obra), del coste del control de calidad durante la construcción, del coste de las inspecciones que se realizan durante la vida de la estructura, del coste del mantenimiento durante ese tiempo e incluso del coste asociado a la reparación o reemplazo por el fallo de los diferentes estados límite (flexión, cortante, desprendimiento del hormigón, etc.). No obstante, de entre todos esos conceptos, pretenden destacarse en la presente tesis doctoral los que generalmente tienen mayor repercusión en el coste del ciclo de vida, y que son el coste de diseño del proyecto, el de construcción y el coste asociado al fallo de algún estado límite.

El coste de diseño del proyecto tiene una repercusión importante en el coste del ciclo de vida pero, por ser igual para todas las alternativas de hormigón armado a estudiar, no se considera para el análisis. No ocurre así con el coste de construcción y el asociado al fallo de algún estado límite, puesto que dependen fuertemente del material empleado en la fabricación de la estructura, por lo que se consideran para la realización del análisis del coste del ciclo de vida.

En este caso, van a analizarse, para una clase de exposición XS2, seis alternativas de estructura de hormigón armado, que surgen de combinar hormigón OPC y SL con acero al carbono, galvanizado y el tipo de acero inoxidable 1.4482 (que, aun siendo el menos resistente a la corrosión de los tres tipos estudiados en la presente tesis doctoral, presenta una protección más que suficiente para este ambiente). Además, para el caso de las armaduras de acero galvanizado, el análisis del coste del ciclo de vida se ha realizado suponiendo el final de la vida útil en el momento de inicio de corrosión en el recubrimiento y en el momento en que queda al descubierto el acero base. A continuación, se especifica el

coste de construcción y el asociado al fallo del estado límite de despasivación de las armaduras para cada una de las alternativas mencionadas.

El coste de construcción es la suma del coste del material y el coste de la mano de obra. Como materiales principales, se consideran el hormigón y el acero. Tras consulta de diversas tablas de precios de empresas cementeras, el precio de un cemento tipo SL podría ser similar al de un CEM I, por lo que para el presente análisis se considera similar el precio del hormigón OPC y el del SL, e igual a 108 euros, atendiendo a la base de precios de la Dirección General de Carreteras [269]. En cuanto a los aceros, los precios que se han considerado son 0.70, 1.05 y 3.05 €/kg para el acero al carbono, galvanizado e inoxidable tipo 1.4482 respectivamente [270]. Además, se ha considerado una cuantía de acero de 150 kg/m³ para todas las alternativas. Para el cálculo del coste total de los materiales, se ha considerado un volumen de hormigón armado de 1000 m³, cifra que podría perfectamente corresponder al volumen de las pilas de un puente común y, por tanto, adecuada para realizar un análisis del coste del ciclo de vida que podría ser representativo del de una estructura.

El coste de la mano de obra invertida en realizar elementos de hormigón armado se considera alrededor del 60% del coste de materiales [271]. En la presente tesis doctoral, el coste de la mano de obra se ha considerado, en todas las alternativas, el 60% de coste de los materiales de la configuración de referencia, hormigón OPC y acero al carbono, puesto que tanto el hormigón OPC como el SL tienen igual trabajabilidad y todas las armaduras, independientemente del acero, se consideran igual de manipulables.

El coste asociado al reemplazo de la estructura, incluyendo pérdidas de usuario, es un coste muy considerable dentro del coste del ciclo de vida, pero a su vez es difícil de cuantificar. Para la presente tesis doctoral, y en base a los datos que se recogen en [272], este coste se asume como el doble del coste de construcción (es decir, lo que podría representar el coste de demolición y posterior construcción nueva).

Una vez definidos todos los costes, ya puede calcularse el coste del ciclo de vida para cada una de las alternativas. No obstante, conviene resaltar que el análisis del coste del ciclo de vida se ha realizado relativizando todos los costes al coste de construcción de la alternativa de referencia (la de hormigón OPC con armaduras de acero al carbono desnudo). Resultado de ello queda que el coste de construcción de la alternativa de referencia es 1 y, lo más importante, el análisis se ve de forma que permite hacer una mejor comparativa. En la Figura 128 y Figura 129 se muestra el coste del ciclo de vida en función del tiempo de cada una de las alternativas de armaduras estudiadas cuando se embeben en hormigón OPC y SL respectivamente.

Independientemente del hormigón empleado (ver Figura 128 y Figura 129 para OPC y SL respectivamente), existen grandes diferencias en la evolución del coste con el tiempo según el tipo de acero empleado. Tanto la estructura de hormigón armada con acero al carbono como la fabricada con armaduras de acero galvanizado son las que menor coste inicial presentan (ver Figura 128 y Figura 129 para OPC y SL respectivamente), del orden de la mitad de la alternativa con acero inoxidable, lo que se debe a las grandes diferencias comentadas anteriormente en el precio de los aceros.

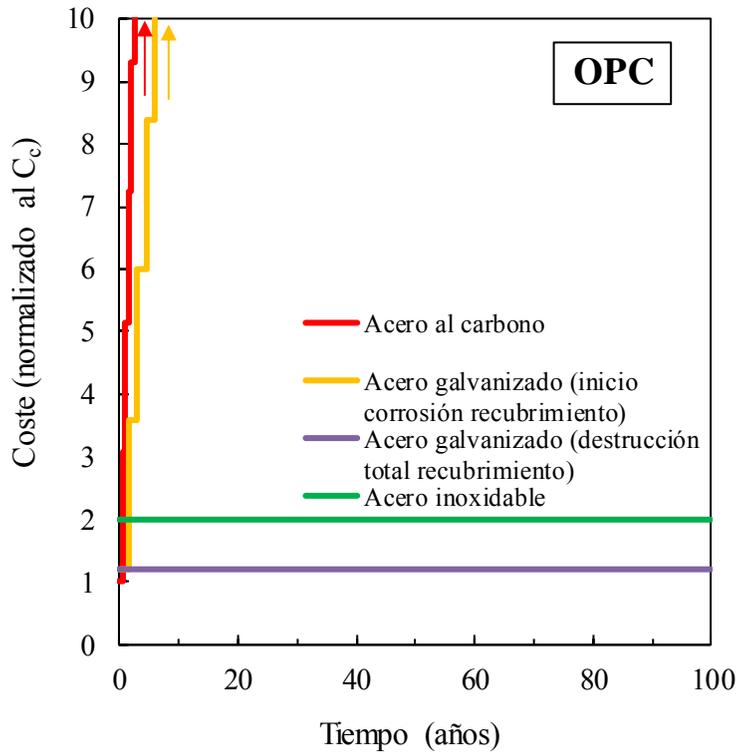


Figura 128. Desglose con el tiempo del coste del ciclo de vida de una estructura de hormigón OPC armado sometida a un ambiente de clase de exposición XS2

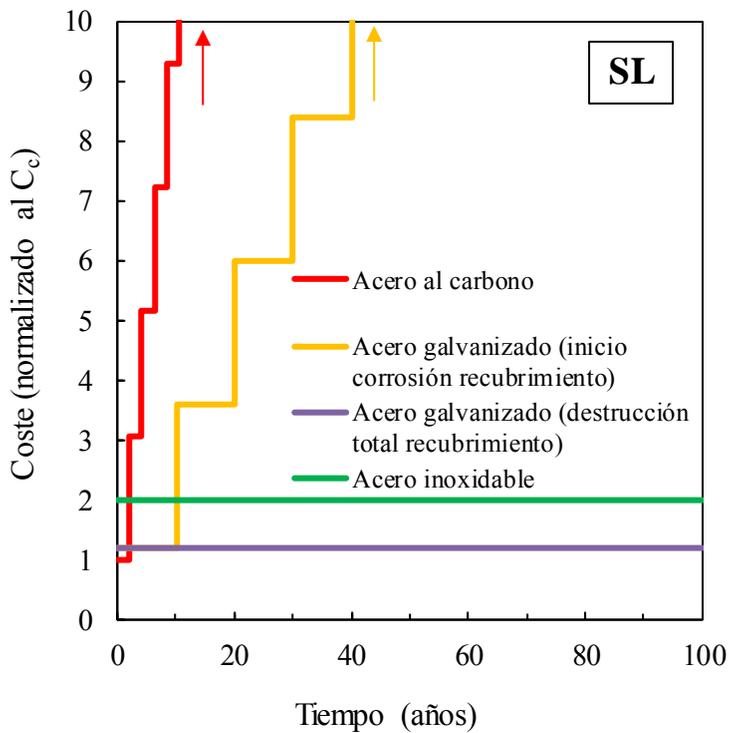


Figura 129. Desglose con el tiempo del coste del ciclo de vida de una estructura de hormigón SL armado sometida a un ambiente de clase de exposición XS2

Además de las diferencias en el coste inicial de cada alternativa, la Figura 128 y Figura 129 también muestran diferencias en la evolución del coste con el tiempo en función de la alternativa de que se trate, diferencias que se manifiestan a través de escalones de diferente dimensión horizontal y vertical y que se explican para el caso del OPC por ejemplo. La curva de coste de una estructura con armaduras de acero al carbono sufre numerosos incrementos durante el periodo de análisis (concretamente, un incremento cada 0.5 años, tiempo de exposición hasta fallo del estado límite). En el caso del acero galvanizado, hay grandes diferencias dependiendo de que se considere el inicio de corrosión del recubrimiento galvanizado o del acero base. En el primer caso, la curva de coste es similar a la de las armaduras de acero al carbono, con un número menor de escalones, pero alcanzando un coste 20 veces superior al de construcción antes de los 100 años, independientemente del hormigón empleado. Si se considera al final de la vida útil cuando se inicia la corrosión en el acero base, el coste del ciclo de vida se reduce al coste inicial. La curva de coste de una estructura que embebe armaduras de acero inoxidable no presenta tampoco ningún escalón, independientemente del hormigón (ver Figura 128 y Figura 129 para OPC y SL respectivamente), pero su coste es superior al de una estructura donde se empleen armaduras de acero galvanizado.

Al final del periodo de análisis, se observa que, independientemente del hormigón empleado (ver Figura 128 y Figura 129 para OPC y SL respectivamente), el coste del ciclo de vida de las alternativas con armaduras de acero galvanizado, cuando se asume como estado límite de durabilidad el inicio de corrosión en el acero base, es menor que el de las que embeben aceros inoxidables y acero convencional.

El resultado final que se ha obtenido del coste del ciclo de vida de cada una de las alternativas pone de manifiesto la importancia de realizar este tipo de análisis porque, mientras que el coste inicial de la alternativa que emplea armaduras de acero inoxidable es mucho mayor que el coste de las otras dos alternativas, el coste del ciclo de vida es claramente inferior. La no realización del análisis del coste del ciclo de vida hubiera descartado la opción de construir una estructura con armaduras de acero galvanizado o acero inoxidable.

5. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

CONCLUSIONES

Las conclusiones de la tesis han sido formuladas a partir de los resultados obtenidos en los ensayos que se han realizado sobre los materiales objeto de estudio y se presentan a continuación respondiendo a los objetivos y en función del material o propiedad estudiada:

Respecto a la influencia de la galvanización en la adherencia de las armaduras con el hormigón:

El objetivo de esta parte de la investigación fue determinar la influencia de la galvanización en la adherencia de las armaduras con el hormigón, considerando el efecto de la geometría superficial de las armaduras, del tipo de cemento y del tiempo de curado, todo ello desde el análisis de dos estados límite de cargas. Las conclusiones que se han extraído son:

- El proceso de galvanización de las armaduras por inmersión en caliente modifica algunos parámetros de la geometría de su superficie. Concretamente, disminuye la altura de corruga transversal (hasta un 15%) y la inclinación del flanco de corruga (hasta un 12%), suavizando la superficie de las armaduras galvanizadas. A pesar de ello, la geometría de la superficie de las armaduras galvanizadas (para el diámetro ensayado, 16 mm) cumple los requisitos que se exigen a una armadura corrugada para el aseguramiento de un comportamiento adherente válido.
- El tipo de cemento se ha manifestado como un factor determinante cuando se compara la adherencia de las armaduras de acero galvanizado y acero convencional. El empleo de adiciones (escorias y filler) ha llevado en todos los casos al desarrollo de fuerzas de adherencia menores de las armaduras galvanizadas con respecto a las de acero convencional, pero cuando se emplea hormigón OPC, la adherencia de las armaduras galvanizadas es a veces incluso superior.
- El tiempo de curado es un factor determinante cuando se compara la adherencia de las armaduras de acero al carbono y galvanizado con el hormigón, puesto que mientras que las armaduras galvanizadas presentan menor adherencia que las de acero al carbono con el hormigón OPC curado 7 días, cuando el curado se prolonga a 28 días, la adherencia de las armaduras galvanizadas es mayor. Con el SL, las armaduras galvanizadas revelan menor adherencia que las de acero al carbono, independientemente del tiempo de curado.
- El análisis de la adherencia en estado límite de servicio o en estado límite último produce el mismo resultado relativo cuando se compara la adherencia que desarrollan las armaduras galvanizadas y las de acero convencional. Sin embargo, arroja diferencias en los resultados absolutos de las tensiones de adherencia, lo que contribuye a explicar la controversia observada entre los distintos autores.

Respecto a la influencia de la adición de escorias de alto horno y de filler calizo en la estructura porosa de la matriz cementosa:

El objetivo de estos ensayos fue determinar la influencia del tipo de cemento, del tipo de matriz cementosa y del tiempo de curado en el desarrollo de la estructura porosa durante la hidratación. Las conclusiones que se extraen de esta parte son:

- El cemento con adiciones empleado en la presente investigación produce, tanto en los morteros como los hormigones, una menor porosidad total y un mayor volumen de poros pequeños (menores de $0.1 \mu\text{m}$) que el cemento Portland, que presenta el mayor volumen de poros en el rango de $0.1-1 \mu\text{m}$.
- En cuanto al tipo de matriz cementosa, la porosidad total fue menor en los hormigones que en los morteros. Sin embargo, la distribución del tamaño de poros es más homogénea en los morteros, independientemente del tipo de cemento.
- La extensión del curado de 28 a 90 días conduce a una porosidad total menor, efecto más significativo en presencia de adiciones (SL). La ampliación del tiempo de curado también produce un refinamiento en la distribución del tamaño de poros

En cuanto a la influencia de la adición de escorias de alto horno y de filler calizo en la resistencia del hormigón al transporte de cloruros a través de su matriz de poros:

El objetivo de los ensayos de penetración natural por difusión de cloruros y de penetración acelerada por migración fue determinar la influencia del tipo de cemento sobre la resistencia al transporte de cloruros a través del hormigón, evaluando también el efecto del tiempo de curado y, en el caso de los ensayos de difusión, también el tiempo de exposición (envejecimiento). Las conclusiones en esta parte de la investigación fueron:

- Ambos ensayos de transporte (natural por difusión y acelerado por migración) aportan resultados diferenciales entre el hormigón OPC y el hormigón con adiciones que responden a la misma tendencia, pero los órdenes de magnitud no son comparables.
- El cemento con adiciones empleado en la presente investigación conlleva a un transporte de cloruros más lento respecto al que se produce en el hormigón OPC, habiéndose obtenido en los ensayos de penetración natural un coeficiente de difusión del orden de casi 5 veces menor.
- La extensión del tiempo de curado de 28 a 90 días ha tenido un efecto poco relevante en la resistencia a la penetración de cloruros a través del hormigón OPC. En el hormigón SL se ha obtenido un resultado similar, en contra de lo esperable por la presencia de escorias.
- El transporte de cloruros en el hormigón OPC no se ve afectado por el tiempo de exposición a los cloruros, pero en el hormigón con adiciones sí se aprecia el efecto del envejecimiento, reflejado por una disminución del coeficiente de difusión con el tiempo de exposición.

Capacidad de protección de las armaduras galvanizadas frente a la corrosión inducida por cloruros, extensión de la vida útil de las estructuras de hormigón y coste del ciclo de vida:

El objetivo de esta parte de la investigación fue triple: 1) conocer el contenido de cloruros que inicia la corrosión del recubrimiento y su consumo hasta el acero base, 2) conocer la cinética de disolución del recubrimiento galvanizado que provoca ataques locales de recubrimiento y 3) conocer la extensión que produciría en la vida útil de las estructuras la incorporación de armaduras galvanizadas. Las conclusiones que se extraen de los resultados obtenidos son:

- El inicio de corrosión en la capa exterior de Zn puro se produce para contenidos de cloruros entre 0.6 y 1.5% sobre el peso de cemento.
- La corrosión del recubrimiento hasta el acero base puede llegar a soportar contenidos de cloruros al nivel de las armaduras hasta un orden de magnitud superior a los que son necesarios para iniciar la corrosión del recubrimiento.
- Cuando se emplea cemento con escorias el ataque del recubrimiento es más acelerado para menores contenidos de cloruros. Contenidos en cloruros hasta un 50% menores que los encontrados en OPC llevan a ataques del recubrimiento más pronunciados.
- La adición de cloruros en el amasado provoca en las armaduras galvanizadas cinéticas de corrosión superiores a las que se producen cuando los cloruros penetran desde el exterior, sugiriendo que la presencia de cloruros desde el principio impide o dificulta la formación de la capa pasiva de hidroxizincato cálcico sobre las armaduras y que ésta aporte un papel protector adicional.
- El empleo de escorias y filler calizo como sustitutos parciales del cemento Portland produce cinéticas de corrosión del recubrimiento galvanizado superiores en presencia de cloruros respecto a las que se producen en un hormigón sin adiciones, independientemente de que los cloruros penetren desde el exterior o se adicione en el amasado, sugiriendo que la interfase armadura/hormigón puede verse afectada por el tipo de hormigón.
- La corrosión del recubrimiento galvanizado es de tipo localizado en presencia de cloruros, lo que confiere poca fiabilidad a la cuantificación del espesor residual a partir de mediciones electroquímicas y hace necesario el empleo de técnicas de microscopía a partir de las cuales poder construir distribuciones de frecuencias del espesor residual del revestimiento galvanizado que permitan cuantificar de forma más fiable la protección que aún puede garantizarse sobre el acero base.
- La adopción del estado límite de durabilidad de una estructura con armaduras de acero galvanizado como el momento en que se inicia la corrosión en el recubrimiento galvanizado o el momento en que dicho recubrimiento se destruye por completo da lugar a resultados de vidas útiles muy diferentes, lo que hace la adopción del estado límite un criterio muy influyente en la vida útil de estructuras que empleen este método de protección.

- El empleo del cemento con adiciones propuesto en la presente investigación da lugar a estructuras de hormigón con armaduras galvanizadas con vidas útiles superiores que las que se garantizarían cuando se emplea cemento Portland sin adiciones, para los estados límites de durabilidad y ambientes de exposición considerados en la presente tesis doctoral, siendo por tanto más preponderante el retardo en el transporte de cloruros que el consumo más acelerado del recubrimiento para un menor contenido de cloruros.
- El coste del ciclo de vida de las estructuras fabricadas con un hormigón con escorias y que embeben armaduras galvanizadas es, al menos, la mitad del coste del ciclo de vida de una estructura de hormigón reforzada con armaduras de acero convencional. Además, en el caso de que se asocie el estado límite de durabilidad de las estructuras que embeben armaduras galvanizadas con el descubrimiento del acero base, el coste del ciclo de vida puede llegar a ser más de 25 veces inferior. De esto se deduce que la construcción de estructuras de hormigón con armaduras galvanizadas puede justificarse desde el punto de vista económico si se considera el coste del ciclo de vida para un periodo de 100 años, aunque el coste de construcción inicial sea superior al de las estructuras de hormigón armado convencionales.

Capacidad de protección frente a la corrosión inducida por cloruros de las armaduras de acero inoxidable, extensión de la vida útil de las estructuras de hormigón y coste del ciclo de vida

El objetivo de esta parte de la investigación fue triple: 1) conocer la cinética de corrosión de las armaduras de acero inoxidable dúplex en un estado pasivo de corrosión, 2) el contenido de cloruros que inicia la corrosión en los tres tipos de acero inoxidable dúplex analizados, y 3) conocer la extensión que produciría en la vida útil de las estructuras la incorporación de armaduras de acero inoxidable. A continuación, se formulan las conclusiones que pueden extraerse de los resultados obtenidos:

- La corriente de pasivación de los aceros inoxidables dúplex en hormigón depende del tipo de cemento y fundamentalmente del acero inoxidable empleado, siendo más alta para aceros inoxidables con mayores contenidos en Ni y Mo
- El criterio habitualmente usado para identificar el inicio de corrosión cuando se producen valores superiores a $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no parece ser el más indicado en el caso de los aceros inoxidables, puesto que existen tipos de aceros inoxidables cuya corriente de pasivación es superior incluso a este valor. Se ha demostrado que la detección del inicio de corrosión a través del porcentaje de variación de i_{corr} (Δi_{corr}) respecto de la i_{corr} de pasivación es posible.
- El contenido de cloruros que inicia la corrosión en las armaduras de acero inoxidable dúplex depende del tipo de acero inoxidable y del tipo de cemento empleado. Respecto al tipo de acero inoxidable, el tipo 1.4462 soporta mayores contenidos de cloruros antes del inicio de corrosión, seguido del tipo 1.4362 y del tipo 1.4482, independientemente del tipo de cemento empleado. En cuanto al tipo de cemento, los contenidos críticos que iniciaron la corrosión en los aceros inoxidables analizados

son siempre menores (del orden del 50%) cuando se emplea el cemento SL que para el caso del cemento OPC, sin adiciones.

- La incorporación de armaduras de acero inoxidable en las estructuras de hormigón produce la extensión de su vida útil, obteniéndose las mayores vidas útiles cuando se emplea el hormigón con adiciones. El empleo conjunto de un hormigón resistente a la penetración de cloruros, como un hormigón fabricado con un cemento con escorias (y que atienda los requerimientos de las normativas), y armaduras de acero inoxidable, asegura vidas útiles de 100 años en los ambientes de exposición considerados, permitiendo incluso reducir el espesor mínimo de recubrimiento que recomiendan las normativas al valor mínimo obligado por requerimientos de adherencia.
- El coste del ciclo de vida de las estructuras fabricadas con un hormigón con escorias y que embeben armaduras de acero inoxidable dúplex se estima más de 25 veces inferior al de las estructuras de hormigón con armaduras de acero convencional. Estos resultados revelan que la construcción de estructuras de hormigón con armaduras de acero inoxidable puede justificarse desde el punto de vista económico si se considera el coste del ciclo de vida para un periodo de 100 años, aunque el coste de construcción sea superior al de las estructuras de hormigón armado convencionales.

