



Universidad Politécnica de Cartagena
E.T.S. de Ingeniería de Caminos, Canales y
Puertos y de Ingeniería de Minas

**Modelización y simulación del transporte
de cloruros en estructuras de hormigón
armado para ambientes marinos**

TESIS DOCTORAL

Pilar Hidalgo Torrano

Julio 2020



Universidad Politécnica de Cartagena
E.T.S. de Ingeniería de Caminos, Canales y
Puertos y de Ingeniería de Minas
Área de Física Aplicada

Modelización y simulación del transporte de cloruros en estructuras de hormigón armado para ambientes marinos

TESIS DOCTORAL

Autora:

PILAR HIDALGO TORRANO
Licenciada en Ciencias Químicas

Director:

JUAN FRANCISCO SÁNCHEZ PÉREZ
Doctor Ingeniero Químico

Co-director:

IVÁN ALHAMA MANTECA
Doctor en Ciencias Geológicas

**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D. JUAN FRANCISCO SÁNCHEZ PÉREZ, y D. IVÁN ALHAMA MANTECA, Director y Codirector de la Tesis doctoral MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN DEL TRANSPORTE DE CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO PARA AMBIENTES MARINOS,

INFORMA:

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D^a. M^a DEL PILAR HIDALGO TORRANO, dentro del Programa de Doctorado MODELIZACIÓN Y TECNOLOGÍA EN INGENIERÍA CIVIL, MINERA Y AMBIENTAL, dando mi conformidad para que sea presentada ante el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado para ser autorizado su depósito.

- Informe positivo sobre el plan de investigación y documento de actividades del doctorando/a emitido por el Director/ Tutor (**RAPI**).

La rama de conocimiento en la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- Ciencias
- Ciencias Sociales y Jurídicas
- Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 18 de junio de 2020

EL DIRECTOR Y CODIRECTOR DE LA TESIS

JUAN FRANCISCO
SANCHEZ|PEREZ

Dig tally signed by JUAN FRANCISCO|SANCHEZ|PEREZ
DN: cn=JUAN FRANCISCO|SANCHEZ|PEREZ,
sn=SANCHEZ|PEREZ, givenName=JUAN FRANCISCO,
o=ES, ou=ACT, serialNumber=, c=ES
Date: 2020.06

IVAN|ALHAMA|
MANTECA

Firmado digitalmente por IVAN|ALHAMA|MANTECA
Nombre de reconocimiento (DN): cn=IVAN|ALHAMA|
MANTECA, serialNumber=,
givenName=IVAN, sn=A
ou=CIUDADANOS, o=ACCV, c=ES
Fecha: 2020.06.18 13:25:32 +02'00'

Fdo.: JUAN FRANCISCO SÁNCHEZ PÉREZ

Fdo.: IVÁN ALHAMA MANTECA

COMITÉ DE DIRECCIÓN ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL
POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA

D ÁNGEL FAZ CANO, Presidente de la Comisión Académica del Programa MODELIZACIÓN Y TECNOLOGÍA EN INGENIERÍA CIVIL, MINERA Y AMBIENTAL.

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada, “MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN DEL TRANSPORTE DE CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO PARA AMBIENTES MARINOS”, ha sido realizada, dentro del mencionado Programa de Doctorado, por D^a. M^a DEL PILAR HIDALGO TORRANO, bajo la dirección y supervisión del Dr. JUAN FRANCISCO SÁNCHEZ PÉREZ y codirección del Dr. IVÁN ALHAMA MANTECA

En reunión de la Comisión Académica, visto que en la misma se acreditan los indicios de calidad correspondientes y la autorización del Director de la misma, se acordó dar la conformidad, con la finalidad de que sea autorizado su depósito por el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado.

- Evaluación positiva del plan de investigación y documento de actividades por el Presidente de la Comisión Académica del programa (**RAPI**).

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- Ciencias
- Ciencias Sociales y Jurídicas
- Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a ____ de _____ de _____

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA

ANGEL
FAZ|CANO

Firmado digitalmente por ANGEL|
FAZ|CANO
Nombre de reconocimiento (DN):
cn=ANGEL|FAZ|CANO,
serialNumber=_____
ou=CIUDADANOS, o=ACCV, c=ES
Fecha: 2020.06.19 19:44:17 +02'00'

AGRADECIMIENTOS

En esta sección de agradecimientos, me gustaría mencionar en primer lugar a mi director de tesis, Juan Francisco Sánchez Pérez quien, con infinita paciencia, me ha dedicado toda la atención que he necesitado desde el principio hasta el final del camino que ha culminado con la elaboración de esta memoria. Mil gracias por contestar a todos mis llamadas, whatsapps y correos electrónicos, incluso durante los fines de semana y períodos vacacionales. Agradezco también a mi co-director de tesis, Iván Alhama Manteca, su inestimable ayuda y dedicación.

También me gustaría dar las gracias de un modo especial a Paco Alhama, director del Grupo de Investigación de Simulación por Redes, por sus sabios consejos y por darme siempre su punto de vista desde la experiencia de un gran profesor e investigador.

En segundo lugar, tengo que dar las gracias a Cementos Cruz, por permitirme convertir este trabajo en una tesis industrial, y al Centro Tecnológico de la Construcción de la Región de Murcia, por acompañarnos en el proyecto Concrelife en que derivó esta tesis.

Y, cómo no, finalmente agradecer su apoyo incondicional a mi familia y, en especial a mis hijos, Gema, Blanca y Nachete, que juegan a mi lado mientras termino de redactar estas palabras.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	1
NOMENCLATURA	1
ABSTRACT	1
RESUMEN	2
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	4
1.1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.2. OBJETIVOS.....	6
1.3. PERSPECTIVAS.....	7
1.4. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA	7
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
2.1. EL PROBLEMA DE LA PENETRACIÓN DE CLORUROS EN EL HORMIGÓN REFORZADO. UN REPASO A LA LITERATURA CIENTÍFICA	13
2.2. DEDUCCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO DE TRANSPORTE DE CLORUROS EN HORMIGONES. 24	
2.2.1. <i>Los flujos microscópicos difusivo y eléctrico. El flujo electromecánico global.....</i>	<i>26</i>
2.2.1.1. El transporte de cloruros a escala microscópica	26
2.2.1.2. El transporte de cloruros a escala macroscópica	30
2.2.2 <i>El flujo macroscópico de arrastre en el medio poroso</i>	<i>37</i>
2.2.3 <i>El proceso de fijación de cloro. Cloro libre y cloro ligado o combinado.....</i>	<i>43</i>
2.2.4 <i>Los flujos y las difusividades en términos del cloro libre y el cloro ligado.....</i>	<i>46</i>
2.2.5 <i>El proceso de precipitación del cloro</i>	<i>48</i>
2.3 SÍNTESIS DE LAS ECUACIONES DE GOBIERNO. EL MODELO MATEMÁTICO	48
2.3.1 <i>El transporte de iones Cl⁻</i>	<i>48</i>
2.3.2 <i>La relación de la porosidad con los cloros ligado y precipitado.....</i>	<i>49</i>
2.3.3 <i>La ecuación del flujo de agua en los poros</i>	<i>49</i>
2.3.4 <i>El transporte de calor.....</i>	<i>50</i>
2.3.5 <i>El cloro precipitado</i>	<i>50</i>
2.3.6 <i>Sobre las dependencias de los parámetros del material</i>	<i>51</i>
2.3.7 <i>Condiciones de contorno e iniciales en condiciones de no saturación</i>	<i>55</i>
2.3.8 <i>Resumen de las ecuaciones de gobierno</i>	<i>56</i>
2.4 EL MÉTODO DE SIMULACIÓN POR REDES.....	58
2.4.1 <i>Fundamentos del método.....</i>	<i>58</i>
2.4.2. <i>Simulación de los modelos en red</i>	<i>64</i>
2.5 EL PROGRAMA NGSPICE.....	65
2.6 LA PROGRAMACIÓN CON MATLAB®	66
CAPÍTULO 3 MODELOS EN RED.....	67
CAPÍTULO 4 EL SOFTWARE CONCRELIFE	75
4.1. INTRODUCCIÓN	75

4.2.	OPCIONES GENERALES	77
4.3.	MÓDULOS DE CÁLCULO.....	80
4.3.1.	<i>Módulo de cálculo</i>	81
4.3.2.	<i>Parámetros externos</i>	84
4.4.	REPRESENTACIONES GRÁFICAS	86
CAPÍTULO 5 SIMULACIÓN Y RESULTADOS		90
5.1	VALIDACIÓN DEL MODELO E INTRODUCCIÓN AL PROBLEMA INVERSO	91
5.1.1	<i>Material 1</i>	91
5.1.2	<i>Material 2</i>	93
5.1.3	<i>Material 3a</i>	96
5.1.4	<i>Material 3b</i>	97
5.2	CICLOS DE MOJADO Y SECADO	99
5.2.1	<i>Material 1</i>	99
5.2.1.1	Curvas de distribución	99
5.2.1.2	Curvas de evolución.....	115
5.2.2	<i>Material 2</i>	126
5.2.2.1	Curvas de distribución	126
5.2.2.2	Curvas de evolución.....	131
5.2.3	<i>Comparación de los materiales ante los procesos de mojado y secado</i>	134
5.3	ESTRUCTURA AÉREA EN AMBIENTE MARINO	136
5.3.1	<i>Material 1</i>	137
5.3.1.1	Curvas de distribución	137
5.3.1.2	Curvas de evolución.....	147
5.3.2	<i>Material 2</i>	152
5.3.2.1	Curvas de distribución	152
5.3.2.2	Curvas de evolución.....	156
5.3.3	<i>Comparación de los materiales ante el proceso de exposición aérea</i>	159
5.4	ZONAS INUNDABLES.....	160
5.4.1	<i>Material 1</i>	160
5.4.1.1	Curvas de distribución	160
5.4.1.2	Curvas de evolución.....	166
5.4.2	<i>Material 2</i>	170
5.4.2.1	Curvas de distribución	170
5.4.2.2	Curvas de evolución.....	175
5.4.3	<i>Comparación de los materiales ante los procesos de inundación</i>	178
5.5	ESTRUCTURA CON CLORO PRECIPITADO	179
5.5.1	<i>Curvas de distribución</i>	182
5.5.2	<i>Curvas de evolución</i>	185
CAPÍTULO 6 ENSAYOS		189
6.1.	PLAN DE ENSAYOS	190
6.2.	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN	191
6.2.1.	<i>Resultados de los ensayos de caracterización de materias primas</i>	191
6.2.2.	<i>Resultados de los ensayos de caracterización de los hormigones</i>	191
6.3.	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CAMPO.....	198
CONTRIBUCIONES Y CONCLUSIONES.....		202
REFERENCIAS		205

NOMENCLATURA

a	Actividad química (sin dimensiones)
a_i	Actividad química de la especie $i=1,2,\dots$ (sin dimensiones)
a_1, a_2, a_3 y a_4	Constantes dependientes del material (sin dimensiones)
a_5	Parámetro de ajuste de la concentración de sal marina (s/m)
A	Sección transversal (m^2)
A_1 y A_2	Módulos capilares (Pa)
b	Parámetro de ajuste de la concentración de sal marina ($\mu\text{g}/m^3$)
C	Concentración (kg/m^3 de solución) , expresión general
c_i, C_i	Indistintamente, concentración de la especie $i=1,2,\dots$ (kg/m^3 de solución)
C_{Cl}	Concentración de cloro (kg de cloro/ m^3 de solución)
C_{Na}	Concentración de sodio (kg de sodio/ m^3 de solución)
C_{libre}	Concentración de Cl libre o Cl disuelto (kg/m^3 de disolución, o kg/m^3 de hormigón)
C_{ligado}	Concentración de Cl ligado química y físicamente (kg/m^3 de hormigón)
C_{total}	Concentración de Cl total (kg/m^3 de hormigón)
$\tilde{C}_{ligado,L}$	Límite máximo de concentración del Cl ligado en la isoterma de Langmuir (kg/m^3), $\tilde{C}_{ligado,L} = \frac{\alpha_2}{\beta_2}$
$\tilde{C}_{ligado,L-F}$	Límite máximo de concentración del Cl ligado en la isoterma de Langmuir-Freundlich (kg/m^3)