CONCLUSIONS

The conclusions of the thesis have been formulated from the results obtained in the tests that have been carried out on the materials object of study and are presented next responding to the objectives and according to the material or property analyzed:

Regarding the influence of the galvanization on the bond between reinforcement and concrete:

The objective of this part of the investigation was to determine the influence of the galvanization on reinforcement bond with concrete, considering the effect of the surface geometry of the reinforcement, the type of cement and the curing time, all from the analysis of two loads limit states. The conclusions that have been drawn are:

- The process of hot dip galvanizing changes some parameters of the surface geometry of rebars. Specifically, it reduces the height of transversal and oblique ribs (up to 15%) and the slope of the flank rib (up to 12%), softening the surface of the galvanized reinforcement. In spite of this, the surface geometry of the galvanized reinforcement (for the diameter tested, 16 mm) fulfills the requirements prescribed in Standards for corrugated rebars for the assurance of a valid adherent behavior.
- The type of cement is a determining factor when comparing the bond of galvanized steel and conventional steel reinforcement. The use of mineral additions (slags and filler) has in all cases led to the development of lower bond stresses of galvanized reinforcement compared to conventional steel rebars, but when using OPC concrete, the bond of galvanized reinforcement is sometimes even higher.
- Curing time is a determining factor when comparing the bond of carbon and galvanized steel reinforcement to the concrete, since while galvanized reinforcement attain lower bond stresses than carbon steel with the OPC concrete cured for 7 days, when the curing lasts for 28 days, the bond of galvanized reinforcement is greater. With SL, galvanized reinforcement reveals lower bond stresses than carbon steel does, regardless of curing time.
- The analysis of the bond at the serviceability limit state or the ultimate limit state produces the same relative results when comparing the bond of galvanized and conventional steel reinforcement. However, it shows differences in the absolute results of the bond stresses, which contributes to explain the controversy observed between the different authors.

Regarding the influence of the addition of blast furnace slags and filler limestone on the porous structure of the cementitious matrix:

The objective of these tests was to determine the influence of the type of cement, the type of cementitious matrix and the curing time in the development of the porous structure during hydration. The conclusions drawn from this part are:

- The cement with mineral additions used in the present research produces, in both mortars and concretes, a lower total porosity and a larger volume of small pores (diameter less than 0.1 μm) than Portland cement did, which presents the largest volume of pores within the range of 0.1-1 μm .
- As for the type of cementitious matrix, the total porosity was lower in concretes than in mortars. However, the pore size distribution is more homogeneous in mortars, regardless of the type of cement.
- The extension of curing time from 28 to 90 days leads to a lower total porosity, being the diminution more significant in the presence of additions (SL). Extending the curing time also produces a refinement in the pore size distribution.

As for the influence of the addition of blast furnace slags and limestone filler on the resistance of the concrete to the transport of chlorides through its pore matrix:

The objective of the tests of natural penetration of chlorides by diffusion and accelerated penetration by migration was to determine the influence of the type of cement on the concrete resistance to the transport of chlorides, also evaluating the effect of curing time and, in the diffusion tests, also the exposure time (ageing). The conclusions in this part of the research were:

- Both diffusion (natural) and migration (accelerated) tests provide results between OPC concrete and concrete with mineral additions with the same trend, but orders of magnitude are not comparable.
- The cement with additions used in the present investigation leads to a slower transport of chlorides compared to that produced in the OPC concrete, having obtained in the natural penetration tests a diffusion coefficient around 5 times lower.
- The extension of curing time from 28 to 90 days has had little effect on the resistance to penetration of chlorides through OPC concrete. Similar result has been obtained with concrete SL, contrary to what was expected by the presence of slags.
- Chloride transport in OPC concrete is not affected by the time of exposure to chlorides, but in concrete with additions, ageing effect has been appreciated, as deduced from the decrease in the diffusion coefficient with the exposure time.

Protection capacity of galvanized reinforcement against chloride-induced corrosion, service life extension of concrete structures and life cycle cost:

The objective of this part of the research was threefold: 1) to know the chloride content that initiates the corrosion of the galvanized coating and its consumption up to the base steel; 2) to know the dissolution kinetics of the galvanized coating that causes local coating attacks; 3) To know the extent of the incorporation of galvanized reinforcement in the service life of the structures. The conclusions drawn from the results obtained are:

- The initiation of corrosion in the outer layer of pure Zn occurs for chloride contents between 0.6 and 1.5% by weight of cement.
- Corrosion of the galvanized coating up to the base steel can withstand chloride content at the level of the reinforcement up to an order of magnitude higher than that necessary to initiate corrosion of the coating.
- When the cement with slags is employed, the galvanized coating attack is more accelerated for lower chloride content. Contents in chlorides up to 50% lower than those found in OPC concrete lead to more pronounced galvanized coating attacks.
- The addition of chlorides in the concrete mix causes higher corrosion kinetics than those produced when chlorides penetrate from the outside, suggesting that the presence of chlorides from the beginning prevents or hinders the formation of the passive layer of calcium hydroxyzincate on the reinforcement and that this layer provides an additional protective role.
- The use of slags and filler limestone as partial substitutes for Portland cement produces higher corrosion kinetics of the galvanized coating in the presence of chlorides than those produced in concrete without mineral additions, regardless of whether the chlorides penetrate from the outside or are added in the concrete mix, suggesting that the rebar/concrete interface can be affected by the type of concrete.
- The corrosion of the galvanized coating in the presence of chlorides is local, which confers unreliability to the quantification of the residual thickness from electrochemical measurements and makes necessary the use of microscopy techniques from which to be able to generate frequency distributions of the galvanized coating residual thickness that allow to quantify more reliably the protection that can still be guaranteed on the base steel.
- The adoption of the durability limit state of a structure embedding galvanized steel reinforcement as the time when corrosion is initiated on the galvanized coating or when the coating is completely destroyed results in very different service life results, which makes the adoption of the limit state a very influential criterion in the service life of concrete structures that incorporate this corrosion protection method.
- The use of the cement with mineral additions proposed in the present research results in concrete structures embedding galvanized rebars with longer service lives than those would be guaranteed when using Portland cement without additions, for the durability limit states and exposure environments considered in the present doctoral thesis, being therefore more preponderant the delay in the transport of chlorides than the more accelerated consumption of the coating for lower chlorides content.

- The life-cycle cost of structures fabricated with concrete with slag cement and embedding galvanized reinforcement is at least half the life cycle cost of a concrete structure reinforced with conventional steel rebars. In addition, if the durability limit state of structures embedding galvanized reinforcement can be associated with the discovery of base steel, the life-cycle cost may be more than 25 times lower. From this it follows that the construction of concrete structures with galvanized reinforcement can be economically justified if the life cycle cost is considered for a period of 100 years, although the construction costs is higher than that of the reinforced concrete structures embedding conventional rebars.

Chloride-induced corrosion protection capability of stainless steel reinforcement, service life extension of reinforced concrete structures and life cycle cost:

The objective of this part of the investigation was threefold: 1) to know the corrosion kinetics of the duplex stainless steel reinforcement in a passive state of corrosion, 2) the chloride content that initiates the corrosion on the three grades of duplex stainless steel reinforcement analyzed, and 3) To know the extension that the incorporation of stainless steel reinforcement in concrete would produce in the service life of structures. The following conclusions can be drawn from the results obtained:

- The passivation current of the duplex stainless steels in concrete depends on the type of cement and mainly on the duplex stainless steel grade used, being higher for stainless steels with higher Ni and Mo content.
- The criterion commonly used to identify the corrosion onset with values higher than $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ does not seem to be the most appropriate for duplex stainless steels, since there are grades of duplex stainless steels whose passivation current is even higher than the mentioned value. It has been demonstrated that the detection of corrosion onset through the percentage of i_{corr} variation (Δi_{corr}) respect to passivation i_{corr} is possible.
- The chloride content that initiates corrosion in duplex stainless steel rebars depends on the duplex stainless steel grade and the type of cement used. Regarding the grade of duplex stainless steel, grade 1.4462 supports higher chloride contents before corrosion initiation, followed by grade 1.4362 and grade 1.4482, regardless of the type of cement employed. As for the type of cement, the critical contents that initiate the corrosion are always smaller (around 50%) when the SL cement is used than for the OPC cement, without additions.
- The incorporation of stainless steel reinforcement in the concrete structures extends service life at least 15 times, obtaining even results when the concrete with additions is employed. The combined use of concrete with high resistance to chloride penetration, such as concrete made from slag cement, and stainless steel reinforcement ensures 100-year service lives in the considered exposure environments provided that durability requirements of Standards are accomplished,

allowing even the reduction of the minimum coating thickness recommended in Standards to the minimum value required by bond requirements.

- The life-cycle cost of structures fabricated with slag cement concrete and embedding duplex stainless steel rebars is estimated to be more than 25 times lower than that of a concrete structure reinforced with conventional steel reinforcement. These results reveal that the construction of concrete structures with stainless steel reinforcement can be economically justified by considering the life-cycle cost for a period of 100 years, even although the construction costs are higher than those of conventional concrete structures.

REFERENCIAS

- [1] A. Neville, *Properties of Concrete*, Wiley, New York (USA), 1963. doi:<https://doi.org/10.4135/9781412975704.n88>.
- [2] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete. Microstructure, Properties and Materials*, Third Ed., McGraw-Hill, New York (USA), 2006. doi:<http://dx.doi.org/10.1036/0071462899>.
- [3] A. Camões, R.M. Ferreira, Technological evolution of concrete : from ancient times to ultra high-performance concrete, in: Cruz (Ed.), *Struct. Archit.*, Taylor & Francis Group, London (England), 2010: pp. 1571–1578. doi:<https://doi.org/10.1201/b10428-218>.
- [4] Instrucción para el proyecto y ejecución de obras de hormigón, in: *Publicaciones Del Minist. Obras Públicas*, Ministerio de Obras Públicas, Burgos, 1939: p. 32.
- [5] S.P. Shah, High performance concrete: past, present and future, in: *Int. Symp. High Perform. Concr. – Work. Strength Durab.*, Hong-Kong/Shenzen (China), 2000: pp. 3–29.
- [6] UNE-EN 197-1. *Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*, AENOR, 2011.
- [7] M.A. Sanjuán, Los cementos ternarios y visión general del futuro de las normas de especificaciones de cementos comunes, (2013) 41. https://www.ieca.es/Uploads/docs/3_Los_cementos_ternarios_y_visi%F3n_general_del_futuro.pdf.
- [8] T. Oey, A. Kumar, J.W. Bullard, N. Neithalath, G. Sant, The filler effect: the influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1978–1990. doi:<https://doi.org/10.1111/jace.12264>.
- [9] E. Berodier, K. Scrivener, Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 3764–3773. doi:<https://doi.org/10.1111/jace.13177>.
- [10] P.R. Da Silva, J. De Brito, Durability performance of self-compacting concrete (SCC) with binary and ternary mixes of fly ash and limestone filler, *Mater. Struct.* 49 (2015) 2749–2766. doi:<https://doi.org/10.1617/s11527-015-0683-6>.
- [11] G. Menéndez, V. Bonavetti, E.F. Irassar, Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 61–67. doi:[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00056-7).
- [12] F. Puertas, Escorias de alto horno : composición y comportamiento hidráulico, *Mater. Construcción.* 43 (1993) 37–48.
- [13] T. Vijaya Gowri, P. Sravana, P. Srinivasa Rao, Studies on strength behavior of high volume of slag concrete, *Int. J. Res. Eng. Technol.* 3 (2014) 227–238.
- [14] V. Kocaba, E. Gallucci, K.L. Scrivener, Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 511–525. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.11.010>.
- [15] W.M. Hale, S.F. Freyne, T.D. Bush Jr., B.W. Russell, Properties of concrete mixtures containing slag cement and fly ash for use in transportation structures, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1990–2000. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.004>.
- [16] S. Kandasamy, M.H. Shehata, The capacity of ternary blends containing slag and high-calcium fly ash to mitigate alkali silica reaction, *Cem. Concr. Compos.* 49 (2014) 92–99. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.12.008>.
- [17] J. Geiseler, H. Kollo, E. Lang, Influence of blast furnace cements on durability of

- concrete structures, *ACI Mater. J.* 92 (1995) 252–257.
- [18] R. Park, T. Paulay, Reinforced concrete structures, 1st ed., Wiley, London, 1975. doi:<https://doi.org/10.1002/9780470172834>.
- [19] F.J. San Emeterio San Martín, Armaduras pasivas en las estructuras de hormigón, *Técnica Ind.* 292 (2011) 60–65.
- [20] O. Kayali, Bond of steel in concrete and the effect of galvanizing, in: S.R. Yeomans (Ed.), *Galvaniz. Steel Reinf. Concr.*, 1st ed., Elsevier Ltd, Canberra, Australia, 2004: pp. 229–265. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044511-3.X5014-2>.
- [21] C. French, R. León, T. Grundhoffer, Bond behavior of uncoated and epoxy-coated reinforcement in concrete, Minnesota, 1992.
- [22] P.G. Gambarova, G.P. Rosati, B. Zasso, Steel-to-concrete bond after concrete splitting: constitutive laws and interface deterioration, *Mater. Struct.* 22 (1989) 347–356. doi:<https://doi.org/10.1007/BF02472505>.
- [23] C.E. Bakis, V.S. Uppuluri, A. Nanni, T.E. Boothby, Analysis of bonding mechanisms of smooth and lugged frp rods embedded in concrete, *Compos. Sci. Technol.* 58 (1998) 1307–1319. doi:[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(98\)00016-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(98)00016-5).
- [24] M.T. Gomes Barbosa, S. Sánchez Filho, Investigation of Bond Stress in Pull Out Specimens with High Strength Concrete, *Glob. J. Res. Eng. Civ. Struct. Eng.* 13 (2013) 55–64.
- [25] F.J. Luna Molina, M.C. Alonso Alonso, E. Hernández Montes, C. López Hombrados, Galvanized Steel in Concrete: More Durable Structures Maintaining the Bond Length, *J. Mater. Civ. Eng.* 29 (2017) 1–12. doi:[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001903](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001903).
- [26] L. Bouazaoui, A. Li, Analysis of steel/concrete interfacial shear stress by means of pull out test, *Int. J. Adhes. Adhes.* 28 (2008) 101–108. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2007.02.006>.
- [27] A. Gallego, A. Benavent-Climent, E. Suarez, Concrete-Galvanized Steel Pull-Out Bond Assessed by Acoustic Emission, *J. Mater. Civ. Eng.* 28 (2016) 1–8. doi:[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001372](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001372).
- [28] M. Kurth, Pull-out tests on GFRP reinforcing bars, in: J.W. Cairns, G. Metelli, G.A. Plizzari (Eds.), *Bond Concr. 2012 Bond. Anchorage, Detailing, Fourth Int. Symp.*, Brescia (Italy), 2012: pp. 801–808.
- [29] G. Metelli, G. Plizzari, Influence of the relative rib area on bond behaviour, *Mag. Concr. Res.* 66 (2014) 277–294. doi:<https://doi.org/10.1680/macr.13.00198>.
- [30] E. Choi, B.S. Cho, J.S. Jeon, S.J. Yoon, Bond behavior of steel deformed bars embedded in concrete confined by FRP wire jackets, *Constr. Build. Mater.* 68 (2014) 716–725. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.092>.
- [31] EN 10080:2005. Steel for the reinforcement of concrete – Weldable reinforcing steel – General, in: CEN (European Committee for Standardization), Brussels, Belgium, 2005.
- [32] R.H. Haddad, K.S. Numayr, Effect of alkali-silica reaction and freezing and thawing action on concrete-steel bond, *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 428–435. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.012>.
- [33] X.Z. Lu, J.G. Teng, L.P. Ye, J.J. Jiang, Bond-slip models for FRP sheets/plates bonded to concrete, *Eng. Struct.* 27 (2005) 920–937. doi:<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2005.01.014>.
- [34] J.J. Assaad, C.A. Issa, Bond strength of epoxy-coated bars in underwater concrete, *Constr. Build. Mater.* 30 (2012) 667–674.

- doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.047>.
- [35] A. Belarbi, Static and Fatigue Bond Characteristics of FRP Rebars Embedded in Fiber-reinforced Concrete, *J. Compos. Mater.* 44 (2010) 1605–1622. doi:<https://doi.org/10.1177/0021998309355845>.
- [36] Z. Tao, Q. Yu, Residual bond strength in steel reinforced concrete columns after fire exposure, *Fire Saf. J.* 53 (2012) 19–27. doi:<https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2012.06.010>.
- [37] J. Murcia-Delso, A. Stavridis, B. Shing, B. Strength, L. Bars, P. Tests, C. Loading, Modeling the bond-slip behavior of confined large-diameter reinforcing bars, (2011).
- [38] A. Torre-Casanova, L. Jason, L. Davenne, X. Pinelli, Confinement effects on the steel-concrete bond strength and pull-out failure, *Eng. Fract. Mech.* 97 (2012) 92–104. doi:<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2012.10.013>.
- [39] X. Gu, B. Yu, M. Wu, Experimental study of the bond performance and mechanical response of GFRP reinforced concrete, *Constr. Build. Mater.* 114 (2016) 407–415. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.211>.
- [40] L. Berto, P. Simioni, A. Saelta, Numerical modelling of bond behaviour in RC structures affected by reinforcement corrosion, *Eng. Struct.* 30 (2008) 1375–1385. doi:<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2007.08.003>.
- [41] P. Pokorný, J. Čech, P. Tej, M. Vokáč, The influence of total reinforcement anchorage length on misinterpretation of the impact of hot-dip galvanised steel corrosion on its bond strength with concrete, *Koroze a Ochr. Mater.* 60 (2016) 13–20. doi:<https://doi.org/10.1515/kom-2016-0003>.
- [42] O. Kayali, S.R. Yeomans, Bond of ribbed galvanized reinforcing steel in concrete, *Cem. Concr. Compos.* 22 (2000) 459–467. doi:[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00049-4](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00049-4).
- [43] M. Molina, J.P. Gutiérrez, M.D. García, Influencia del diámetro de la barra y del recubrimiento en las características adherentes del hormigón armado, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. Y Vidr.* 43 (2004) 560–564. doi:<https://doi.org/10.3989/cyv.2004.v43.i2.595>.
- [44] Y. Zhang, A. Poursae, Passivation and corrosion behavior of carbon steel in simulated concrete pore solution under tensile and compressive stresses, *J. Mater. Civ. Eng.* 27 (2015) 1–9. doi:[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001199](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001199).
- [45] C. Andrade, P. Merino, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, L. Soler, Passivation of Reinforcing Steel in Concrete, *Mater. Sci. Forum.* 192–194 (1995) 891–898. doi:<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.192-194.891>.
- [46] M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7634–7641. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.012>.
- [47] P. Ghods, O.B. Isgor, J.R. Brown, F. Bensebaa, D. Kingston, XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4669–4677. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.120>.
- [48] A. Poursae, C.M. Hansson, Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution, 250 (2007) 1127–1133. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.005>.
- [49] S.M. Abd El Haleem, E.E. Abd El Aal, S. Abd El Wanees, A. Diab, Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: I. The early stage of passive film formation in Ca(OH)₂ solutions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3875–3882.

- doi:<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.035>.
- [50] L. Li, A.A. Sagüés, Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions-Open circuit immersion tests, *Corrosion*. 57 (2001). doi:<https://doi.org/10.5006/1.3290325>.
- [51] E. Volpi, A. Olietti, M. Stefanoni, S.P. Trasatti, Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment, *J. Electroanal. Chem.* 736 (2015) 38–46. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.10.023>.
- [52] A. Poursae, Corrosion of steel bars in saturated Ca(OH)₂ and concrete pore solution, *Concr. Res. Lett.* 1 (2010) 90–97.
- [53] U.M. Angst, M.R. Geiker, A. Michel, C. Gehlen, H. Wong, O.B. Isgor, B. Elsener, C.M. Hansson, R. François, K. Hornbostel, R. Polder, M.C. Alonso, M. Sanchez, M.J. Correia, M. Criado, A. Sagüés, N. Buenfeld, The steel–concrete interface, *Mater. Struct.* 50 (2017) 143. doi:<http://dx.doi.org/10.1617/s11527-017-1010-1>.
- [54] P. Ghods, O.B. Isgor, G. McRae, T. Miller, The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 2–11. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.10.003>.
- [55] U.M. Angst, B. Elsener, Forecasting chloride-induced reinforcement corrosion in concrete—effect of realistic reinforcement steel surface conditions, in: *Proc. 4th Int. Conf. Concr. Repair, Rehabil. Retrofit.*, Leipzig (Germany), 2015.
- [56] A. Okamoto, H. Nakamura, The influence of residual- stress on fatigue cracking, *Press Vessel Technol Trans ASME*. 112 (1990) 199–203. doi:<https://doi.org/10.1115/1.2928614>.
- [57] H. Zheng, A.A. Abel, Fatigue properties of reinforcing steel produced by TEMPCORE process, *J. Mater. Civ. Eng.* 11 (1999) 158–165. doi:[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(1999\)11%3A2\(158\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(1999)11%3A2(158)).
- [58] S. Feliu, C. Andrade, *Manual Inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras*, ACOR, Artes Gráficas SA, Madrid (España), 1988.
- [59] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, E. Redaelli, R.B. Polder, *Corrosion of steel in concrete: Prevention, Diagnosis, Repair*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2004. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527651696>.
- [60] C.M. Hansson, A. Poursae, S.J. Jaffer, *Corrosion of Reinforcing Bars in Concrete*, R&D Serial No. 3013, Skokie, Illinois, USA, 2007.
- [61] H.W. Song, V. Saraswathy, *Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 1–28.
- [62] AENOR, UNE 112083. *Medición del potencial de corrosión libre en estructuras de hormigón armado (Measurement of free corrosion potential on steel reinforced concrete structures)*, 2010.
- [63] ASTM, ASTM C 876 – 09. *Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*, 2009.
- [64] J.P. Broomfield, *Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair*, First ed., E & FN Spon, London, 1997.
- [65] U.M. Angst, B. Elsener, Forecasting chloride-induced reinforcement corrosion in concrete — effect of realistic reinforcement steel surface conditions in: F.Dehn et al. (Eds.), *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting IV (ICRRR-4)*, Taylor & Francis Group, Leipzig (Germany), 2016.
- [66] U.M. Angst, B. Elsener, C.K. Larsen, Ø. Vennesland, Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold

- values, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1451–1464. doi:<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.025>.
- [67] C. Andrade, J.A. González, Quantitative measurement of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, *Werkstoffe Und Korrosion*. 29 (1978) 515–519. doi:<http://dx.doi.org/10.1002/maco.19780290804>.
- [68] UNE 112072:2011. Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medida de la resistencia a la polarización. AENOR, Madrid (España), 2011.
- [69] U. Angst, B. Elsener, C.K. Larsen, Ø. Vennesland, Chloride induced reinforcement corrosion: Rate limiting step of early pitting corrosion, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 5877–5889. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.124>.
- [70] Instrucción española del hormigón estructural (EHE), Ministerio de Fomento, 2008.
- [71] EN 206-1:2013. Concrete-Specification, performance, production and conformity, in: CEN (European Committee for Standardization), 2013.
- [72] New methodology predicts onset, progression of corrosion of reinforced concrete, *Nace Int.* (2014). <https://www.nace.org/Newsroom/Press-Releases/New-methodology-predicts-onset,-progression-of-corrosion-of-reinforced-concrete/>.
- [73] E.C.I. Programme, CONTECVET-IN 309021. Manual de evaluación de estructuras afectadas por corrosión de la armadura, (2001).
- [74] S.J. Jaffer, C.M. Hansson, Chloride-induced corrosion products of steel in cracked-concrete subjected to different loading conditions, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 116–125. doi:<https://www.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.001>.
- [75] ISO 2394:2015. General principles on reliability for structures, International Organization for Standardization, 2015.
- [76] G. Van Der Wegen, R.B. Polder, K. Van Breugel, Guideline for service life design of structural concrete - A performance based approach with regard to chloride induced corrosion, *Heron*. 57 (2012) 153–168.
- [77] Duracrete. Probabilistic performance based durability design of concrete structures. Brite Euram Project, Final technical report R17. Document BE 95-1347/R17, 2000.
- [78] L. Bertolini, Performance-based Service Life Design of Reinforced Concrete Structures Exposed to Chloride Environments, in: *New Boundaries Struct. Concr.* 2016, Villa Orlandi (Capri Island, Italy), 2016: pp. 17–30. [http://www.ingenio-web.it/immagini/CKEditor/Keynote session A.pdf](http://www.ingenio-web.it/immagini/CKEditor/Keynote%20session%20A.pdf).
- [79] K. Tuutti, Corrosion of Steel in Concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute (CBI) no. 4-82, Stockholm, 1982.
- [80] FIB, Condition control and assesment of reinforced concrete structures exposed to corrosive environments (carbonation/chlorides). State-of-art report prepared by Task Group 5.8, 2011.
- [81] C. Andrade, Ø. Vennesland, M. Raupach, J. Mc Carter, A. Mercalli, R. Cigna, X.R. Nova, Corrosion state monitoring in: R. Cigna et al. (Eds.), *COST Action 521: Corrosion of steel in reinforced concrete structures — Final report*, Brussels (Belgium), 2003.
- [82] M. Collepardi, A. Marcialis, R. Turriziani, Penetration of Chloride Ions into Cement Pastes and Concretes, *J.Am.Cer.Soc.* 55 (1972) 534–535. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb13424.x>.
- [83] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Second ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [84] DARTS-Durable and Reliable Tunnel Structures: Deterioration Modelling. Growths

- 2000, Contract G1RD-CT-2000-00467, Project GrD1-25633, 2004.
- [85] EN 12390-11:2015. Testing hardened concrete. Part 11: Determination of the chloride resistance of concrete, unidirectional diffusion, in: CEN (European Committee for Standardization), 2015.
- [86] ASTM, ed., ASTM C1556-11a (2016). Standard Test Method for Determining the Apparent Chloride Diffusion Coefficient of Cementitious Mixtures by Bulk Diffusion, in: ASTM, ASTM, West Conshohocke (PA, USA), 2016: p. 7.
- [87] NT Build 443. Concrete, hardened: accelerated chloride penetration, in: 1995: p. 5.
- [88] AENOR, ed., UNE 83987:2014. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de los coeficientes de difusión de los iones cloruro en el hormigón endurecido. Método multirrégimen, in: AENOR, AENOR, Madrid (España), 2014: p. 20.
- [89] NT Build 492. Concrete, mortar and cement-based repair materials. Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments, in: NORDEST, Espoo (Finland), 2011.
- [90] EN 12390-2:2015. Testing hardened concrete. Part 2: Making and curing specimens for strength tests, in: CEN (European Committee for Standardization), 2015.
- [91] J. Lizarazo-Marriaga, P. Claisse, Determination of the concrete chloride diffusion coefficient based on an electrochemical test and an optimization model, 117 (2009) 536–543. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.06.047>.
- [92] P.C. Ryan, A. O'Connor, Comparing the durability of self-compacting concretes and conventionally vibrated concretes in chloride rich environments, *Constr. Build. Mater.* 120 (2016) 504–513. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.089>.
- [93] P.B. Bamforth, W.F. Price, Factors influencing chloride ingress into marine structures, in: R.K. Dhir, M.R. Jones (Eds.), *Infrastructure, Res. New Appl.*, Spon, Dundee (Scotland), 1993: pp. 1105–1118.
- [94] P.B. Bamforth, The derivation of input data for modeling chloride ingress from eight-years, *Mag. Concr. Res.* 51 (1999) 87–96. doi:<http://dx.doi.org/10.1680/mac.1999.51.2.87>.
- [95] O.E. Gjrv, Ø. Vennesland, Diffusion of chloride ions from seawater into concrete, *Cem. Concr. Res.* 9 (1979) 229–238. doi:[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90029-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90029-2).
- [96] O. Truc, J.P. Ollivier, M. Carcasss, A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 217–226. doi:[http://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00232-X](http://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00232-X).
- [97] H.E. lava, E. Tsangour, N. De Belie, G. De Schutter, Chloride interaction with concretes subjected to a permanent splitting tensile stress level of 65%, *Constr. Build. Mater.* 127 (2016) 527–538. doi:<http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.009>.
- [98] T.U. Mohammed, T. Yamaji, H. Hamada, Chloride diffusion, microstructure and mineralogy of concrete after 15 years of exposure in tidal environment, *ACI Mater. J.* 99 (2002) 256–263.
- [99] E.C. Bentz, C.M. Evans, M.D.A. Thomas, Chloride diffusion modelling for marine exposed concretes, in: C.L. Page, P.B. Bamforth, J.W. Figg (Eds.), *Corros. Reinf. Concr. Constr.*, The Royal Society of Chemistry Publication, Cambridge (UK), 1996: pp. 136–145.
- [100] K. Uji, Y. Matsuoka, T. Maruya, Formation of an equation for surface chloride content of concrete due to permeation of chloride, in: C.L. Page, K.W.J. Treadaway, P.B. Bamforth (Eds.), *Corros. Reinf. Concr.*, Elsevier Applied Science, London (UK),

- 1990: pp. 258–267.
- [101] O.T.O. Troconis de Rincón, P. Castro, E.I. Moreno, A.A. Torres-Acosta, O. Morón de Bravo, I. Arrieta, C. García, D. García, M. Martínez-Madrid, Chloride profiles in two marine structures—meaning and some predictions, *Build. Environ.* 39 (2004) 1065–1070. doi:<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.01.036>.
- [102] S. Teng, T.Y.D. Lim, B. Sabet Divsholi, Durability and mechanical properties of high strength concrete incorporating ultra fine ground granulated blast-furnace slag, *Constr. Build. Mater.* 40 (2013) 875–881. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.052>.
- [103] A. Attari, C. McNally, M.G. Richardson, A probabilistic assessment of the influence of age factor on the service life of concretes with limestone cement/GGBS binders, *Constr. Build. Mater.* 111 (2016) 488–494. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.113>.
- [104] J. Bernal, M. Fenaux, A. Moragues, E. Reyes, J.C. Gálvez, Study of chloride penetration in concretes exposed to high-mountain weather conditions with presence of deicing salts, *Constr. Build. Mater.* 127 (2016) 971–983. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.148>.
- [105] M. Ghrici, S. Kenai, M. Said-Mansour, Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements, *Cem. Concr. Compos.* 29 (2007) 542–549. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.04.009>.
- [106] G. Fagerlund, Imaginable effects of limestone filler on chloride transport. Report TVBM (Intern 7000- rapport; Vol. 7187), Lund (Sweden), 2005.
- [107] X. Leng, F. Feng, N., Lu, An experimental study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 989–992. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00250-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00250-7).
- [108] J.A. Jain, N. Neithalah, Chloride transport in fly ash and glass powder modified concretes – influence of test methods on microstructure, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 148–156. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.010>.
- [109] D.M. Roy, P. Arjunan, M.R. Silsbee, Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1809–1813. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00548-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00548-8).
- [110] C. Tasdemir, Combined effects of mineral admixtures and curing conditions on the sorptivity coefficient of concrete, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1637–1642. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00112-1).
- [111] P.S. Mangat, B.T. Molloy, Influence of PFA, slag and microsilica on chloride induced corrosion of reinforcement in concrete, *Cem. Concr. Res.* 21 (1991) 819–834. doi:[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(91\)90177-J](https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90177-J).
- [112] R.J. Detwiler, C.A. Fapohunda, J. Natale, Use of supplementary cementing materials to increase the resistance to chloride ion penetration of concretes cured at elevated temperatures, *ACI Mater. J.* 91 (1994) 63–66.
- [113] H.Y. Moon, H.S. Kim, D.S. Choi, Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes, *Constr. Build. Mater.* 20 (2006) 725–732. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.02.005>.
- [114] H.W. Song, V. Saraswathy, Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag—An overview, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 226–233. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.022>.
- [115] J. Bijen, Benefits of slag and fly ash, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 309–314.

- doi:[https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00014-3](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00014-3).
- [116] H.A. Brodersen, Zur Abhängigkeit der Transportvorgänge verschiedener Ionen im Beton von Struktur und Zusammensetzung des Zementsteines (Dependence of transport of various ions in concrete of structure and composition of cement stone), in: Diss. RWTH, Aachen, 1992.
- [117] C.L. Page, W.J. Treadaway, Aspects of the electrochemistry of steel in concrete, *Nature*. 297 (1982) 109–115. doi:<https://doi.org/10.1038/297109a0>.
- [118] P. Schiessl, M. Raupach, Influence of concrete composition and microclimate on the critical chloride content in concrete, in: C.L. Page, K.W.J. Treadaway, P.B. Bamforth (Eds.), *Third Int. Symp. "Corrosion Reinf. Concr.*, Elsevier Applied Science, Wishaw (UK), 1990: pp. 49–58.
- [119] P. Schiessl, S. Lay, Influence of concrete composition, in: H. Böhni (Ed.), *Corros. Reinf. Concr. Struct.*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005: pp. 91–134.
- [120] U. Angst, Ø. Vennesland, Critical chloride content in reinforced concrete – state of the art, *Concr. Repair, Rehabil. Retrofit. II 2nd Int. Conf. Concr. Repair, Rehabil. Retrofit. ICCRRR-2.* (2008) 149–150. doi:<https://doi.org/10.1201/9781439828403.ch41>.
- [121] T.D. Cores, B. Statements, T. Size, Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete 1, 1997. doi:<https://doi.org/10.1520/C1218>.
- [122] C. Andrade, RILEM TC 178-TMC: Testing and modelling chloride penetration in concrete, *Mater. Struct. / Matériaux Constr.* 35 (2002) 583–585. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2015.06.001>.
- [123] G.K. Glass, N.R. Buenfeld, The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1001–1013. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00009-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00009-7).
- [124] V.K. Gouda, W.Y. Halaka, Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel: II. Embedded In Concrete, *Br. Corros. J.* 5 (1970) 204–208. doi:<http://dx.doi.org/10.1179/000705970798324478>.
- [125] K. Venu, K. Balakrishnan, K.S. Rajagopalan, A potentiokinetic polarization study of the behaviour of steel in NaOH-NaCl system, *Corros. Sci.* 5 (1965) 59–69. doi:[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(65\)90108-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(65)90108-3).
- [126] V.K. Gouda, Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel: I. Immersed in Alkaline Solutions, *Br. Corros. J.* 5 (1970) 198–203. doi:<http://dx.doi.org/10.1179/000705970798324450>.
- [127] G. Sergi, G.K. Glass, A method of ranking the aggressive nature of chloride contaminated concrete, *Corros. Sci.* 42 (2000) 2043–2049. doi:[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00050-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00050-0).
- [128] G.K. Glass, B. Reddy, N.R. Buenfeld, Corrosion inhibition in concrete arising from its acid neutralisation capacity, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1587–1598. doi:[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00008-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00008-1).
- [129] M.C. Alonso, M. Sanchez, Analysis of the variability of chloride threshold values in the literature, *Mater. Corros.* 60 (2009) 631–637. doi:<https://doi.org/10.1002/maco.200905296>.
- [130] U. Angst, B. Elsener, C.K. Larsen, Ø. Vennesland, Critical chloride content in reinforced concrete - A review, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1122–1138. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.006>.
- [131] F. Lollini, E. Redaelli, L. Bertolini, Investigation on the effect of supplementary cementitious materials on the critical chloride threshold of steel in concrete, *Mater.*