D	Coefficiente de difusión o difusividad macroscópico (m^2/s), expresión general
D_a	Coefficiente de difusión aparente (m^2/s), de carácter macroscópico y asociado al C_{total}
D_{exp}	Coefficiente de difusión efectivo (m^2/s), de carácter macroscópico y asociado al C_{libre}
D_{Cl}^{mi}	Coefficiente de difusión o difusividad microscópico del cloro (m^2/s)
D_{Cl}^{ma}	Coefficiente de difusión o difusividad macroscópica del cloro (m^2/s), $D_{Cl}^{ma} = \tau\phi D_{Cl}^{mi}$
D_{Na}^{mi}	Coefficiente de difusión o difusividad microscópico del sodio (m^2/s)
D_{Na}^{ma}	Coefficiente de difusión o difusividad macroscópico del sodio (m^2/s), $D_{Na}^{ma} = \tau\phi D_{Na}^{mi}$
$D_{s,Cl}^{ma}$	Coefficiente de difusión o difusividad macroscópico del sodio (m^2/s) en hormigones saturados, $D_{s,Na}^{ma} = \tau D_{Na}^{mi}$
$D_{aire\ seco-vapor\ agua}^{mi}$	Coefficiente de difusión del aire seco en el vapor de agua (m^2/s) dentro del gas en los poros.
$D_{vapor\ agua-aire\ seco}^{mi}$	Coefficiente de difusión del vapor de agua en el aire seco (m^2/s) dentro del gas en los poros
D_s	Difusividad en hormigones saturados (m^2/s), $D_s = \tau\phi D_{Cl}$
e	Coefficiente de ajuste de la permeabilidad relativa (k_r) (adimensional)
E	Campo eléctrico (V/m)
F	Constante de Faraday (Culombios/mol·z), z = valencia
G	Energía libre de Gibbs (J)
h_r	Humedad relativa (sin dimensiones), $h_r = \frac{p_v}{p_{v,sat}}$
H	Entalpía (J)
$I_{(A)}$	Carga eléctrica que circula en la disolución por unidad de superficie y unidad de tiempo (A/m^2)
j_{dif}	Flujo de difusión (kg/m^2s) debido al gradiente de concentración, expresión general

\mathbf{j} _{arrastre o advección}	Flujo de arrastre o advección (kg/m ² s), debido a un gradiente de presión, expresión general. También llamado flujo de convección
\mathbf{j} _{eléctrico}	Flujo de difusión (kg/m ² s) debido a un gradiente de potencial eléctrico, expresión general = $P \nabla \Phi$
\mathbf{j} _{calor}	Flujo de calor (J/m ² s)
$J_{A,Cl}^m$	Flujo de arrastre de masa de cloro (kg de Cl/m ² s)
$J_{A,Na}^m$	Flujo de arrastre de masa de sodio (kg de Na/m ² s)
J_{Cl}^{ma}	Flujo macroscópico total de Cl (kg/m ² s), $J_{Cl}^{ma} = J_{D,Cl}^{ma} + J_{A,Cl}^{ma} + J_{\Phi}^{ma} = -D \nabla C_{Cl} + V C_{Cl} - P \nabla \Phi$
J_{Na}^{ma}	Flujo macroscópico total de Na (kg/m ² s), $J_{Na}^{ma} = J_{D,Na}^{ma} + J_{A,Na}^{ma} + J_{\Phi}^{ma} = -D \nabla C_{Na} + V C_{Na} - P \nabla \Phi$
J_D^{mi}	Flujo microscópico de difusión (kg/m ² s)
J_{Φ}^{mi}	Flujo microscópico eléctrico (kg/m ² s)
$J_{\bar{\mu}_{Cl}}^{mi}$	Flujo global (microscópico) electromecánico asociado al potencial electroquímico $\bar{\mu}_{Cl}$ (kg/m ² s)
J_v^{mi}	Flujo microscópico de advección (convección) o arrastre (kg/m ² s), asociado a \mathbf{v}
J_{total}^{mi}	Flujo microscópico total (difusión, eléctrico y de arrastre), (kg/m ² s) $J_{total}^{mi} = J_{\bar{\mu}_{Cl}}^{mi} + J_v^{mi} = J_D^{mi} + J_{\Phi}^{mi} + J_v^{mi}$
$J_D^{ma,eq}$	Flujo difusivo macroscópico (kg/m ² s)
J_{Φ}	Flujo eléctrico (A)
$J_{\Phi}^{ma,eq}$	Flujo eléctrico macroscópico, (kg/m ² s), en hormigones no saturados
$J_{\Phi_s}^{ma,eq}$	Flujo eléctrico macroscópico, (kg/m ² s), en hormigones saturados
J_A^{ma}	Flujo macroscópico de arrastre (kg/m ² s)
$J_{A,Cl}^{ma}$	Flujo macroscópico de arrastre de cloro (kg/m ² s)
$J_{A,Na}^{ma}$	Flujo macroscópico de arrastre de sodio (kg/m ² s)
$J_{D+\Phi}^{ma}$	Flujo macroscópico difusivo más eléctrico (kg/m ³), $J_{D+\Phi}^{ma} = J_D^{ma} + J_{\Phi}^{ma}$
J_a	Flujo de arrastre (kg/m ² s), $J_a = J_A^{ma}$

J_d	Flujo difusivo global (kg/m^3), $J_d = J_{D+\phi}^{\text{ma}}$
K	Permeabilidad del medio poroso (m^2)
k_a	Coefficiente intrínseco de permeabilidad del agua
k_g	Permeabilidad de la fase de gas en el medio poroso (m^2)
k_l	Permeabilidad de la fase líquida en el medio poroso (m^2)
k_{rl}	Permeabilidad relativa relacionada al agua en el poro
m_{dry}	Masa seca (g)
$m_{mol,vapor\ agua}$	Masa molar del vapor de agua
$m_{kg/mol\ Cl}$	Masa molar del Cl (kg/mol)
$m_{kg/mol\ Na}$	Masa molar del Na (kg/mol)
m_{sd}	Masa mojada (g)
n_i	Número de moles de la especie $i=1,2,\dots$ (mol)
p	Presión (Pa)
p_c^{mi}	Presión capilar microscópica (Pa), $p_c^{mi} = p_g - p_l$
p_c^{ma}	Presión capilar macroscópica (Pa),
$p_{parcial, aire\ seco}$	Presión parcial del aire seco en el gas entre poros (Pa)
$p_{parcial, vapor\ agua}$	Presión parcial del vapor de agua en el gas entre poros (Pa)
p_g	Presión de la fase gaseosa en los poros del hormigón (Pa)
p_l	Presión de la fase líquida en los poros del hormigón (Pa)
p_i	Presión parcial de la especie $i=1,2,\dots$ (Pa)
p_v	Presión de vapor de agua (Pa)
$p_{v,sat}$	Presión de saturación del vapor de agua (Pa)
P	Conductividad eléctrica de la disolución (m/Ω), $P = -\tau\phi_l F D_{Cl} \frac{c_{Cl}}{RT}$
P_{Cl}	Conductividad eléctrica del Cl^- en la disolución (m/Ω), $P_{Cl} = -\tau\phi_l F D_{Cl} \frac{c_{Cl}}{RT}$
P_{Na}	Conductividad eléctrica del Na^+ en la disolución (m/Ω), $P_{Na} = -\tau\phi_l F D_{Na} \frac{c_{Na}}{RT}$

q_{Darcy}^{ma}	Flujo macroscópico de Darcy (m/s)
$q_{Darcy,l}^{ma}$	Flujo macroscópico de Darcy (m/s) asociado a la fase líquida en los poros
$q_{Darcy,g}^{ma}$	Flujo macroscópico de Darcy (m/s) asociado a la fase gaseosa en los poros
$q_{Darcy,g}^{mi}$ (vapor agua)	Flujo microscópico de Darcy (m/s) asociado al vapor de agua de la fase gaseosa
$q_{Darcy,g}^{ma}$ (vapor agua)	Flujo macroscópico de Darcy (m/s) asociado al vapor de agua de la fase gaseosa
$q_{Darcy,g}^{mi}$ (aire seco)	Flujo microscópico de Darcy (m/s) asociado al aire seco de la fase gaseosa
$q_{Darcy,g}^{ma}$ (aire seco)	Flujo macroscópico de Darcy (m/s) asociado al aire seco en la fase gaseosa
R	Constante de los gases perfectos (J/mol·K)
S	Entropía (J)
t	Tiempo (s)
T	Temperatura (K)
U	Energía interna (J)
U_{10}	Velocidad del viento medida a 10m de altura (m/s)
V	Volumen (m ³)
\mathbf{v}	Vector velocidad (m/s), expresión general
\mathbf{v}_{Cl}	Velocidad de los iones Cl (m/s)
\mathbf{v}_f	Velocidad del fluido en los poros (m/s)
\mathbf{v}_{Na}	Velocidad de los iones Na (m/s)
$W_{asociado\ a\ la\ presión}$	Trabajo asociado a las fuerzas de presión (J)
$W_{asociado\ a\ otras\ fuerzas}$	Trabajo asociado a otras fuerzas (J)
x,y,z	Coordenadas cartesianas espaciales (m)
z_i	Valencia de la especie iónica i (adimensional)

α_1	Coefficiente de la isoterma lineal (adimensional)
α_2	Coefficiente de la isoterma de Langmuir (adimensional)
α_3	Coefficiente de la isoterma de Freunlich (adimensional)
α_4	Coefficiente de la isoterma de Langmuir-Freundlich (adimensional)
α_5 a α_8	Coefficientes de la expresión para la viscosidad dinámica del agua (adimensionales)
α_T	Coefficiente de difusión térmica (m^2/s)
β_1	Coefficiente de la isoterma de Langmuir (m^3/kg)
β_2	Coefficiente de la isoterma de Langmuir (m^3/kg)
β_3	Coefficiente de la isoterma de Freundlich (sin dimensiones)
β_4	Coefficiente de la isoterma de Langmuir-Freundlich (sin dimensiones)
γ	Coefficiente de actividad química (m^3/kg)
γ_{ts}	Coefficiente de tensión superficial (N/m)
ε	Coefficiente de correlación de la expresión de la densidad (m^3/Kg)
Ψ_1, Ψ_2 y Ψ_3	Módulos capilares (Pa), función de la temperatura
ϕ	Porosidad (adimensional)
ϕ_l	Contenido de solución en los poros (m^3 de solución/ m^3 de volumen de poros), en hormigones saturados $\phi = \phi_l$
ϕ_g	Contenido de gas (aire + vapor de agua) en los poros
Φ	Potencial eléctrico (V)
Δ	Operador gradiente (m^{-1}), $\Delta = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{k}$ (en coordenadas cartesianas)
μ_i	Potencial químico de la especie $i=1,2,\dots$ (J/mol)
$\bar{\mu}$	Potencial electroquímico de la especie $=1,2,\dots$ (J/mol)
$\mu_{0,i}$	Potencial químico de referencia de la especie $i=1,2,\dots$ (J/mol)
ν	Viscosidad dinámica (m^2/s) del fluido (en general) en el medio poroso
ν_l	Viscosidad dinámica (m^2/s) de la solución de fluido en el medio poroso

ν_g	Viscosidad dinámica (m ² /s) del fluido gaseoso en el medio poroso
ν_w	Viscosidad dinámica (m ² /s) del agua pura
ν_w^0	Viscosidad dinámica (m ² /s) del agua pura a 20°C
ρ	Densidad (kg/m ³)
ρ_l	Densidad del líquido o de la solución (kg/m ³)
ρ_{sal-F}	Densidad de la sal de Friedel (kg/m ³)
$\rho_{sal-prec}$	Densidad de la sal precipitada (kg/m ³)
τ	Parámetro (adimensional) asociado al tamaño del poro, y a la tortuosidad y conectividad de los poros en la red
ω_e	Contenido de agua evaporable, m ³ _{agua evaporable} /m ³ _{hormigón} (adimensional)
ζ	Coefficiente de la expresión de la viscosidad dinámica del agua (m ³ /Kg)
$\zeta_{(aire seco)}$	Fracción molar de aire en la mezcla homogénea gaseosa que ocupa parte de los poros (adimensional)
$\zeta_{(vapor agua)}$	Fracción molar de vapor de agua en la mezcla homogénea gaseosa que ocupa parte de los poros (adimensional)
ζ_r	Parámetro (adimensional) que relaciona los flujos de difusión (pura) y eléctrico
$\zeta_{r(CNa)}$	Parámetro (adimensional) que relaciona los flujos de difusión (pura) y eléctrico para el CNa

ABSTRACT

Reinforced concrete is nowadays one of the most durable and versatile materials used in construction but, due to its porosity, it can be damaged as a consequence of aggressive agents ingress. In the case of structures subject to marine environment, chloride is the dominant aggressive agent that can reach the steel frame causing damage. Therefore, it is important to know the mechanisms that influence the chloride ingress in the concrete, in order to develop a complete mathematical model that represent this process.

The present thesis is focused in the development of a software capable of predicting the reinforced concrete structures service life in marine environment. This software can be implemented for both remaining service life of existing structures and design of concrete prescriptions in the case of new buildings.

The 1D mathematical model takes into account all the different processes involved in the concrete chloride ingress: diffusion (due to concentration differences in the solute), migration (due to the electrical potential caused by the different charges), advection (due to pressure differences) and capillary suction (depending on the capillary pressure and mainly in wet-dry processes). Furthermore, the model also considers different mechanisms that act like “chloride-sinks” such as salt formations that get caught in the pore walls or precipitate when there is an oversaturation of chloride. In both cases, unlike free chloride, they do not manage to cover the entire pore network and therefore they do not reach the steel frame.

Once the governing equations and the boundary conditions have been established, the Network Method is applied by means of the discretization of the main equations that control the process, resulting in a network model formed by 23 basic and 8 auxiliary circuits. This model has been implemented in MATLAB® and NgSpice and has been applied to different scenarios, all of them in marine environments.

In order to validate the method, data extracted of materials found in the bibliography as well as data from materials tested within the framework of this work have been used. In this sense, characterization tests on raw materials and concretes have been conducted as well as field tests on specimens submerged and placed under air conditions in Cartagena Port.

RESUMEN

El hormigón armado es hoy día uno de los materiales más durables y versátiles que se utilizan en construcción pero, debido a su porosidad, es susceptible de sufrir deterioro provocado por la penetración de agentes agresivos. En el caso de estructuras sometidas a ambiente marino es el cloruro el agente agresivo dominante que puede llegar hasta la armadura de acero provocando daños en la misma. Por tanto, es importante conocer bien cuáles son los mecanismos que influyen en la penetración de cloruros en la estructura de hormigón con objeto de desarrollar un modelo matemático completo que represente este proceso.

La presente tesis se centra en el desarrollo de un software que permite determinar la vida útil de las estructuras de hormigón armado en medio marino, y puede aplicarse tanto para determinar el tiempo remanente de uso de las estructuras existentes como para ayudar a diseñar las especificaciones del hormigón en el caso de nuevas construcciones.

El modelo matemático, planteado en 1D, tiene en cuenta todos los procesos que intervienen en la penetración de cloro en el hormigón: difusión (debida a diferencias de concentración), migración (debida al gradiente de potencial eléctrico que generan las diferentes cargas), advección o arrastre (debido a diferencias de presiones) y succión capilar (que depende de la presión capilar y que se da principalmente cuando la estructura está sometida a procesos de secado-mojado). Por otro lado, el modelo también tiene en cuenta diferentes mecanismos que actúan como sumideros de cloro como son la formación de sales que, o bien quedan adheridas a las paredes de los poros o bien precipitan cuando existe una sobresaturación de iones cloruro. En ambos casos, a diferencia del cloro libre, estos cloros combinados no consiguen recorrer toda la red de poros y por tanto no llegan hasta la armadura.

Una vez concretadas las ecuaciones de gobierno y las condiciones de contorno se aplica el Método de Redes que, mediante la discretización de las principales ecuaciones que controlan el proceso, da lugar a un modelo en red formado por 23 redes básicas y 8 redes auxiliares. Este modelo se ha implementado en MATLAB® y NgSpice y se ha aplicado a diferentes escenarios, todos ellos en ambiente marino.

Para la validación del método se han utilizado los datos extraídos tanto de materiales encontrados en la bibliografía como los datos de los materiales que han sido ensayados en el marco de este trabajo. En este sentido, se han realizado ensayos tanto de caracterización de las materias primas y hormigones utilizados, como ensayos de campo sobre probetas de hormigón que se dispusieron en el puerto de Cartagena, sumergidas y en ambiente aéreo.

CAPÍTULO 1

Introducción y objetivos

1.1. INTRODUCCIÓN

En una de mis visitas a la UPCT por motivos de trabajo, allá por el invierno de 2016, los profesores Juan Francisco Sánchez, del Área de Física Aplicada, e Iván Ahama, del Área de Ingeniería del Terreno me comentaron que buscaban una persona con formación en Química para llevar a cabo un trabajo relacionado con la corrosión de las armaduras. En ese momento, con la carga de trabajo que tenía y con tres niños pequeños, la verdad es que no entraba en mis planes hacer una tesis doctoral pero, por otro lado, se me presentaba la oportunidad de quitarme una espina que tenía clavada desde que finalicé mis estudios de Ciencias Químicas. Había sido alumna interna en el Departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad de Murcia, con lo que ya había tenido cierto contacto con la investigación universitaria durante mi formación, pero mi incorporación al mercado laboral fue inmediata nada más finalizar, así que dejé aparcada mi idea de continuar con los estudios de doctorado.

Además, el objeto de la investigación estaba muy relacionado con mi trabajo como Directora de Innovación en un grupo de empresas de fabricación de cementos y hormigones, parecía uno de esos trenes que solo pasan una vez en la vida. Me costó solo un fin de semana decidirme y, consciente del enorme esfuerzo que me iba a suponer a nivel personal, acepté la oferta de los directores de esta tesis doctoral y comenzamos a trabajar.

He de ser sincera y reconocer el vértigo que me dio volver a enfrentarme después de tantos años a ecuaciones diferenciales complejas y a nuevos métodos numéricos para los que no había recibido formación, pero los profesores del grupo de investigación de Simulación por Redes, al que pertenece uno de los directores de mi tesis, me tranquilizaron y pusieron todo su empeño en ponerme al día.

Pasados unos meses, yo ya era consciente del enorme potencial que tenía esta investigación, así que decidí plantear a mi empresa convertir el estudio en un proyecto de Investigación y Desarrollo financiado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI). Con su conformidad, solicitamos el proyecto con un presupuesto de 273.362€ y nos fue concedida una ayuda consistente en un préstamo sobre el 85% del presupuesto más un tramo no reembolsable del 33% sobre el 75% del presupuesto. El proyecto se denominó “Equipo para la determinación de la vida útil de las estructuras de hormigón armado”, con acrónimo “Concrelife” y se desarrolló con éxito durante el período de enero 2017 a diciembre 2018.

Como comentaba, el tema sobre el que íbamos a trabajar era el desarrollo de un modelo numérico complejo, basado en el Método de Redes, que nos permitiera conocer con una gran precisión la vida útil de las estructuras de hormigón armado en medios susceptibles de corrosión de armaduras por cloruros.

Los primeros meses los dediqué a la búsqueda bibliográfica. Teníamos varios libros sobre el tema que nos ocupaba entre los que me gustaría destacar uno que me ayudó mucho a entender el fenómeno, Corrosión de armaduras en estructuras de Hormigón Armado, [\[Garcés y col. 2008\]](#). Le tengo especial cariño, pues tuve la suerte de conocer personalmente a dos de sus autores, Miguel Ángel Climent y Emilio Zornoza, de la Universidad de Alicante, con quien trabajo actualmente en otro proyecto de investigación. Además de estos libros, a través de las herramientas disponibles por la UPCT, logramos recopilar la bibliografía más completa sobre temas de corrosión de armaduras, más de 50 trabajos, la mayor parte de los cuales se citan oportunamente a lo largo de esta memoria.

Dentro de la revisión bibliográfica, me sorprendió bastante encontrarme con modelos e incluso software registrado, basados en la ecuación de error [\[UNE EN 12390-11\]](#) que es la solución más simple al problema de la difusión. Estos modelos se están utilizando actualmente e incluso hay normativa que se apoya en dicha ecuación tan básica. Nosotros pretendíamos ir mucho más allá, pues los modelos basados en la resolución de la Ley de Fick son muy poco precisos.

Mientras montábamos el modelo, la complejidad del mismo nos llevó a plantearnos el acotar el estudio al medio saturado, pero poco a poco se fue desenredando la madeja, empezamos a obtener gráficas cada vez más interesantes, y decidimos extenderlo al medio no saturado.

Una vez definido el modelo y las condiciones de contorno, los siguientes pasos fueron obtener los modelos en red de dichos modelos utilizando las reglas del Método de Simulación por Redes, elaborar y verificar el software CONCRELIFE y finalmente, además de ejecutar los ensayos pertinentes, aplicar el software a la simulación de diferentes escenarios de penetración de cloruros en distintos tipos de hormigones. La duración de las simulaciones ha sido desde horas hasta varios días en los casos más complejos.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de un modelo que permita determinar la vida útil de las estructuras de hormigón armado expuestas a ambientes marinos, aplicable tanto a estructuras nuevas como a estructuras existentes. A partir de las propiedades del hormigón determinadas experimentalmente con unos ensayos sencillos, el modelo desarrollado debe ser capaz de estimar con exactitud la vida útil esperada de la estructura.

El nuevo modelo desarrollado permitirá conocer con cierto margen de precisión la durabilidad de la estructura (nueva o existente), definiendo a qué edades se debería comenzar con tareas de revisión y mantenimiento. Además, aparece una nueva posibilidad para el sector, y es el diseño del hormigón de modo que cumpla unas determinadas propiedades, además de las habituales ya solicitadas, de forma que se asegure la vida útil de la estructura proyectada. Esto último ya se podía hacer anteriormente, pero requería de técnicos muy especializados para definir los ensayos a realizar y las propiedades requeridas. El nuevo equipo podrá ser utilizado por cualquier técnico de una forma sencilla y, con unos datos básicos de la porosidad y las propiedades higroscópicas del hormigón, se podrá determinar la vida útil real de la estructura, o bien definir unos valores mínimos de estas propiedades para asegurar la durabilidad fijada por el proyectista.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

- i) Establecer los modelos más avanzados para determinar la vida útil de hormigones expuestos en ambientes marinos.
- ii) Desarrollar las ecuaciones de gobierno más completas que representan el problema físico-químico de la difusión de los cloruros.

- iii) Definir las variables y parámetros de los que dependen la vida útil en ambientes marinos.
- iv) Caracterizar y establecer las principales propiedades de los materiales para predecir su comportamiento frente a la penetración de cloruros.
- v) Desarrollar una herramienta basada en el Método de Redes que permita obtener la vida útil de estructuras de hormigón armado expuestas a ambientes marinos, determinando el periodo de iniciación y el periodo de propagación.
- vi) Demostrar la eficacia de dicha herramienta mediante pruebas reales. Para ello, se realizan pruebas de campo para comparar los resultados obtenidos en ambientes reales y los obtenidos con el nuevo software.

1.3. PERSPECTIVAS

El presente trabajo no queda en modo alguno cerrado pues, aunque los cloruros son el agente patológico más dañino para una estructura de hormigón, para que el modelo pueda ser aplicado a cualquier tipo de ambiente, no solo marino, habría que completarlo incorporando los fenómenos de carbonatación, donde el agente patológico es el CO_2 , y sulfatación, donde el agente patológico es el sulfato.

Por otro lado, para una mayor rapidez en los resultados, el siguiente paso sería la obtención de curvas universales, que permitirían conocer directamente (sin simulaciones ni cálculos) el estado de la estructura.

La solución de problemas inversos es también una perspectiva que consideramos muy interesante de explotar y en la que el grupo tiene una amplia experiencia de trabajo. Son retos en los que iremos trabajando en el futuro.

1.4. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

La presente memoria está organizada en los siguientes capítulos:

Capítulo 1. Contienen una introducción a los motivos por los que se inició el estudio de este trabajo. Se detallan los objetivos generales y específicos y las perspectivas derivadas de la tesis.

Capítulo 2. Se presenta un estudio de trabajos previos que proporcionan el conocimiento necesario para el propósito de esta memoria. En la primera parte del capítulo se hace un repaso a la literatura científica, recorriendo la enorme cantidad de modelos propuestos por otros autores. La segunda parte está dedicada a la deducción del modelo matemático del

problema de transporte de cloruros en medios no saturados. En una tercera parte se describe con detalle el Método de Redes.

Capítulo 3. Capítulo dedicado al diseño de los modelos en red relacionados con esta tesis.

Capítulo 4. Se detalla el software desarrollado (CONCRELIFE®), con indicación de los pasos a seguir (diferentes opciones, introducción de datos externos) para la obtención final de la gráfica de penetración de cloruros a través de la estructura de hormigón con el tiempo.

Capítulo 5. El capítulo 5 está dedicado a explicar los diferentes fenómenos que se han observado al generar las gráficas en distintos escenarios.

Capítulo 6. Se describen los diferentes ensayos que se han realizado para la validación del método.