- Struct. 49 (2016) 4147–4165. doi:<https://doi.org/10.1617/s11527-015-0778-0>.
- [132] M.D.A. Thomas, J.D. Matthews, Performance of pfa concrete in a marine environment - 10-year results, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 5–20. doi:[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00117-8](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00117-8).
- [133] B.H. Oh, S.Y. Jang, Y.S. Shin, Experimental investigation of the threshold chloride concentration for corrosion initiation in reinforced concrete structures, *Mag. Concr. Res.* 55 (2003) 117–124. doi:<https://doi.org/10.1680/macr.2003.55.2.117>.
- [134] Y.S. Choi, J.G. Kim, K.M. Lee, Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1733–1745. doi:<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.019>.
- [135] Model Code for Service Life Design. Bulletin 34, FIB (Fédération internationale du béton), 2006.
- [136] ISO 13823:2008. General principles on the design of structures for durability, International Organization for Standardization, 2008.
- [137] M. Thomas, Chloride thresholds in marine concrete, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 513–519. doi:[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00035-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00035-X).
- [138] ASTM G 109-92. Standard test method for determining the effects of chemical admixtures on the corrosion of embedded steel reinforcement in concrete exposed to chloride environments. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 03.02, Wear and Erosion; Metal Corros, Philadelphia (USA), 1995.
- [139] T.B. Holder, The Determination of Chloride Threshold Concentrations Using Different Supplementary Cementing Materials in Steel-Reinforced Concrete, (1999).
- [140] B. Reddy, Influence of the steel-concrete interface on the chloride threshold level, University of London, 2001.
- [141] H.Y. Moon, K.Y. Ann, H.S. Jung, D.G. Shin, Influence of binder type on the chloride threshold level for steel corrosion in concrete, *J. Korea Concr. Inst.* 17 (2005) 663–670. doi:<https://doi.org/10.4334/JKCI.2005.17.4.663>.
- [142] J. Pacheco, R.B. Polder, Critical chloride concentrations in reinforced concrete specimens with ordinary Portland and blast furnace slag cement, *Heron.* 61 (n.d.) 99–120.
- [143] L. Bertolini, Steel corrosion and service life of reinforced concrete structures, *Struct. Infrastruct. Eng.* 4 (2008) 123–137. doi:<http://dx.doi.org/10.1080/15732470601155490>.
- [144] S.R. Yeomans, Galvanized Steel Reinforcement in Concrete : An Overview, in: S.R. Yeomans (Ed.), *Galvaniz. Steel Reinf. Concr.*, 1st ed., Elsevier Ltd, Canberra, Australia, 2004: pp. 1–30. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044511-3.X5014-2>.
- [145] B.S. Hamad, J.A. Mike, Bond strength of hot-dip galvanized reinforcement in normal strength concrete structures, *Constr. Build. Mater.* 19 (2005) 275–283. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.07.008>.
- [146] B.S. Hamad, G.K. Jumaa, Bond strength of hot-dip galvanized hooked bars in high strength concrete structures, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 2042–2052. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.028>.
- [147] B.S. Hamad, G.K. Jumaa, Bond strength of hot-dip galvanized hooked bars in normal strength concrete structures, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1166–1177. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.02.003>.
- [148] G. Ebell, A. Burkert, J. Lehmann, J. Mietz, Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of galvanized reinforcing steels in concrete with chromate-reduced cements, *Mater. Corros.* 63 (2012) 791–802.

- doi:<https://doi.org/10.1002/maco.201106311>.
- [149] C. Andrade, C. Alonso, Electrochemical aspects of galvanized reinforcement corrosion, in: S.R. Yeomans (Ed.), *Galvaniz. Steel Reinf. Concr.*, 1st ed., Elsevier Ltd, Canberra, Australia, 2004: pp. 111–144. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044511-3.X5014-2>.
- [150] A. Macias, C. Andrade, Corrosion of galvanized steel reinforcement in alkaline solutions. Part 1. Electrochemical results., *Br. Corros. J.* 22 (1987) 113–118. doi:<http://dx.doi.org/10.1179/000705987798271631>.
- [151] R. Duval, G. Arliguie, Passivation du zinc dans l'hydroxyde de calcium, en regard au comportement de l'acier galvanisé dans le béton, *Mem. Sci. La Rev. La Metall.* 71 (1974) 719–727.
- [152] L.H. Everett, K.W.J. Treadaway, *The use of galvanised steel reinforcement in building (CP 3/70)*, Building Research Station, Garston (England), 1970.
- [153] M. Unz, Performance of galvanized reinforcement in calcium hydroxide solution, *ACI J.* 75 (1978) 91–99.
- [154] C.E. Bird, The influence of minor constituents in portland cement on the behaviour of galvanized steel in concrete, in: *Corros. Prev. Control*, 1964: pp. 17–21.
- [155] R. Grauer, H. Haesche, Elektronenmikroskopische un elektrochemisue unter über die passivierung von zink in 0.1 natronlauge, *Corros. Sci.* 12 (1972) 617–624.
- [156] W. Lieber, J. Gebauer, Einbau von zink in calcium silicathydrate, *Zement-Kalk-Gips.* 4 (1969) 161–164.
- [157] A. Macias, C. Andrade, C. Madrid, The behaviour of galvanized steel in chloride-containing alkaline solutions-I. The influence of the cation, 30 (1990) 9–11. doi:[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90046-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90046-8).
- [158] S.R. Yeomans, *Galvanized steel reinforcement in concrete*, 1st ed., Elsevier Inc., Canberra, Australia, 2004. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044511-3.X5014-2>.
- [159] L. Maldonado, Chloride threshold for corrosion of galvanized reinforcement in concrete exposed in the Mexican Caribbean, *Mater. Corros.* 60 (2009) 536–539. doi:<https://doi.org/10.1002/maco.200805149>.
- [160] D. Darwin, J. Browning, M. O'Reilly, X. Lihua, *Critical chloride corrosion threshold for galvanized reinforcing bars*, Lawrence, Kansas, 2007.
- [161] D. Darwin, J. Browning, M. O'Reilly, L. Xing, J. Ji, Critical chloride corrosion threshold of galvanized reinforcing bars, *ACI Mater. J.* 106 (2009) 176–183.
- [162] T. Bellezze, M. Malavolta, A. Quaranta, N. Ruffini, G. Roventi, Corrosion behaviour in concrete of three differently galvanized steel bars, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 246–255. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.01.011>.
- [163] S.R. Yeomans, Performance of black, galvanized, and epoxy-coated reinforcing steels in chloride-contaminated concrete, *Corrosion.* 50 (1994) 72–81. doi:<https://doi.org/10.5006/1.3293496>.
- [164] J.M. Haynes, *Stainless steel reinforcement*, Civ. Eng. London. (1984) 23–28.
- [165] F.N. Smith, M. Tullmin, Using stainless steel as long-lasting rebar material, *Mater. Perform.* 38 (1999) 72–76.
- [166] L. Bertolini, M. Gastaldi, Corrosion resistance of low-nickel duplex stainless steel rebars, *Mater. Corros.* 62 (2011) 120–129. doi:<http://dx.doi.org/10.1002/maco.201005774>.
- [167] A. Bautista, S.M. Alvarez, E.C. Paredes, F. Velasco, S. Guzman, Corrugated stainless steels embedded in carbonated mortars with and without chlorides: 9-Year corrosion

- results, *Constr. Build. Mater.* 95 (2015) 186–196. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.099>.
- [168] J.P. Morales Arias, M.M. Escobar, A. Vázquez, Ribbed glass fiber reinforced plastic rebar embedded in concrete – an experimental study, *J. Compos. Mater.* 47 (2013) 2125–2132. doi:<https://doi.org/10.1177/0021998312454690>.
- [169] R. Okelo, R.L. Yuan, Bond strength of fiber reinforced polymer rebars in normal strength concrete, *J. Compos. Constr.* 9 (2005). doi:[http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0268\(2005\)9:3\(203\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0268(2005)9:3(203)).
- [170] BS EN 10088-1:2014. Stainless steels. Part 1: List of stainless steels, British Standard Institution, London (UK), 2014.
- [171] UNE-EN 10020:2001. Definición y clasificación de los tipos de aceros, AENOR, Madrid (España), 2001.
- [172] E. Medina, D.M. Bastidas, Introducción, in: D.M. Bastidas, E. Medina Sánchez, CEDINOX (Eds.), *Armaduras Acero Inox.*, Primera ed, Madrid (España), 2013: p. 221.
- [173] G. Di Caprio, Los aceros inoxidable: martensíticos, ferríticos, austeníticos, dúplex, endurecidos por precipitación, Segunda ed, Inoxcenter S.A. (Grupinox), Barcelona, 1999.
- [174] Outokumpu, Handbook of Stainless Steel, Sandvikens Tryckeri. (2013) 1–89.
- [175] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3049–3056. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.064>.
- [176] X.R. Novoa, Pasividad de los aceros inoxidable en hormigón, in: D.M. Bastidas, E. Medina, CEDINOX (Eds.), *Armaduras Acero Inox.*, Primera, Madrid (España), 2013: p. 221.
- [177] S. Kadry, Corrosion Analysis of Stainless Steel, *Eur. J. Sci. Res.* 22 (2008) 508–516.
- [178] L. Bertolini, M. Gastaldi, Corrosion resistance of low-nickel duplex stainless steel rebars, *Mater. Corros.* 62 (2011) 120–129. doi:<http://dx.doi.org/10.1002/maco.201005774>.
- [179] E. Medina, I. Llorente, S. Fajardo, D.M. Bastidas, Comportamiento frente a la corrosión por cloruros de una nueva armadura de acero inoxidable dúplex de bajo contenido en níquel in: D.M. Bastidas, E. Medina Sánchez (Eds.), *Armaduras de acero inoxidable*, Primera ed, CEDINOX, Madrid (España), 2013.
- [180] B. Sørensen, P.B. Jensen, E. Maahn, The corrosion properties of stainless steel reinforcement, in: C.L. Page, K.W.J. Treadaway, P.B. Bamworth (Eds.), *Corros. Reinf. Concr.*, Elsevier Applied Science, Wishaw (UK), 1990: pp. 601–610.
- [181] M.C. García-Alonso, J.A. González, J. Miranda, M.L. Escudero, M.J. Correia, M. Salta, A. Bennani, Corrosion behaviour of innovative stainless steels in mortar, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1562–1569. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.010>.
- [182] K.W.J. Treadaway, R.N. Cox, B.L. Brown, Durability of corrosion resisting steels in concrete, in: *Proc. Inst. Civ. Eng. Part 1*, Vol. 86, Issue 2, Building Research Station, Garston (England), 1989: pp. 305–331. doi:<http://dx.doi.org/10.1680/iicep.1989.1628>.
- [183] J. Ji, D. Darwin, J.P. Browning, Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels and Mmx Microcomposite Steel for Reinforced Concrete Bridge Decks, (2005).
- [184] Y. Schiegg, C.H. Voûte, H. Peter, S. Hasler, U. Urlau, Initiation and corrosion