CAPÍTULO 2

Fundamentos teóricos

El deterioro de las estructuras de hormigón, en particular el debido a la corrosión de sus armaduras por penetración de cloruros, constituye hoy en el mundo moderno uno de los principales desafíos a su economía pues el gasto en mantenimiento, rehabilitación o reparación se ha acercado a la mitad del gasto total en infraestructuras de construcción de los países avanzados ya a principios de siglo. Las edificaciones de todo tipo pero en particular las construidas cerca de las costas o inundadas en el lecho marino así como los puentes de autopistas en zonas frías sometidas a sales de deshielo son las estructuras más expuestas a la corrosión, que se manifiesta finalmente en la fisuración de columnas y tableros y el consiguiente desprendimiento del propio hormigón como barrera de protección del refuerzo, y que provoca finalmente el derrumbe de la estructura.

Los esperados tiempos de duración de alrededor de 50 años de estas estructuras, sin excesivos costes de mantenimiento preventivo, se han reducido con frecuencia a la mitad y a veces a la quinta parte, e incluso menos, bajo determinadas condiciones ambientales severas. Así, la mala previsión de su durabilidad [[Lindvall 2001](#)] tiene en la actualidad un enorme impacto tanto en la disposición de recursos necesarios para evitar este deterioro, como en el medio ambiente y aún en la seguridad de los bienes y las personas.

Todo ello justifica la necesidad de derivar recursos hacia la investigación tanto experimental como teórica, y así ha sido durante las últimas décadas con la publicación de un gran número

de trabajos en muy diferentes revistas internacionales y nacionales, tesis doctorales y normativas y guías de uso útiles a las empresas dedicadas a este sector. La comunidad científica reconoce que aún hoy se hace necesario un conocimiento más profundo de los fenómenos involucrados en este problema para predecir una durabilidad fiable, tanto como sea posible.

La corrosión, resultado de la interacción química y electroquímica entre el medio ambiente y el refuerzo, puede manifestarse por (i) la oxidación lenta del metal por gases atmosféricos que forma una capa de óxido alrededor de la barra, y (ii) la formación de una capa de electrolito, también alrededor de la barra metálica, debido a la presencia de humedad en grado suficiente, oxígeno y agentes agresivos como cloruros o sulfatos que se difunden a través de las paredes de hormigón protectoras de las barras y que proceden de la atmósfera envolvente de la columna o de los componentes con que se ha fabricado el hormigón; esta segunda causa es la que debe considerarse en el diseño de estructuras civiles.

Las altas temperaturas por encima de 80°C o los contenidos de humedad ambiental por debajo del 50% no causan deterioros apreciables. La alta alcalinidad del hormigón en la matriz cementosa mantiene, en principio, la armadura pasiva debido a una baja tasa de corrosión por la formación de una capa protectora de óxido de hierro (Fe_2O_3), pero merced al propio proceso de entrada de iones cloro o por procesos de carbonatación (formación de dióxido de carbono desde el aire), baja la alcalinidad y se acelera la corrosión produciéndose la picadura de la armadura [[Martín-Pérez y col. 2000](#)].

Los daños de corrosión en las armaduras se detectan por picaduras (*rust-staining*) en la superficie del acero, y por fisuras (*cracking*) y descascarillados (*spalling*) en la cubierta de hormigón debido a la fuerza expansiva de los productos de corrosión. También, estos daños terminan en fatigas (*distress*) y peligros en la estructura debido a la pérdida de sección transversal de la barra de refuerzo, y a la pérdida de vínculos a lo largo de la superficie acero-hormigón [[Ming-Te Liang y col. 2011](#)].

Todos estos procesos químicos, en suma, son favorecidos e interaccionan con los efectos físicos de aparición de grietas y fisuras derivados de la propia corrosión; la red de poros inicial, ya de por sí determinante de la difusión inicial, se altera substancialmente en el entorno de la barra aumentando la permeabilidad global y acelerando la difusión de la solución de agua que transporta los iones agresivos hacia el metal.

Químicamente, en presencia de aire húmedo, el hierro dulce neutro se oxida paulatinamente dando lugar a diferentes productos que constituyen el herrumbre verde de naturaleza coloidal,

FeO, Fe₃O₄, α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, δ-FeOOH y (δ, α, γ y β)-FeOOH, que rápidamente se siguen oxidando hasta dar lugar a los hidróxidos ferrosos y férricos hidratados (Fe₂O₃-3H₂O) en orden creciente de volumen relativo [[Jaffer y Hansson 2009](#)]. El volumen específico del Fe₂O₃-3H₂O es más de cinco veces superior al del hierro dulce (α-Fe), y aunque no todo se encuentre en estado cristalizado (sino en estado coloidal que se difunde alejándose de la barra metálica) se producen fuertes aumentos de la presión en la interfase hormigón-armadura lo que, junto con el aumento de las fuerzas de fricción, hace crecer en principio la resistencia mecánica del hormigón. Pero el sucesivo aumento de las tensiones en el hormigón produce finalmente el agrietado y descascarillado de la envoltura del refuerzo [[Coronelli 2002](#)] disipando las presiones y llevando la estructura al deterioro y posterior colapso [[Amhle y Mirza 1999](#)] y [[Amhle y Ghosh 2006](#)].

La corrosión inducida por cloruros en la barra de refuerzo es una de las principales formas de ataque ambiental a las estructuras hechas de hormigón armado. La acumulación de los productos de corrosión (óxidos e hidróxidos) en las cavidades porosas del hormigón, en las cercanías de las barras de refuerzo, pueden ocasionar tensiones alrededor de éstas y provocar roturas y desprendimientos del hormigón, facilitando la entrada de humedad y oxígeno y, con ello, la llegada de cloruros a la barra de refuerzo que acelerarían la corrosión.

Sin duda, la permeabilidad del hormigón es la propiedad que rige en gran medida su durabilidad, sin embargo el estudio de esta propiedad física no es fácil. Su valor depende de la distribución del tamaño de poros y de la red en la que éstos se ordenan, su conectividad y la microfisuración producida en la interfaz árido-pasta de cemento, todo ello determinado por la relación agua-cemento, la hidratación y su compactación física.

El tiempo también modifica el valor de la permeabilidad del hormigón merced a los lentos procesos químicos que tienen lugar en su seno. La adición de materiales puzolánicos en cantidades pequeñas, sustituyendo al cemento, ha conseguido redistribuir el tamaño y la red de poros mejorando las propiedades impermeables sin alterar prácticamente las de su resistencia mecánica.

En general, cualquier disposición normativa que implique una limitación de la porosidad del hormigón contribuye a la durabilidad del sistema hormigón-armadura. Pero existen otras disposiciones que están directamente relacionadas con la corrosión de las armaduras, como son las incluidas en la [[EHE 08](#)] en cuanto a:

- Limitación del contenido de iones cloruros:

La propia [EHE 08], en sus artículos 27 y 28, establece limitaciones para el ion cloruro en el agua de amasado (≤ 1 gramo por litro para hormigón pretensado y ≤ 3 gramos por litro para hormigón armado u hormigón en masa que contenga armaduras para reducir la fisuración) y en los áridos ($\leq 0,05\%$ en masa del árido, cuando se utilice en hormigón armado u hormigón en masa que contenga armaduras para reducir la fisuración, y $\leq 0,03\%$ en masa del árido, cuando se utilice en hormigón pretensado). El contenido de ion cloruro en los cementos está regulado por la norma europea [UNE-EN 197-1:2011], de modo que no puede ser superior al 0.10%.

Las limitaciones para el ion cloruro total aportado por los componentes la encontramos en el artículo 31.1 de la [EHE 08], y no excederá de los siguientes límites: 0.2% del peso de cemento en obras de hormigón pretensado ni del 0.4% del peso de cemento en obras de hormigón armado u obras de hormigón en masa que contenga armaduras para reducir la fisuración.

- Espesor mínimo de recubrimiento:

El recubrimiento de hormigón es la distancia entre la superficie exterior de la armadura (incluyendo cercos y estribos) y la superficie del hormigón más cercana.

Los recubrimientos mínimos de hormigón sobre las armaduras están establecidos en el artículo 37.2. de la [EHE 08], y dependen de la clase de exposición, del tipo de elemento (prefabricado, in situ...), de la resistencia del hormigón y de la vida útil que se espera para el proyecto.

- Limitación del ancho de fisura

La limitación del ancho de fisura también está definida en la EHE [EHE 08], artículo 5.1.1.2. La Instrucción establece que, en ausencia de requisitos adicionales específicos (estanqueidad, etc.), las aberturas características de fisura no serán superiores a las máximas aberturas de fisura ($w_{m\acute{a}x}$) que figuran en la tabla 5.1.1.2 de la misma, y serán diferentes en función de la clase de exposición y el tipo de hormigón.

La organización del presente capítulo es como sigue: se presenta el estado del arte con las referencias bibliográficas, a nuestro juicio, más relevantes en relación con el tema de la memoria para, a continuación, pasar a presentar las ecuaciones de gobierno que constituyen el modelo matemático del problema; su deducción a escala macroscópica parte del modelo microscópico y del concepto de poro equivalente. Todo ello, con las condiciones de contorno, se sintetiza en la Sección 2.3. Concluye el capítulo con una descripción del Método de Simulación por redes como herramienta numérica y de las potencialidades de los programas

Ngspice para la computación de los modelos y Matlab® como herramienta de programación y creación de rutinas auxiliares de todo tipo.

2.1. EL PROBLEMA DE LA PENETRACIÓN DE CLORUROS EN EL HORMIGÓN REFORZADO. UN REPASO A LA LITERATURA CIENTÍFICA

El hormigón es, sin duda, el material de construcción más ampliamente usado por el hombre en todo el mundo, tanto en estructuras corrientes como en aquellas expuestas a condiciones extremas [Lomborg 2001], debido a la versatilidad de su aplicación y a su relativamente bajo coste. La durabilidad o sostenibilidad de estas estructuras es pues uno de los desafíos más importantes de nuestra era ya que la producción de cementos aporta una porción significativamente importante de las emisiones globales de CO₂ y otros gases de efecto invernadero [Mehta 2001]. En consecuencia, una mejora por pequeña que sea en la práctica del diseño, construcción y mantenimiento de estas estructuras de hormigón reforzado puede tener una enorme importancia en la sostenibilidad y durabilidad, y un impacto económico y social positivo en el sistema general de infraestructuras dedicadas a las comunicaciones (carreteras y ferrocarriles), incluyendo un ahorro de costes y un aumento en la seguridad de los viajeros, minimizando con todo ello el impacto ambiental. Por ejemplo, la inclusión en la elaboración de hormigones de adiciones puzolánicas, que pueden contener compuestos aluminicos u otros bioproductos industriales inhibidores de la corrosión, o la sustitución de éstos por el propio cemento mejora su durabilidad debido a un aumento de la resistencia a la penetración de cloruros y a la ralentización del proceso de carbonatación [Bertolini y col 2004]. Según el informe para la infraestructura de América del Norte, [ASCE Report Card 2009], cerca de 2.2 trillones de dólares serán necesarios en 5 años para llevar las infraestructuras americanas a condiciones de trabajo en buen estado. Entre las adiciones más usadas están: (i) las cenizas de alto horno finas (FA) y ultrafinas (UFFA) generadas de los gases procedentes de la combustión del carbón en plantas de producción de energía, [Subramanian y col. 2005], [Hossain y col. 2008], [Rangaraju 2009] y [Parande y col. 2011], (ii) humo de sílice (SF) generado en los hornos de fabricación de aleaciones de silicio y ferrosilicio, [Dotto y col. 2004] y [Song y col. 2010], (iii) escorias de altos hornos de fabricación de hierro y acero (GGBS), un material vidrioso granulado que se forma cuando el hierro fundido se somete a templado con agua o vapor, [Luo y col. 2003] y [Cheng y col. 2005], y (iv) metacaolín (MK), procedente de la calcinación de arcillas caoliníticas, [Al-Akhras 2006], [Badogiannis y Tsvivilis 2009] y [Shekarchi y col. 2010].

En este contexto, [\[Xianming y col. 2012\]](#), además de marcar las líneas de investigación de futuro, recogen los avances en el conocimiento relevante sobre la durabilidad de hormigones reforzados con acero, que trabajan bajo atmósferas o ambientes que contienen cloro, en relación a:

- (i) el papel de las adiciones minerales. La reacción de las adiciones puzolánicas con el hidróxido de calcio y el agua da lugar a la producción de silicatos de calcio hidratados (C-S-H), un tipo de gel rígido con estructura de capas, compuesto de partículas extremadamente pequeñas. Se ha comprobado que el uso de estas mezclas redundan en un aumento del cloro ligado, una disminución de la permeabilidad y una homogeneización del tamaño de poros, todo lo cual redundan en un aumento de la durabilidad del hormigón [\[Thomas y Bamforth 1999\]](#), [\[Gruber y col. 2001\]](#), [\[Lu y col. 2002\]](#), [\[Choi y col. 2006\]](#), [\[Güneysi y col. 2006\]](#), [\[Manera y col. 2008\]](#), [\[Hossain y col. 2009\]](#), [\[Khan 2010\]](#) y [\[Shi y col. 2011\]](#). Por otro lado hay que vigilar que la inclusión de adiciones no altere la resistencia mecánica del hormigón, [\[Collepari y col. 2000\]](#),
- (ii) los métodos de medida de la entrada de cloruros en el hormigón, sintetizados por [\[Withing 1981\]](#),
- (iii) el papel de la difusividad como parámetro que controla la penetración de cloruros y el umbral de inicio de la corrosión activa del refuerzo, necesario para la rotura de la película de pasivación [\[Glass y Buenfel 1997\]](#), [\[Alonso y col. 2000\]](#), [\[Ann y Song 2007\]](#) y [\[Yu y col. 2012\]](#). El tiempo necesario para que se alcance dicho umbral a la distancia en que se posiciona la armadura es un dato esencial para la estimación de la durabilidad,
- (iv) el proceso de fijación de cloro (cloro combinado). En los hormigones el cloro aparece como soluto en la disolución acuosa, ligado químicamente al aluminato tricálcico (C₃A), en forma de sales hidratadas como la de Friedel (C₄AF) o fijado físicamente (adsorbido) a los productos de hidratación (C-S-H), [\[Anik y col. 1997\]](#) y [\[Harald 1998\]](#). En el proceso de fijación, el cloro se extrae de la disolución acuosa (cloro libre) por lo que disminuye el ritmo de difusión aumentando la durabilidad del hormigón. El proceso de fijación de cloro, afectado por muchos factores tales como el tipo de adiciones, la composición del cemento, el tipo de catión, la temperatura y el grado de hidratación, modifica el pH de la disolución y complica la determinación del umbral de despasivación de la armadura influenciado por el cociente [Cl⁻/OH⁻], [\[Jiricková y Cerny 2006\]](#)
- (v) la simulación del proceso de penetración de cloro para la estimación de la vida útil. Existen diferentes códigos como 4SIGHT, Conlife, Life-365TM y Stadium[®], además del uso de programas propios basados en métodos clásicos de elementos o diferencias finitas u otras técnicas numéricas. Unos manejan una ecuación de difusión pura bajo unas

condiciones de contorno concretas que permiten ajustarse a soluciones de la forma de función de error [Zhang y col. 1998], [Kirkpatrick y col. 2002], mientras que otras siguen modelos matemáticos más complejos que involucran otros procesos de transporte [Marchand y Samson 2009], [Ozbolt y col. 2011], [Lin y col. 2010].

En las últimas décadas se ha realizado un enorme esfuerzo por parte de la comunidad científica sobre el estudio de la penetración de cloruros por ser éstos las sustancias más agresivas que producen la corrosión y deterioro de las armaduras [Atkinson y Nickerson 1984], [Mangat y Molloy 1994], [Martín Pérez y col. 2000], [Marchand y col. 2001]. Menor atención ha recibido la corrosión por carbonatación de las armaduras ya que ésta se produce más tarde y de forma homogénea.

Cabe decir que es frecuente encontrar en la literatura científica cierta ambigüedad en la terminología relacionada con los conceptos de penetración y transmisión de los iones en los materiales de construcción que contienen cemento. Por ejemplo, [Iqbal e Ishida 2008] hablan de migración para referirse al transporte de agua por diferencia de presiones y de succión (*sorption*) para el transporte de humedad líquida (agua) mientras que el transporte de humedad (vapor) lo consideran como difusión. [Martín-Pérez y col 2000] adopta la nomenclatura más generalizada, llamando difusión iónica al transporte asociado al gradiente de concentraciones, succión capilar (llamada por algunos autores convección) al transporte asociado a los efectos de tensión superficial que actúa en los capilares de la pasta del cemento básicamente cerca de la superficie (implementándose con un potencial de succión), permeación al transporte debido a los gradientes de presión y migración al debido a los gradientes de potencial eléctrico. Con todo, diremos que los agentes corrosivos (gases, agua e iones en solución acuosa) penetran en el hormigón a través de sus paredes por absorción capilar (asociada a un potencial de succión), permeación o arrastre (diferencia de presiones) y difusión en la solución acuosa residente en los poros ocupados parcial o totalmente (diferencia de concentraciones), a través de los espacios porosos de la matriz que forma la pasta de cemento o de la interfaz de los agregados o microgrietas. Es así que se cree que la permeabilidad, asociada a las características microestructurales de tamaño, distribución e interconexión de poros y microgrietas, es la propiedad intrínseca fundamental que rige la penetración de estos agentes [Baykal 2000] y [Wee y col. 2000].

El **transporte de humedad** en estos medios porosos juega también un importante papel en la degradación de morteros y hormigones [Bazant y Najjar 1972], [Gálvez y col. 2014]. La profundidad de penetración y el contenido de cloro en el hormigón están afectados por el

microclima exterior, humedad relativa (RH) y temperatura (T) [Mehta y col. 1992]. La invasión de agua en materiales de construcción proporciona un mecanismo y un camino para la penetración de materiales perjudiciales como los iones de cloro y sulfato. Sin embargo, los poros tienen que estar conectados por agua para que haya transporte de iones por lo que lo más importante no es el contenido de agua ni su gradiente, sino simplemente la interconexión de poros a través del electrolito, [Climent y col. 2002], [De vera y col. 2007], [Guimaraes y col. 2011], [Baroghel-Bouny y col. 2011]. La presencia de agua puede conducir también a *cracks* (grietas) como resultado de procesos de heladas y deshielos (*freeze/thaw* ciclos). Una comprensión profunda de este fenómeno es determinante para estimar su vida útil y, eventualmente, alargarla.

La referencia [Parrot 1995] es un *review* de los métodos de medida para determinar el grado de saturación en hormigones; métodos no destructivos que incluyen la medida del gradiente de humedad y la resistividad eléctrica de la muestra se recogen en [Schmugge y col 1980], [Cornell y Coote 1972], [Castellote y col 2004], [Klysz y col 2004] y [Laurens y col 2005]. Para la relación entre la conductividad eléctrica y el contenido de humedad pueden verse las referencias [Climent y col 2002] y [Andrade y col 2011].

Sobre este tema y la distribución del agua en la red de poros, [Sánchez y col 2013], utilizando la técnica de impedancia espectroscópica, demuestran (sólo para muestras de espesor suficiente) que para rangos de saturación desde el 18 al 100%, prácticamente todos los poros mantienen al menos una delgada capa de electrolito cubriendo sus paredes. El contenido de humedad afecta a: (i) las reacciones de los agregados alcalinos, (ii) los procesos de congelación-descongelación, (iii) el transporte de sustancias agresivas como iones cloro y CO₂, (iv) la entrada total de agua, y (v) el control global (tasa) de corrosión del refuerzo.

La penetración de cloruros en hormigones no saturados y saturados se estudia teórica y numéricamente en [Martys 1999] y [Nilsson 2000]. Otros autores [Saetta y col 1993], [Swaddiwudhipong y col 2000], [Meijers y col 2004 y 2005], [Samson y col 2005], [Oh y Yang 2007] y [Nguyen y col 2008] asumen modelos con coeficientes de difusión dependientes del grado de humedad o contenido de agua. Además de los modelos mono-iónicos para predecir la penetración de cloruros de [Saetta y col 1993], [Martín-Pérez y col 2001], [Meijers y col 2005] y [Guzmán y col 2011], otros autores como [Marchand 2001], [Samson y col 2005], [Nguyen y col 2008] y [Baroghel-Bouny y col 2011] han abordado modelos multi-iónicos más complejos que incluyen acoplamientos electroquímicos entre especies dentro del electrolito.

Las referencias al proceso del **modelado** de penetración de cloruros en hormigones son numerosas y existen programas de simulación tales como: Life-365 [[Bentz y Thomas 2001](#)], DuCOM [[Maekawa 2003](#)], para ambientes marinos de ciclos de mareas y chapoteo, TAVDif_2D [[Tavares 2013](#)], que incluye los periodos de iniciación y propagación y acepta cambios en la difusividad y en las condiciones de contorno (las fracturas inducidas) en función de la cantidad de cloro que ha penetrado y los parámetros de corrosión, y Stadium® [[Samson y Marchand 2007](#)]. Entre los autores que crean sus propios programas numéricos están los siguientes: [[Iqbal e Ishida 2009](#)] estudian un modelo muy completo donde se refuerza la migración de humedad (tras largos periodos de sequía superficial seguida de una inmersión) aplicando una presión hidráulica a la superficie exterior y acoplando así los flujos de humedad y de difusión. Tienen en cuenta la posición de cada elemento de la columna en relación con los periodos de los ciclos mojado-secado e incorporan también la influencia de la estructura de la red de microporos y la viscosidad de la solución para afirmar que, si no se avanza en estas investigaciones, el hormigón puede pasar a ser historia en el siglo XXI. Por otro lado, [[Samson y col. 1999a](#)], mediante dos diferentes algoritmos de computación modelan la penetración con las ecuaciones de Nernst-Planck (como lo hizo [[Helfferich 1962](#)] demostrando que el movimiento de las especies iónicas afecta fuertemente al resto de los iones disueltos) del transporte en soluciones electrolíticas usando la ecuación de Poisson para determinar el campo de potenciales eléctricos. Extienden la geometría a modelos transitorios axisimétricos 2D, poco tratados en la literatura, sin embargo no asumen el efecto de la actividad química de los iones (que sí recoge [[Samson y Marchand 1999](#)]) ni las interacciones físicas que puedan desarrollarse entre el sólido y los iones disueltos (aspecto estudiado por [[Reeves y Kirkner 1988a y 1988b](#)]). También hay que mencionar los trabajos de [[Martín-Pérez y col 2001](#)] que acoplan los procesos de transporte de cloro, oxígeno, humedad y calor con las variaciones estacionales de las condiciones de contorno y los de [[De Vera y col 2014](#)] que presentan un modelo simplificado para ambientes marinos y sales de deshielo (sugerido por otros autores: [[Uji y col. 1990](#)] y [[Ann y col. 2009](#)]) con dos parámetros: flujo o concentración constante en la frontera y difusividad, que determinan de forma experimental a modo de problema inverso con datos de hormigones expuestos a condiciones marinas en Alicante. [[Jensen y col 1999](#)] proponen un modelo numérico que incluye la fijación del cloro (con isoterma de Freundlich) para examinar la penetración de cloruros en pastas de cemento estudiando la influencia de la relación agua/cemento, la adición de humo de sílice, el tiempo de exposición y la temperatura, y comparan sus soluciones con las experimentales obtenidas mediante sonda de electrones; demuestran que la presencia de agregados finos y la formación de zonas de transición

interfacial en las fronteras de los agregados de la pasta no afecta significativamente a la difusión.