- propagation of stainless steel reinforcements in concrete structures in: EUROCORR 2004 - European Corrosion Conference: Long Term Prediction and Modelling of Corrosion, Nice (France), 2004.
- [185] U. Nürnberger, Y. Wu, Stainless steel in concrete structures and in the fastening technique, *Mater. Corros.* 59 (2008) 144–158. doi:<http://dx.doi.org/10.1002/maco.200804150>.
- [186] A. Bautista, E.C. Paredes, F. Velasco, S.M. Alvarez, Corrugated stainless steels embedded in mortar for 9 years: Corrosion results of non-carbonated, chloride-contaminated samples, *Constr. Build. Mater.* 93 (2015) 350–359. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.060>.
- [187] UNE-EN ISO 1461:2010 Recubrimientos de galvanización en caliente sobre piezas de hierro y acero. Especificaciones y métodos de ensayo, International Organization for Standardization (ISO), 2010.
- [188] ISO 15630-1:2002. Steel for the reinforcement and prestressing of concrete. Test methods. Part 1: Reinforcing bars, wire rod and wire, International Organization for Standardization (ISO), Geneva (Switzerland), 2002.
- [189] EN 12350-2:2009. Testing fresh concrete. Part 2: Slump-tests, in: European Committee for Standardization (CEN), Brussels, Belgium, 2009.
- [190] EN 196-1:2005. Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength, in: CEN (European Committee for Standardization), Brussels (Belgium), 2005: p. 36.
- [191] EN 1992-1-1:2004. Eurocode 2: Design of concrete structures - Part 1: General rules and rules for buildings, in: CEN (European Committee for Standardization), Brussels, Belgium, 2004.
- [192] EN 12390-6. Testing hardened concrete. Part 6: Tensile splitting strength of test specimens, in: CEN (European Committee for Standardization), Brussels (Belgium), 2010: p. 14.
- [193] M.C. Alonso, J.L. García Calvo, M. Sánchez, A. Fernandez, Ternary mixes with high mineral additions contents and corrosion related properties, *Mater. Corros.* 63 (2012) 1078–1086. doi:<https://doi.org/10.1002/maco.201206654>.
- [194] R. Thomas, S. Peethamparan, Alkali-activated concrete: Engineering properties and stress–strain behaviour, *Constr. Build. Mater.* 93 (2015) 49–56. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.039>.
- [195] I.K. LaBarca, R.D. Foley, S.M. Cramer, Effects of Ground Granulated Blast Furnace Slag in Portland Cement Concrete (PCC)-Expanded Study, Madison, 2007.
- [196] D. Manhoman, P.K. Metha, Influence of pozzolanic, slag and chemical admixtures on pore size distribution and permeability of hardened cement pastes, *Cem. Concr. Aggregates.* 3 (1981) 63–67. doi:<https://doi.org/10.1520/CCA10203J>.
- [197] J.M. Ortega, V. Ferrándiz, C. Antón, M.Á. Climent, I. Sánchez, Influence of curing conditions on the mechanical properties and durability of cement mortars, in: A.A. Mammoli, C.A. Brebbia (Eds.), *Mater. Charact. IV Comput. Methods Exp.*, WitPress, Ashurst (UK), 2009: pp. 381–391. doi:<https://doi.org/10.2495/MC090361>.
- [198] EN 14629:2007. Products and systems for the protection and repair of concrete structures. Test methods. Determination of chloride content in hardened concrete, in: CEN (European Committee for Standardization), 2007.
- [199] J.A. González, C. Andrade, Effect of carbonation, chlorides and relative ambient humidity on the corrosion of galvanized rebars embedded in concrete, *Br. Corros. J.* 17 (1982) 21–28. doi:<https://doi.org/10.1179/000705982798274589>.
- [200] J. Román, R. Vera, M. Bagnara, A.M. Carvajal, W. Aperador, Effect of chloride ions

- on the corrosion of galvanized steel embedded in concrete prepared with cements of different composition, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 580–592.
- [201] F. Tittarelli, M. Carsana, T. Bellezze, Corrosion behavior of reinforced no-fines concrete, *Corros. Sci.* 70 (2013) 119–126. doi:<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.020>.
- [202] D.M. Bastidas, C. Zapico, Comportamiento frente a la corrosión de armaduras de acero inoxidable dúplex en solución simulada de poros de hormigón con elevado contenido de cloruros, *Ind. Química.* (2014) 42–48.
- [203] P. Acosta, V. Matres, A. Pachón, J. Sánchez, J. Fulla, J.M. Picón, Armaduras de acero inoxidable expuestas en ambiente marino. Caracterización in-situ de la corrosión, in: D.M. Bastidas, E. Medina Sánchez, CEDINOX (Eds.), *Armaduras Acero Inox.*, CEDINOX, Madrid (España), 2013: pp. 115–128.
- [204] E. Medina, I. Llorente, S. Fajardo, D.M. Bastidas, Comportamiento frente a la corrosión de armaduras de acero inoxidable, *Ind. Química. Equipos Y Plantas Proceso.* (2013) 42–48.
- [205] G. Blanco Rodríguez, Comportamiento frente a la corrosión de armaduras de acero inoxidable para estructuras de hormigón armado, Universidad Carlos III de Madrid, 2009.
- [206] M. Criado, D.M. Bastidas, S. Fajardo, A. Fernández-Jiménez, J.M. Bastidas, Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel embedded in activated fly ash mortars, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 644–652. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.03.014>.
- [207] M. Criado, S. Martínez-Ramírez, S. Fajardo, P.P. Gómez, J.M. Bastidas, Corrosion rate and corrosion product characterisation using Raman spectroscopy for steel embedded in chloride polluted fly ash mortar, *Mater. Corros.* 64 (2013) 372–380. doi:<https://doi.org/10.1002/maco.201206714>.
- [208] M. Criado, S. Fajardo, J.M. Bastidas, Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel reinforcement: A study in simulated pore solutions and in fly ash mortars, *Int. J. Corros.* 2012 (2012). doi:<https://doi.org/10.1155/2012/847323>.
- [209] S. Fajardo, D.M. Bastidas, M. Criado, J.M. Bastidas, Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides, *Electrochim. Acta.* 129 (2014) 160–170. doi:[10.1016/j.electacta.2014.02.107](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.107).
- [210] A. Bautista, E.C. Paredes, S.M. Alvarez, F. Velasco, Welded, sandblasted, stainless steel corrugated bars in non-carbonated and carbonated mortars: A 9-year corrosion study, *Corros. Sci.* 102 (2016) 363–372. doi:<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.029>.
- [211] M. Sánchez, M.C. Alonso, P. Cecilio, M.F. Montemor, C. Andrade, Electrochemical and analytical assessment of galvanized steel reinforcement pre-treated with Ce and La salts under alkaline media, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 256–266. doi:[10.1016/j.cemconcomp.2006.01.004](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.01.004).
- [212] L. Gaillet, O. Blondelle, Rapport d'étude nouveaux alliages de galvanisation, Lab. Central des Ponts et Chaussées, Internal Reference, GR000015363, Paris, (2005) 29.
- [213] R. Fratesi, Galvanized reinforcing steel bars in concrete. COST 521 workshop, Luxembourg, (2002).
- [214] F. Belaïd, G. Arliguie, R. François, Porous structure of the ITZ around galvanized and ordinary steel reinforcements, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1561–1566. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00597-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00597-X).

- [215] L. Tang, H.E. Sørensen, Precision of the Nordic test methods for measuring the chloride diffusion/migration coefficients of concrete, *Mater. Struct. Constr.* 34 (2001) 479–485. doi:<https://doi.org/10.1617/13498>.
- [216] P. Schiessl, U. Wiends, Rapid determination of chloride diffusivity in concrete with blending agents, in: L.O. Nilsson, J.P. Ollivie (Eds.), *RILEM Int. Work. Chloride Penetration into Concr.*, RILEM Publications SARL, 1995: pp. 115–125. doi:<https://doi.org/10.1617/2912143454.014>.
- [217] A.K. Suryavanshi, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon, The binding of chloride ions by sulphate resistant Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995). doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00047-G](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(95)00047-G).
- [218] M. Saillio, V. Baroghel-Bouny, F. Barberon, Chloride binding in sound and carbonated cementitious materials with various types of binder, *Constr. Build. Mater.* 68 (2014) 82–91. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.049>.
- [219] P.B. Bamforth, Enhancing reinforced concrete durability. Guidance on selecting measures for minimizing the risk of corrosion of reinforcement in concrete. Technical Report 61. The Concrete Society, Camberley, 2004.
- [220] L.O. Nilsson, M. Carcassès, Models for chloride ingress into concrete—a critical analysis“. Report on task 4.1, EU project ”ChlorTest” G6RD-CT-2002-0085, Building Materials, Lund Institute of Technology, Lund (Sweden), 2002.
- [221] R.B. Polder, M.R. De Rooij, Durability of marine concrete structures - Field investigations and modelling, *Heron.* 50 (2005) 133–154.
- [222] M. Nokken, A. Boddy, R.D. Hooton, M.D.A. Thomas, Time dependent diffusion in concrete – three laboratory studies, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 200–207. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.03.030>.
- [223] K. Stanish, M. Thomas, The use of bulk diffusion tests to establish time-dependent concrete chloride diffusion coefficients, 33 (2003) 55–62. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00925-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00925-0).
- [224] M.D.A. Thomas, P.B. Bamforth, Modelling chloride diffusion in concrete Effects of fly ash and slag, 29 (1999) 487–495. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00192-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00192-6).
- [225] R. Vedalakshmi, V. Saraswathy, H. Song, N. Palaniswamy, Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusion coefficient, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1299–1307. doi:<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.017>.
- [226] J. Bernal, M. Fenux, A. Moragues, E. Reyes, J.C. Gálvez, Study of chloride penetration in concretes exposed to high-mountain weather conditions with presence of deicing salts, *Constr. Build. Mater.* 127 (2016) 971–983. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.148>.
- [227] B. Espion, B. Lebon, C. Pierre, O. Germain, S1-2-4 Characterisation of New Ternary Cements With Reduced Clinker Content, (2013) 145–152.
- [228] A. Fernández Pérez, J.L. García Calvo, M.C. Alonso Alonso, The Ordinary Portland Cement composition to optimize the synergies of mineral additions of ternary binders in hydration processes (in evaluation), *Cem. Concr. Compos.* (n.d.).
- [229] A. Cheng, R. Huang, J.K. Wu, C.H. Chen, Influence of GGBS on durability and corrosion behavior of reinforced concrete, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 404–411. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.043>.
- [230] M.D.A. Thomas, R.D. Hooton, A. Scott, H. Zibara, The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1–7. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>.

- [231] J.A. González, R. Vargas, C. Andrade, Revisión sobre el comportamiento de las armaduras galvanizadas en el hormigón, *Hormigón Y Acero*. (1977) 113–133.
- [232] G. Ebell, A. Burkert, J. Lehmann, J. Mietz, Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of galvanized reinforcing steels in concrete with chromate-reduced cements, *Mater. Corros.* 63 (2012) 791–802. doi:<https://doi.org/10.1002/maco.201106311>.
- [233] B.E. Roetheli, G.L. Cox, W.B. Littreal, Effect of pH on the corrosion products and corrosion rate of zinc in oxygenated aqueous solutions, *Met. Alloy.* 3 (1932) 73–76.
- [234] A. González, R. Vargas, C. Andrade, Comportamiento de las armaduras galvanizadas en el hormigón, *Rev. Metal. CENIM*. 13 (1977) 94–103.
- [235] M.C. Andrade, A. Macías, Galvanized reinforcements in concrete, in: A.D. Wilson, J.W. Nichols, H.J. Prosser (Eds.), *Surf. Coatings*, Elsevier Applied Science, New York (USA), 1988: pp. 137–182.
- [236] A. Molina, C. Andrade, M.T. Blanco, Efecto de la estructura del galvanizado en la corrosión de armaduras en contacto con diferentes cementos, *Rev. Iberoam. Corros. Y Protección*. 14 (1983) 135–140.
- [237] W.G. Hime, M. Machin, Performance variances of galvanized steel in mortar and concrete, *Corros. Sci.* 49 (1993) 858–861. doi:<https://doi.org/10.5006/1.3316010>.
- [238] E. Ramírez, J.A. González, A. Bautista, The protective efficiency of galvanizing against corrosion of steel in mortar and in Ca(OH)₂ saturated solutions containing chlorides, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 1525–1536. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00150-0](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(96)00150-0).
- [239] J.A. González, A.J. Vázquez, G. Jáuregui, C. Andrade, Effect of four coating structures on corrosion kinetic of galvanized reinforcement in concrete, *Matériaux Constr.* 17 (1984) 409–414. doi:<https://doi.org/10.1007/BF02473980>.
- [240] S.R. Yeomans, Corrosion of the zinc alloy coating in galvanized reinforced concrete, *Nace Corros.* (1998) 1–10.
- [241] S. Goñi, C. Andrade, Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 525–539.
- [242] B. Elsener, D. Addari, S. Coray, A. Rossi, Stainless steel reinforcing bars - Reason for their high pitting corrosion resistance, *Mater. Corros.* 62 (2011) 111–119. doi:<http://dx.doi.org/10.1002/maco.201005826>.
- [243] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Long-term behaviour of AISI 304L passive layer in chloride containing medium, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1881–1890. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.040>.
- [244] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutiérrez, L. Soriano, F.J. Palomares, H. Takenouti, Changes in the passive layer of corrugated austenitic stainless steel of low nickel content due to exposure to simulated pore solutions, *Corros. Sci.* 51 (2009) 785–792. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.corosci.2009.01.012>.
- [245] M. Sánchez, H. Mahmoud, M.C. Alonso, Electrochemical response of natural and induced passivation of high strength duplex stainless steels in alkaline media, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 1193–1202. doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s10008-011-1498-1>.
- [246] H. Mahmoud, M. Sánchez, M.C. Alonso, Ageing of the spontaneous passive state of 2304 duplex stainless steel in high-alkaline conditions with the presence of chloride, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 2961–2972. doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s10008-015-2908-6>.
- [247] S. Tae, H. Lee, T. Noguchi, T. Ujiro, S. Shin, Corrosion Resistance of Cr-bearing