Siguiendo con modelos numéricos, [\[Meijers y col 2005\]](#) en un artículo derivado de la tesis de [\[Meijers 2003\]](#) en el que estudian los ciclos de secado-mojado producidos por el chapoteo en zonas marinas y de mareas o por los también procesos cíclicos asociados al uso de sales de deshielo, utilizan valores de parámetros sustancialmente diferentes a los usados en otros modelos corrientes obteniendo, sin embargo, resultados de la simulación similares. Concluyen así en la necesidad de elaborar modelos más fiables para predecir la durabilidad en estos ambientes donde la absorción de cloro no se debe sólo a la convección (o arrastre causado por la diferencia de presiones en la pared del hormigón debida al aumento del nivel del mar) sino también a los ciclos de secado en los que el proceso de transporte de cloro se da en dirección contraria, pudiendo detenerse cuando las conductividades son muy pequeñas (caso de hormigones con ciertas adiciones). [\[Safwat 2010\]](#) desarrolla un modelo numérico predictivo con influencia de la temperatura, la edad de exposición, la humedad y las reacciones químicas, en ambientes marinos sumergidos, para estudiar el comportamiento de un cemento resistente a sulfatos con aditivos minerales y de un cemento de escoria de alto horno, cenizas volantes y humo de sílice para compararlo con el de un cemento portland resistente a sulfatos. Los resultados se ajustan bien a los experimentales. El efecto de las distintas adiciones se evalúa con técnicas de análisis térmico diferencial (DTA), difracción de rayos X (DRX), porosimetría por intrusión de Hg (MIP), permeabilidad a los gases y difusión de iones (cloruro, sulfato y Magnesio). El autor busca establecer la relación entre porosidad, microestructura y permeabilidad y la relación de estas propiedades físicas con la resistencia mecánica (compresión, tracción y módulo de elasticidad). [\[Tavares 2013\]](#) también usa una técnica numérica para evaluar la duración de la vida de servicio de estructuras reforzadas de hormigón, incluyendo los periodos de iniciación y propagación. [\[Nilenius 2014\]](#), en su tesis doctoral, estudia el transporte de humedad e iones cloro a mesoescala homogeneizando las propiedades geométricas y constitutivas en 2D y 3D, determinando el descenso de la difusividad al aumentar la fracción de agregados y la influencia del crecimiento de las grietas en la difusividad y su carácter anisótropo. De igual modo, [\[Fenaux 2012\]](#) desarrolla un método numérico en elementos finitos con Matlab® para estudiar el transporte de iones cloro (con difusión, migración, advección, fijación y precipitación) a escala macroscópica partiendo de la escala microscópica y del concepto de poro equivalente que aglutina las propiedades de la red: distribución del tamaño de poros, tortuosidad y conectividad. En su modelo, constituido por tres ecuaciones acopladas (transporte de iones, flujo de agua en los poros y calor) identifica los

parámetros que permiten calibrarlo y realiza un análisis de sensibilidad para estudiar la influencia de cada variable y parámetro. También, en su tesis doctoral, [\[Guzmán 2012\]](#) modela en 2D con elementos finitos las fases de iniciación y propagación de cloruros en medios semisaturados (con difusión, convección y fijación) afirmando que en la segunda aparecen tracciones en la envoltura de hormigón de la armadura. El modelo, que admite geometrías complejas (como fisuras en las superficies) tiene en cuenta la influencia del tiempo en la difusividad; sin embargo, es todavía impreciso en la predicción de los tiempos de iniciación, en la definición de algunas variables como la concentración superficial, en la predicción del tiempo de aparición de la fisuración en la superficie de contacto, aparición de huecos en la interfaz acero-hormigón, relleno de las propias fisuras por los productos de corrosión, etc. Demuestra que las condiciones defectuosas de montaje pueden reducir hasta la mitad la vida útil y que el aumento de recubrimiento resulta influir tanto más cuanto mayor es la calidad del hormigón (básicamente reflejada en su relación agua/cemento y en la porosidad). Como continuación de este trabajo de tesis, [\[Gálvez y col 2014\]](#) proponen un modelo numérico que promedia las ecuaciones de transporte microscópicas sobre un elemento representativo de volumen, con coeficientes de difusión no lineales, fijación de cloro bajo equilibrio local con convección lenta de la solución parcialmente saturada, y etapa de propagación con los efectos asociados de disminución del refuerzo, expansión y delaminación. Finalmente, en su reciente tesis, [\[Bernal 2014\]](#) crea otro modelo numérico (saturado y no saturado) en elementos finitos que aplica a hormigones fabricados con cemento Portland y con cementos con adiciones de humo de sílice y escoria de alto horno. Sus resultados se aproximan bien a los experimentales obtenidos con los expuestos a sales fundentes en zonas de montaña de España.

El hormigón protege al acero de refuerzo gracias al ambiente alcalino que le proporciona ($\text{pH} > 13$) y lo mantiene en su estado pasivo. Al mismo tiempo sirve de barrera para la entrada de especies agresivas necesarias para iniciar y mantener el proceso de corrosión. La presencia de iones cloro en el entorno de la armadura hace bajar el pH y dar origen al proceso de oxidación (despasivación). En la corrosión se producen óxidos ferrosos y férricos que requieren la presencia de oxígeno para mantenerla, [\[Martín-Perez y col. 2000\]](#). Cuando una cantidad suficiente (umbral) de iones alcanzan las barras de refuerzo se inicia la despasivación [\[Tuuti 1982\]](#) y [\[Martín-Pérez y col. 2000, 2001\]](#), que continúa acentuándose hasta que se produce una pérdida suficiente de acero (que le hace disminuir sus propiedades de resistencia mecánica) o hasta que se produce el desprendimiento o separación del hormigón de la barra de refuerzo.

Existen dos fases diferenciadas en el fenómeno de penetración de iones: la de iniciación y la de propagación, [Garcés y col. 2008]. En la primera, que tiene lugar generalmente en el hormigón no saturado, se incluyen los fenómenos de transporte de humedad, calor y flujo de iones cloruro. La de propagación, una vez alcanzado el umbral, describe la corrosión propiamente dicha y el descascarillado (asociado a la pérdida del vínculo en la superficie de separación acero-hormigón) y consiguiente cracking interno (fisuración y aparición progresiva de grietas) causado por la presión de los productos de oxidación. En la etapa de propagación, según [Gálvez y col 2014], la corrosión provoca una disminución en la sección útil del refuerzo y una pérdida del vínculo superficial refuerzo-hormigón. Además la expansión de los productos de corrosión origina esfuerzos tensionales que producen grietas y descascarillado [Molina y col 1993], [Liu y Weyers 1998], [Bhargava y Ghosh 2003]. [Gálvez y col 2014] usan la técnica denominada '*strong discontinuity approach (SDA)*' para simular este estado.

[Guzmán 2012] y [Tavares 2013] desarrollan sendas herramientas numéricas para evaluar la duración de la vida de servicio de hormigones armados incluyendo los periodos de iniciación y propagación; para el primer autor los tiempos de propagación son sensiblemente inferiores a los de iniciación.

La **difusividad** es quizás el parámetro de mayor interés de los que intervienen en las ecuaciones de gobierno, y en él y sus dependencias con las diferentes variables se han centrado numerosos trabajos. Algunos autores la consideran como una propiedad intrínseca del medio global mientras que otros prefieren tratarla como una propiedad de la fase líquida. No existe un consenso general en relación a cómo pasar matemáticamente de una consideración a otra. Su dependencia con la humedad la estudian [Martys 1999] y [Nilsson 2000]. [Guimaraes y col 2011] afirman que existe una fuerte dependencia de la difusividad con el grado de saturación de agua en el hormigón, a su vez dependiente de las condiciones externas de humedad relativa y temperatura, también dependientes entre sí. Esta dependencia la aplican en sus modelos [Saetta y col 1993], [Meijers y col 2005], [Samson y col 2005], [Oh y Jang 2007] y [Nguyen y col 2008]; es una dependencia difícil de calcular debido a que cuesta mantener el grado de saturación constante durante la prueba [Guimaraes y col 2011]. [Climent y col 2000 y 2002] y [De Vera y col 2004 y 2007] proponen un procedimiento para la determinación experimental de la difusividad en función del contenido de agua en la pasta. Dicho procedimiento está basado en la interacción de la superficie del hormigón con el HCl proveniente del quemado de productos de PVC, y ajustando el perfil de cloruros a una solución particular de la segunda ley de Fick mediante un polinomio de primer [Climent y col 2002] y segundo [De Vera y col 2007] grado. En el segundo caso se tiene en cuenta la fijación y

los coeficientes de actividad de los iones en la disolución. Estos autores dan una relación entre la difusividad y la resistividad eléctrica.

Sobre la relación entre porosidad, adiciones, relación agua/cemento, permeabilidad, coeficiente de difusión, temperatura, tiempo de envejecimiento, y propiedades mecánicas (resistencia a la compresión y módulo elástico), [Safwat 2010] lleva a cabo un estudio profundo en medios marinos usando técnicas de análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, porosimetría por intrusión de Hg, permeabilidad a los gases y difusión de iones (cloruro, sulfato y Magnesio) que compara con los resultados de su modelo numérico.

[Guimaraes y col 2011] dan una fórmula polinómica de segundo grado de la difusividad en función del grado de saturación global de la muestra (50, 75, 90 y 100 %) en donde los coeficientes dependen de la porosidad y relación agua/cemento de la pasta; para determinar la difusividad, los resultados se ajustan a la función de error. Para el grado de saturación (GS) utilizan la expresión

$$GS = 100 \frac{m_{sd} - m_{dry}}{m_{dry}}$$

donde m_{sd} y m_{dry} son las masas de las muestras antes de y después de un proceso de inmersión y evaporación de las mismas. [Bernal 2014] demuestra que, para grados de saturación del 80% o superiores, la difusión aumenta significativamente en relación con grados de saturación por debajo del 80%, quizás debido a que disminuye la cantidad de poros conectados con agua, mientras que por debajo del 50 % la difusión es despreciable.

En relación con la dependencia de la difusividad con las adiciones, [Nilenius 2014] en su tesis doctoral con modelos 2D y 3D estudia el descenso de la difusividad al aumentar la fracción de agregados. También determina la influencia del crecimiento de las grietas en la difusividad y su carácter anisótropo. Igualmente, [Bernal 2014] concluye que las adiciones demuestran una mayor capacidad de combinación de cloro y por tanto una menor difusividad (en particular el humo de sílice), además de mejorar la resistencia mecánica. La porosidad global, aunque no cambió por la presencia de adiciones, sí lo hizo la distribución del tamaño de poros. [Guimaraes y col 2011] demuestran que la difusividad es mucho menor en los cementos puzolánicos que en los Portland de la misma composición (con los mismos valores de densidad y relación agua/cemento).

En otra tesis [Tavares 2013] estudia tanto experimental como numéricamente la influencia de la temperatura, aditivos, humedad y dependencia temporal de la difusividad. En relación con la temperatura, [Jooss y Reinhardt 2002] dan expresiones de la porosidad y difusividad

derivadas de la termodinámica y confirman mediante pruebas experimentales el crecimiento sensible de este parámetro en el rango de 20 a 80 °C mientras que en relación con el tiempo de hidratación la difusividad disminuye con este factor, [Guzmán 2012], [Saetta y col. 1993].

En relación con los aditivos y el tiempo de maduración, [Lehner y col. 2014] proponen una fórmula para la disminución de la difusividad con el tiempo, que aplican mediante experimentos de laboratorio de corrosión rápida 2-D tanto a hormigones de alto rendimiento como a los Portland ordinarios. Esta expresión es $D(t) = D_{ref} (t_{ref}/t)^m$ con $t_{ref} = 28$ días y m una constante o factor de envejecimiento dependiente de los aditivos.

Estos autores, que determinan también cómo la penetración de cloruros produce el agrietamiento transversal de la envoltura del refuerzo, junto con [Gálvez y col. 2014], aplican sus estudios a los tableros de puentes de hormigón reforzado bajo aplicación de sales de cloro para el deshielo en los que, a pesar del uso de membranas resistentes al agua en Europa central (*water-proof membrane*) para la protección de las barras o del uso de pinturas epoxy (*epoxy-coated reinforcement*) en el NE de América que retrasan la iniciación de la corrosión significativamente, se necesitan rehabilitaciones y reparaciones transcurridos de 20 a 30 años de servicio.

Sobre la determinación de la difusividad como problema inverso a partir de datos experimentales, [De Vera y col. 2014] presentan un modelo simplificado (sugerido por [Uji y col. 1990] y [Ann y col. 2009]) con dos parámetros a determinar: un flujo o una concentración constante en la frontera y una difusividad (lo aplican a ambientes marinos y sales de deshielo); más recientemente, [Andrade y col. 2015] aplican un modelo de regresión para obtener estos parámetros a partir de la solución de la función de error en un medio finito y condiciones de contorno de primera clase.

Sobre la presencia de un **máximo de concentración** en el perfil de concentraciones, cerca de la superficie exterior del hormigón, [Andrade y col. 2015] afirman que la presencia del máximo se puede atribuir a los procesos de absorción-desorción- evaporación de agua en la zona convectiva (localizada entre este máximo y la superficie), a la precipitación de compuestos y a la neutralización debida a la lixiviación que descompone los cloroaluminatos y suelta iones que hacen crecer la concentración. [Bernal 2014] mediante medidas higroscópicas determinó la existencia de dos regiones en el interior del hormigón, una de unos 10 mm, muy sensible a los cambios de las condiciones ambientales, y otra por encima de 10 mm insensible a dichos cambios.