- Rebar to Macrocell Corrosion Caused by Concrete Cover Crack, *ISIJ Int.* 46 (2006) 1086–1092. doi:<https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.1467>.
- [248] C.B. Van Niejenhuis, The Case for Stainless Steel Reinforcing Bars, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2015.
- [249] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Long-term behaviour of AISI 304L passive layer in chloride containing medium, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1881–1890. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.040>.
- [250] L. Bertolini, P. Pedeferri, Laboratory and field experience on the use of stainless steel to improve durability of reinforced concrete, *Corros. Rev.* 20 (2002) 129–152. doi:<http://dx.doi.org/10.1515/correv.2002.20.1-2.129>.
- [251] A. Scott, M.G. Alexander, Effect of supplementary cementitious materials (binder type) on the pore solution chemistry and the corrosion of steel in alkaline environments, *Cem. Concr. Res.* 89 (2016) 45–55. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.007>.
- [252] A. Vollpracht, B. Lothenbach, R. Snellings, J. Haufe, The pore solution of blended cements: a review, *Mater. Struct.* 49 (2016) 3341–3367. doi:<http://dx.doi.org/10.1617/s11527-015-0724-1>.
- [253] M.C. Alonso, J.L. García Calvo, M. Sánchez, A. Fernandez, Ternary mixes with high mineral additions contents and corrosion related properties, *Mater. Corros.* 63 (2012) 1078–1086. doi:<https://doi.org/10.1002/maco.201206654>.
- [254] C.L. Page, Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures, *Nature.* 258 (1975) 514–515. doi:<https://doi.org/10.1038/258514a0>.
- [255] K. Wu, H. Shi, L. Xu, G. Ye, G. De Schutter, Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties, *Cem. Concr. Res.* 79 (2016) 243–256. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.018>.
- [256] J.B. Lee, S.W. Kim, Semiconducting properties of passive films formed on Fe-Cr alloys using capacitance measurements and cyclic voltammetry techniques, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 98–104. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.089>.
- [257] T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, R.P. Nogueira, A XPS study of the Mo effect on passivation behaviors for highly controlled stainless steels in neutral and alkaline conditions, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 90–97. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.118>.
- [258] C. Lemaitre, A. Abdel Moneim, R. Djoudjou, B. Baroux, G. Beranger, A statistical study of the role of molybdenum in the pitting resistance of stainless steels, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1913–1922. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90027-E](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(93)90027-E).
- [259] J.M. Bastidas, C.L. Torres, E. Cano, J.L. Polo, Influence of molybdenum on passivation of polarized stainless steels in chloride environment, *Corros. Sci.* 44 (2002) 625–633. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00072-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00072-5).
- [260] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, Corrosion behaviour of low-nickel austenitic stainless steels reinforcements: A comparative study in simulated pore solutions, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1922–1930. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.10.009>.
- [261] M.C. García-Alonso, M.L. Escudero, J.M. Miranda, M.I. Vega, F. Capilla, M.J. Correia, M. Salta, A. Bennani, J.A. González, Corrosion behaviour of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1463–1471. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.003>.
- [262] W.H. Hartt, R.G. Powers, V. Leroux, D.K. Lysogorski, Critical Literature Review of

- High-Performance Corrosion Reinforcements in Concrete Bridge Applications: Final Report. FHWA-HRT-04-093, Georgetown Pike McLean (VA, USA), 2004.
- [263] K. Lorenz, G. Medawar, Über das Korrosionsverhalten austenitischer Chrom-Nickel-(Molybdän-)Stähle mit und ohne Stickstoffzusatz unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beanspruchbarkeit in chloridhaltigen Lösungen, *Thyssen Forsch.* 1 (1969) 97–108.
- [264] G. Herbsleb, Der Einfluß von Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Kohlenmonoxid auf die Lochkorrosion von austenitischen Chrom-Nickel-Stählen mit bis zu 4 Massen-% Molybdän in 1 M Natriumchlorid-Lösung, *Mater. Corros. Und Korrosion.* 33 (1982) 334–340.
- [265] G. Rondelli, B. Vicentini, A. Cigada, Influence of nitrogen and manganese on localized Corrosion behaviour of stainless steels in chloride environments, *Mater. Corros.* 46 (1995) 628–632. doi:<https://doi.org/10.1002/maco.19950461104>.
- [266] K.Y. Ann, H.Y. Moon, Y.B. Kim, J. Ryou, Durability of recycled aggregate concrete using pozzolanic materials, *Waste Manag.* 28 (2008) 993–999. doi:10.1016/j.wasman.2007.03.003.
- [267] J.S. Reou, K.Y. Ann, The electrochemical assessment of corrosion inhibition effect of calcium nitrite in blended concretes, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 526–533. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.12.030.
- [268] FIB (Fédération internationale du béton). Model Code for Service Life Design. Bulletin 34., 2006.
- [269] Orden circular 37/2016. Base de precios de referencia de la dirección general de carreteras. Ministerio de fomento, Madrid (España), 2016.
- [270] E. Medina, V. Matres, D.M. Bastidas, Análisis económico de estructuras de hormigón con armaduras de acero inoxidable, in: D.M. Bastidas, E. Medina Sánchez, Cedinox (Eds.), *Armaduras Acero Inox.*, 1ª, Madrid (España), 2013: pp. 191–207.
- [271] O. Koskisto, Reliability based optimization of plant precast concrete building systems. *Acta polytechnica Scandinavica: Civil engineering and building construction series*, Finnish Acad. of Technology, 1997.
- [272] M.A. Ehlen, H.E. Marshall, The economics of new-technology materials: a case study of FRP bridge decking [NISTIR 5864]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (MD), 1996.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA Y DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Publicaciones en revistas del SCI

- F. J. Luna Molina, M. C. Alonso Alonso, M. Sánchez Moreno, R. Jarabo Centenero. Corrosion protection of galvanized rebars in ternary binder concrete exposed to chloride penetration, *Construction and Building Materials* 156 (2017), pp. 468-475. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.002.
- F. J. Luna Molina, M. C. Alonso Alonso, E. Hernández Montes, C. López Hombrados, Galvanized Steel in Concrete: More Durable Structures Maintaining the Bond Length, *Journal of Materials in Civil Engineering* 29, 8 (2017), pp. 1 - 12. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001903.

Informes técnicos

- F. J. Luna Molina, G. Metelli, G. Plizzari, E. Marchina, M. C. Alonso Alonso, First tests results on the local bond behavior of black and Galvanized rebars with fiber reinforced concrete, Technical report N. 4, pp. 30, (2017) Università degli Studi di Brescia.

Contribuciones a congresos internacionales

- F.J. Luna Molina, Á. Fernández Pérez, M.C. Alonso Alonso, Importance of the curing period length on the chloride transport through concrete containing SCMs, International conference on Advances in Construction Materials and Systems 2017, pp. 413-422, Chennai (India), 03/09/2017-08/09/2017.
- F. J. Luna Molina, M. C. Alonso Alonso, R. Jarabo Centenero, M. Sánchez Moreno, E. Hernández Montes, Corrosion protection evaluation of galvanized steel reinforced concrete for service life extension in chloride aggressive environments, II International Conference on Concrete Sustainability, pp. 554-563, Madrid (España), 13/06/2016-15/06/2016.
- R. Jarabo Centenero, F. J. Luna Molina, M. C. Alonso Alonso, M. Sánchez Moreno, Métodos de ensayo acelerados para la determinación de la concentración crítica de cloruros de aceros inoxidables en hormigón, XIII Congresso Latino-Americano de Patologia da Construção, XV Congresso de Controlo de Qualidade na Construção. Construção 2015, Congresso Luso-Africano da Construção, pp. 1-7, Lisboa (Portugal), 08/09/2015-10/09/2015.
- R. Jarabo Centenero, F. J. Luna Molina, M. C. Alonso Alonso, M. Sánchez Moreno, Puesta a punto de métodos electroquímicos para evaluar la corrosión de armaduras galvanizadas por el transporte de cloruros en el hormigón, XXXVI Reunión del Grupo de Electroquímica XVII, Encontro Ibérico de Electroquímica, Libro de

resúmenes, Universidade de Vigo, pp. 69 – 69, Reprogalicia, S.L., 13/07/2015. ISBN 978-84-8158-692-3.

- F. J. Luna Molina, M. A. Fernández Ruiz, E. Hernández Montes, M.C. Alonso Alonso, Bond strength of galvanized steel: experimental and numerical study based on pull-out tests, 3rd International conference on mechanical models of structural engineering, pp. 143 – 158, Universidad de Sevilla, Sevilla (España) 24/06/2015-26/06/2015.
- F. J. Luna Molina, M. C. Alonso Alonso, C. López Hombrados, E. Hernández Montes, Bond strength development of blended concretes using hot-dip galvanized steel reinforcement, IABSE SYMPOSIUM MADRID 2014 Engineering for Progress, Nature and People REPORT. pp. 2430 - 2437, Madrid (España), 03/09/2014-05/09/2014.
- F. J. Luna Molina, M. C. Alonso Alonso, M. Sánchez Moreno, J. L. García Calvo, C. López Hombrados, Parámetros que afectan a la interacción físico-química entre las armaduras de acero galvanizado y el hormigón, Anales de mecánica de la fractura. 31, pp. 571 - 576. Secretaría del Grupo Español de Fractura, San Lorenzo de El Escorial (España), 02/04/2014-04/04/2014.

Contribuciones a congresos nacionales

- F. J. Luna Molina, M. C. Alonso Alonso, M. Sánchez Moreno, Determinación del inicio de corrosión en aceros inoxidables embebidos en hormigones con cloruros. Ensayo potenciodinámico-escalonado, XXXVII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química, pp. 133-133, Alicante (España), 17/07/2016-20/07/2016.

Contribuciones a jornadas nacionales

- F. J. Luna Molina, M. C. Alonso Alonso, C. López Hombrados, E. Hernández Montes, Sobre el hormigón con adiciones minerales y acero galvanizado, III Jornadas de Jóvenes Investigadores, Madrid (España), 25/06/2014.