Uno de los parámetros de diseño forzosamente establecido en las construcciones reforzadas de hormigón es la ya mencionada **vida útil o durabilidad**, directamente vinculada a los mecanismos de transporte de iones y a la corrosión del refuerzo, [[Marchand y col. 1998](#)], [[Samson y col. 1999](#)], [[Martín-Pérez y col. 2001](#)]. [[Samson y col. 2005](#)], [[Nilsson y Luping 1999](#)], [[Baroghel-Bouny 2006](#)] y [[Maekawa y col. 2003](#)] proponen metodologías para la determinación de este parámetro cuya estimación, aún hoy, resulta muy controvertida y no exenta de incertidumbres, [[Guzmán 2011](#)].

Dado que la reparación de una estructura defectuosa, o recuperación de los estados límites de resistencia para los que fue diseñada, resulta en general muy costosa, la durabilidad frente a agentes agresivos se torna en un parámetro de enorme interés en el diseño ingenieril de hormigones reforzados tanto para propietarios y conservadores de estas estructuras como para los investigadores en este campo. Así, la determinación de los dos tiempos característicos deducidos bien mediante estudios analíticos o experimentales, asociados a la vida útil de la estructura, el de penetración hasta el inicio de la despasivación de la estructura y el de corrosión propiamente dicho hasta que los estados límites se derrumban (tiempos no del todo definidos con claridad), se convierte en un desafío y una necesidad urgente demandada para diseños de proyecto fiables [[Page y col. 1981](#)], [[Tuuti 1982](#)], [[Masi y col. 1997](#)], [[Samson y col. 1999a](#)], [[Andrade y col. 2000](#)], [[Bamfort y Price 2000](#)]. La literatura es menor en relación con la propagación de la corrosión [[Monis y col. 1996](#)], en particular en las medidas de tasa de corrosión de estructuras en funcionamiento [[Andrade y col. 1989](#)] y [[Elsener y Bóhni 1990](#)].

Es de señalar que el único estado límite, ciertamente ambiguo, que recogen los códigos y normativas es, sencillamente, el de evitar la corrosión. La tasa de corrosión una vez iniciada la despasivación depende de la humedad relativa y de la temperatura del ambiente por lo que el proceso de corrosión no es uniforme. [[Andrade 2007](#)], a partir de un valor medio de esta tasa, introduce el concepto de corrosión acumulada o penetración de la corrosión para cuantificar los efectos de ésta mediante funciones de deterioro o daño, asociados a diferentes estados límites tales como (i) pérdida del diámetro de la barra de refuerzo, (ii) pérdida de la ductilidad del acero, (iii) aparición de defectos en el hormigón derivados de la dilatación de los productos de la corrosión (*cracking*) y (iv) pérdida de la ligadura refuerzo-hormigón.

Para finalizar, en relación con los modelos matemáticos de la literatura haremos referencia a los trabajos de [[Gálvez y col. 2014](#)] y [[De Vera y col. 2007](#)]. Los primeros usan ecuaciones de gobierno acopladas en geometrías complejas 2D con las variables dependientes concentración, humedad y temperatura; el coeficiente de difusión de iones es dependiente de estas variables mientras que el de difusión de humedad depende de ésta, de la temperatura y del tiempo

equivalente de hidratación. Puede incluir fisuras aleatorias y el transporte de iones en las grietas emergentes, así como las fases de iniciación y propagación. Los parámetros del modelo se estiman a partir del tipo de hormigón (relación agua/cemento, porosidad, resistencia a la compresión) y de las condiciones exteriores. El transporte de calor está desacoplado ya que tiene lugar bajo la hipótesis de parámetros térmicos constantes. Los segundos autores asumen un modelo 1-D semiinfinito, con cloro ligado (adoptando la isoterma de Langmuir) y coeficientes de actividad de los iones, y difusividad dependiente del cloro total, la porosidad y el grado de saturación. Como condiciones de contorno adopta un perfil inicial de cloro total conocido (que resulta un día después de aplicar una concentración constante en la superficie) con una concentración pequeña pero no nula en la región lejana.

2.2. DEDUCCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO DE TRANSPORTE DE CLORUROS EN HORMIGONES

Aunque la deducción de las ecuaciones de transporte de cloruros en hormigones armados puede encontrarse en la literatura científica, a la que haremos alusión a lo largo de esta sección, para dar entidad de completitud a esa memoria de tesis hemos optado por recoger con algún detalle la obtención de las ecuaciones acopladas en derivadas parciales y condiciones iniciales y de contorno que constituyen el modelo matemático objeto de estudio y simulación numérica: la propagación de cloruros en hormigones reforzados con armaduras de acero, haciendo referencia a condiciones tanto no saturadas como saturadas de agua en los poros (resultado de simplificar las primeras). Se deducen, en primer lugar, las ecuaciones microscópicas de la propagación de cloruros para luego, a partir de las propiedades físicas generales de la red de poros en el hormigón (su distribución y conectividad), obtener las ecuaciones de gobierno macroscópicas objeto de la simulación numérica.

Entre los procesos de penetración de cloro libre destaca la difusión, flujo de iones a través de la estructura de poros del hormigón y de las microfisuras, asociado al gradiente de concentración. Es un mecanismo de transporte a largo plazo, y el más influyente en el hormigón como medio poroso en casi todos los casos reales, [[Nilsson y col. 1996](#)], [[Parrot 1994](#)], [[Marchand y col. 1998](#)], [[Nilsson 2005](#)]. Cuanto mayor sea el contenido de agua en los poros mayor es la difusión ya que mayor es la continuidad del electrolito a través de los poros, [[Saetta y col. 1993](#)], [[Chatterji 1997](#)] y [[Pedefferri y Bertolini 2000](#)]. También, las fuerzas de interacción iones-pasta de cemento disminuyen la difusión, [[Quenard y Sallee 1992](#)] y [[Guimaráes y col. 2011](#)]. [[Samson y col. 1999a](#)] describen el mecanismo de difusión en materiales cementosos saturados de cemento mediante la técnica de homogeneización, por la

cual se presenta un modelo de transporte y conservación a escala microscópica (fases sólida, líquida y gaseosa separadamente) que se extiende a un modelo macroscópico asumiendo unas propiedades medias. Resuelve la ecuación de Nerst-Planck de su trabajo anterior [[Samson y col. 1999a](#)] pero incluyendo la actividad química de los iones y el arrastre. Un modelo similar y siguiendo los pasos de [[Fenaux 2014](#)] se sigue en esta memoria. Es de señalar que no existe un consenso general en el paso del planteamiento microscópico al macroscópico ya que la difusividad es una propiedad intrínseca de la fase líquida.

La disminución del contenido de agua hace que la continuidad de la solución en los poros decrezca, [[Saetta y col. 1993](#)]; así mismo, las fuerzas de interacción iones-pasta de cemento también disminuyen la difusión, [[Quenard y Sallee 1992](#)], [[Saetta y col. 1993](#)].

La expresión general más simplificada del flujo de difusión ($\text{kg/m}^2\text{s}$) viene dada por la ley constitutiva lineal de Fick:

$$\mathbf{j}_{difusion} = D\nabla C \quad (2.1)$$

con D la difusividad (m^2/s) y C la concentración de iones cloro (kg/m^3). A la difusión, que ocurre tanto para el fluido en reposo como para el fluido en movimiento, hay que sumar el flujo debido al arrastre o convección ocasionado por diferencias de presión debidas a su vez a diferentes causas, como veremos. El flujo de arrastre, medido en las mismas unidades que el de difusión, viene dado por

$$\mathbf{j}_{arraste\ o\ advección} = \mathbf{v}C \quad (2.2)$$

donde \mathbf{v} (m/s) es la velocidad del fluido.

Un tercer mecanismo de transporte de carácter también difusivo llamado migración [[Martín-Pérez y col. 2000](#)] lo constituyen los flujos de iones asociados al gradiente de potencial eléctrico (V) existente en la propia disolución, gradiente ocasionado por la existencia de iones de uno y otro signo en su seno. El término de migración, sin embargo, es también confusamente usado por [[Iqbal e Ishida 2008](#)] para referirse en general al transporte de agua por diferencia de presiones, mientras que [[Martín-Pérez y col. 2000](#)] llaman a este transporte permeación. La expresión de este flujo ($\text{kg/m}^2\text{s}$) es la ley constitutiva lineal de Ohm que asume una relación de proporcionalidad entre éste y el gradiente de potencial eléctrico:

$$\mathbf{j}_{eléctrico} = P\nabla\Phi \quad (2.3)$$

con P la conductividad eléctrica de la disolución (Ωm)⁻¹ y Φ el potencial eléctrico (V).

El mecanismo de succión capilar de la solución de agua (o transporte capilar, ‘*capillary sorption*’) es el dominante cerca de la superficie [[Bazant y Najjar 1972](#)] y [[Gálvez y col. 2014](#)],

en particular cuando existen ciclos de mojado y secado como por ejemplo en ambientes marinos, [Iqbal e Ishida 2008]. Se debe a la tensión superficial que actúa en los capilares de la pasta del cemento y se implementa mediante un potencial de succión (algunos autores utilizan el término de convección para referirse a este mecanismo, [Nilsson 2000], [Meijers y col. 2005], lo que da lugar junto a lo dicho anteriormente a cierta confusión terminológica). Los transportes capilar y por difusión son los más importantes en el proceso de penetración de cloro en las estructuras de hormigón.

Otros mecanismos que determinan el transporte de cloro libre en tanto que actúan como sumideros dentro del proceso son la formación de sales de cloro (cloro ligado) adheridas a la superficie de poros del hormigón y el cloro precipitado por exceso de concentración en el fluido.

2.2.1. Los flujos microscópicos difusivo y eléctrico. El flujo electromecánico global

2.2.1.1. *El transporte de cloruros a escala microscópica*

- **Los flujos microscópicos de difusión y eléctrico**

Constituyen el estudio específico del transporte de los iones cloruro en el seno del fluido contenido en los poros del hormigón, esté o no esté saturado de fluido. Para un elemento de volumen de fluido, con independencia de su arrastre o advección global (lo que equivale a asumir un flujo nulo por esa causa) y en ausencia de formación de sales (cloro ligado también nulo), la magnitud que recoge los efectos químicos y de campo eléctrico (ocasionado por los propios iones) causante del movimiento de los iones cloro en la búsqueda de distribuciones espaciales de menor energía es el llamado potencial electroquímico [Bockris y col. 2001], [Protopopoff y Marcus 2003], [Bagostky 2006] y [MZB 2014]. Los sistemas electroquímicos suelen tratarse en condiciones de presión y temperatura constantes. Bajo éstas hipótesis, los potenciales termodinámicos más adecuados para el estudio son la energía libre de Gibbs (G) y la entalpía (H), que en sistemas cerrados se expresan en la forma $G=U+pV-TS$ y $H=U+pV$, respectivamente, con U la energía interna del sistema, y p , V y T las variables termodinámicas independientes presión, volumen y temperatura, y S la entropía. Estos potenciales disminuyen su valor cuando un proceso termodinámico ocurre instantáneamente, sin una acción exterior específica, hasta alcanzar un valor mínimo en el estado de equilibrio. En términos diferenciales

$$dG = dU + pdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.4)$$

y aplicando el primer principio de la termodinámica podemos escribir

$$TdS \geq dU + W_{\text{asociado a la presión}} + W_{\text{asociado a otras fuerzas}} = pdV + W_{\text{asociado a otras fuerzas}} \quad (2.5)$$

por lo que, finalmente,

$$G \leq Vdp - SdT - W_{\text{asociado a otras fuerzas}} \quad (2.6)$$

En procesos bajo presión y temperatura constantes y en los que sólo existen trabajos asociados a las fuerzas de presión (en equilibrio) $dG \leq 0$, es decir $G_{\text{final}} \leq G_{\text{inicial}}$. El caso $G_{\text{final}} = G_{\text{inicial}}$ o de energía libre constante se refiere a procesos reversibles. En procesos abiertos en los que intervienen disoluciones ideales mixtas de composición variable, la energía libre adopta la forma

$$G = U + pV - TS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.7)$$

donde i se refiere a la especie, y μ_i (J/mol) y dn_i (mol) al potencial químico y al cambio del número de moles de dicha especie (que debe ser pequeño), respectivamente. μ_i no es un valor constante sino dependiente de la concentración de la especie en la fase correspondiente (cuando hay más de una) y de las concentraciones del resto de las especies en dicha fase. En los gases ideales, μ_i depende de la presión parcial del gas $\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln(p_i)$ mientras que en disoluciones diluidas lo hace de la concentración en la forma

$$\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln(C_i) \quad (2.8)$$

con $\mu_{0,1}$ un potencial químico de referencia, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Para extender esta expresión a disoluciones no ideales se utiliza el parámetro llamado actividad (a), positivo o negativo, proporcional a la concentración y medida en las mismas unidades $a = \gamma c$, con γ el llamado coeficiente de actividad (m^3/kg); a es un parámetro relativo a un estado de referencia para el cual $a = 1$ [Helfferich 1962]. Así, para disoluciones de elevada concentración como las que nos ocupa en esta memoria el potencial químico puede escribirse en la forma

$$\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln(a_i) = \mu_{0,i} + RT \ln(\gamma C_i) \quad (2.9)$$

En otros sistemas de disoluciones de composición variable la dependencia del potencial químico con la concentración es más compleja. Finalmente, en sistemas reactivos a presión y temperatura constante, en los que la generación de moles de cada sustancia es proporcional a su número de moles, y por ser G un potencial aditivo, la energía libre puede expresarse en la forma sugerida por [Bagostky 2006]

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (2.10)$$

La magnitud termodinámica fundamental que controla simultáneamente el transporte y la reacción química (a presión y temperatura constantes) de una especie i , es el potencial electroquímico $\bar{\mu}_i$, suma del potencial químico y el asociado a la existencia de un campo eléctrico E (V/m), definido en la forma

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, p, \Phi} = \mu_i + z_i F \Phi = \mu_{0,i} + RT \ln(a_i) + z_i F \Phi = \mu_{0,i} + RT \ln(\gamma_i C_i) + z_i F \Phi \quad (2.11)$$

donde ∂G representa el cambio de energía libre producido por la introducción de ∂n_i moles en el sistema, manteniendo constantes las masas de las otras especies, n_j , y el potencial electrostático Φ (V). z_i es la valencia de la especie iónica i , F la constante de Faraday y $z_i F \Phi$ la energía electrostática del ion (J/mol). La diferencia o gradiente de potencial electroquímico entre dos puntos de la disolución causa un flujo iónico desde la región de mayor potencial a la de menor potencial y el trabajo necesario para llevar a cabo este flujo es la diferencia de potencial electroquímico entre los estados inicial y final. Una vez se alcanza el equilibrio del sistema el potencial electroquímico es el mismo en todos sus puntos. El producto $z_i F$ es la carga eléctrica contenida en un mol de la especie i ; para los iones Cl^- , $z_{Cl^-} = -1$, por lo que la expresión del potencial electroquímico se reduce a $\bar{\mu}_i = \mu_i - F \Phi$.

El flujo iónico de difusión pura de iones cloro (asociado a los cambios de concentración en el fluido) y el flujo eléctrico (asociado a los cambios de su potencial asociado) se obtiene a partir del gradiente del potencial electroquímico cuyo valor es

$$\nabla \bar{\mu}_{Cl} = \frac{RT}{C_{Cl}} \nabla C_{Cl} + \frac{RT}{\gamma_{Cl}} \nabla \gamma_{Cl} + R \ln(\gamma_i C_i) \nabla T - F \nabla \Phi \quad (2.12)$$

donde C_{Cl} (kg/m³) es la concentración de iones cloro en la disolución porosa. Para simplificar esta ecuación se asumen dos hipótesis que se cumplen en el transporte microscópico de iones cloro en hormigones. La primera es la influencia despreciable de los cambios de temperatura que implica $R \ln(\gamma_i C_i) \nabla T \approx 0$, y la segunda es que el valor del coeficiente de actividad γ_{Cl} se asume aproximadamente constante, lo que implica $\frac{RT}{\gamma_{Cl}} \nabla \gamma_{Cl} \approx 0$. Así, el gradiente del potencial electroquímico depende de dos sumandos:

$$\nabla \bar{\mu}_{Cl} = \frac{RT}{C_{Cl}} \nabla C_{Cl} - F \nabla \Phi \quad (2.13)$$

Para escribir esta expresión en términos de flujos multiplicamos por la difusividad microscópica (m^2/s) de iones cloro en hormigones (D_{Cl}^{mi}) y reorganizamos la ecuación convenientemente en forma de balance de flujos microscópicos

$$-D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \nabla \bar{\mu}_{Cl} = -D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} + F D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \nabla \Phi \quad (2.14)$$

Los términos de la derecha quedan identificados como los flujos de masa (de iones cloro) microscópicos de difusión y eléctrico, J_D^{mi} y J_Φ^{mi} respectivamente (kg/m^2s), mientras que el término de la izquierda es el flujo global electromecánico asociado al potencial electroquímico

$\bar{\mu}_{Cl}$, $J_{\bar{\mu}_{Cl}}^{mi}$:

$$J_D^{mi} = -D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} \quad (2.15)$$

$$J_\Phi^{mi} = F D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \nabla \Phi \quad (2.16)$$

$$J_{\bar{\mu}_{Cl}}^{mi} = -D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \nabla \bar{\mu}_{Cl} \quad (2.17)$$

El sentido de los flujos J_D^{mi} y $J_{\bar{\mu}_{Cl}}^{mi}$ es contrario al gradiente de sus respectivos potenciales C_{Cl} y $\bar{\mu}_{Cl}$, mientras que el flujo J_Φ^{mi} es del mismo sentido que el potencial eléctrico Φ , debido al signo negativo de los iones cloro.

- **El flujo microscópico de convección o arrastre**

Es el asociado a la velocidad real del fluido v_f (m/s) (velocidad del fluido en los poros), causada por un potencial de presión o uno de succión. Los iones de la disolución líquida se desplazan a la velocidad del fluido causando un flujo microscópico neto, $J_{v_f}^{mi}$ (kg/m^2s), de valor

$$J_{v_f}^{mi} = v_f C_{Cl} \quad (2.18)$$

- **El flujo microscópico total. La ecuación microscópica del transporte de cloruros**

De lo anterior, el flujo total (J_{total}^{mi}) se expresa en la forma

$$J_{total}^{mi} = J_{\bar{\mu}_{Cl}}^{mi} + J_{v_f}^{mi} = J_D^{mi} + J_\Phi^{mi} + J_{v_f}^{mi} \quad (2.19)$$

o bien, en términos de sus respectivos potenciales,

$$J_{total}^{mi} = -D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \nabla \bar{\mu}_{Cl} + v_f C_{Cl} = -D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} + F D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \nabla \Phi + v_f C_{Cl} \quad (2.20)$$

La combinación de estas expresiones constitutivas con la ley de conservación o continuidad de la masa de iones cloro en el elemento de volumen, cuya expresión es

$$\frac{\mathcal{J}_{total,x}^{mi}}{\partial x} + \frac{\mathcal{J}_{total,y}^{mi}}{\partial y} + \frac{\mathcal{J}_{total,z}^{mi}}{\partial z} + \frac{\mathcal{X}_{Cl}}{\partial t} = 0 \quad (2.21)$$

o bien

$$\frac{\mathcal{X}_{Cl}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{J}_{total}^{mi}) = 0 \quad (2.22)$$

permite eliminar los flujos y obtener una ecuación en términos de potenciales que es la ecuación del flujo microscópico total de iones cloro:

$$\frac{\mathcal{X}_{Cl}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} - F D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \nabla \Phi - \mathbf{v}_f C_{Cl}) \quad (2.23)$$

2.2.1.2. El transporte de cloruros a escala macroscópica

- **Los flujos macroscópicos difusivo y eléctrico. El flujo electromecánico global**

Para obtener la ecuación de transporte de iones cloro a escala macroscópica es necesario combinar la ecuación anterior con la información relativa a la geometría de la red de poros en el hormigón, información definida mediante el menor conjunto de parámetros característicos de dicha red. Para ello seguiremos el modelo de ‘poro equivalente’ [Fenaux 2013], [Fenaux y col. 2014] representado en la [figura 2.1](#). A la izquierda de dicha figura se muestra un elemento diferencial idealizado de volumen de hormigón, de tamaño $dV=dx \cdot dy \cdot dz$, que contiene un conjunto de poros de sección constante a lo largo del eje OX, unos saturados de agua y otros secos. El volumen es un continuo en tanto que en cada punto del mismo existe hormigón, agua, iones cloro y/o aire húmedo.

La sección puede ser arbitraria (no necesariamente circular) en tanto en cuanto no obstaculice por completo o en parte el paso del ion cloro; a este respecto nótese que el tamaño de los poros capilares suele medirse en nm mientras que el tamaño del ion cloro es de aproximadamente 0.2 nm, un orden de magnitud inferior. La sección transversal $dA=dy \cdot dz$ es suficientemente pequeña como para asumir que la concentración de los poros saturados, en el elemento de volumen, es la misma para una misma posición (x) dentro del elemento (pero no a lo largo del eje OX).

El modelo de ‘poro equivalente’ para el mismo elemento de volumen, representado en la [figura 2.1](#) (derecha), está constituido por dos poros de sección arbitraria constante a lo largo del eje OX: uno saturado (poro equivalente) cuya sección es la suma de las secciones de los poros saturados del elemento de volumen idealizado y otro seco cuya sección es la suma de las secciones de los poros secos del elemento de volumen idealizado.

- El flujo macroscópico difusivo

Para cualquier poro saturado del volumen idealizado existe un flujo microscópico (definido anteriormente) de valor $J_D^{mi} = -D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl}$, con D_{Cl} el coeficiente microscópico de difusión o difusividad microscópica del ion cloro. La cantidad de Cl^- (kg/s) que cruza una sección arbitraria de poro saturado, de valor $dA_{(poro\ saturado)}$ viene dada por

$$dA_{(poro\ saturado)} J_D^{mi} = -dA_{(poro\ saturado)} D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} \quad (2.24)$$

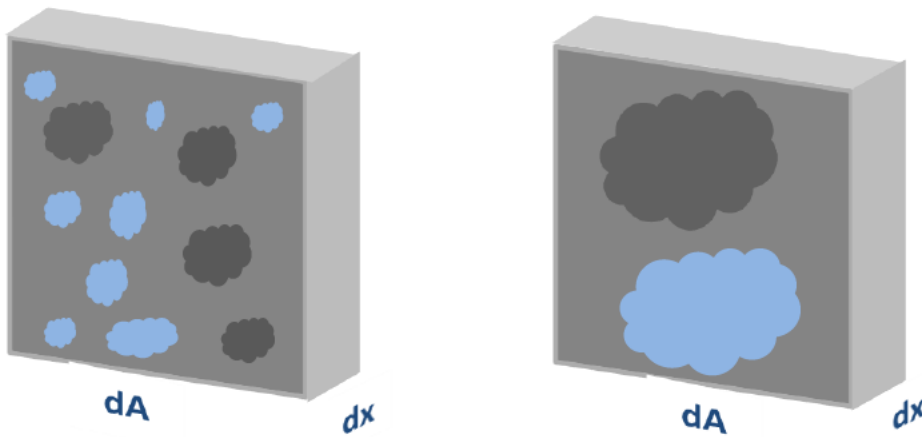


Figura 2.1. Elemento de volumen de un hormigón parcialmente saturado (izquierda). Modelo de 'poro equivalente' sobre el mismo elemento de volumen (derecha)

De igual forma, llamando $dA_{(poro\ equivalente)}$ a la sección del poro equivalente, y $J_D^{ma,eq} = -D_{Cl}^{ma} \nabla C_{Cl}$ al flujo difusivo macroscópico (se trata de un flujo macroscópico en tanto que trasciende de la idea de flujo en un poro real, extendiendo su influencia al conjunto de poros de elemento de volumen, sin embargo – como se ve – su expresión en términos de ley constitutiva es idéntica a la del flujo microscópico), la cantidad (kg/s) de iones cloro que cruzan dicho poro viene dada por

$$dA_{(poro\ equivalente)} J_D^{ma,eq} = -dA_{(poro\ equivalente)} D_{Cl}^{ma} \nabla C_{Cl} \quad (2.25)$$

Ahora bien, la geometría de los poros en el interior del hormigón no responde a la representada a la izquierda del elemento de volumen idealizado. Los poros cambian la sección durante el recorrido que no es recto sino tortuoso (tortuosidad), lo que hace disminuir el gradiente neto a lo largo de dos secciones normales a la dirección OX. Además, existen poros que no están conectados obstaculizando aún más el flujo de iones (conectividad). En suma, la

expresión anterior correspondiente al modelo de ‘poro equivalente’ proporciona el flujo máximo posible de iones a través del hormigón poroso; el flujo real será inferior para corregir la distribución geométrica de poros en el material (su tortuosidad y su conectividad). La introducción del parámetro τ [Samsom y col. 1999b], corrige el efecto del gradiente medio de concentración de iones cloro en el ‘poro equivalente’, reduciéndolo a una fracción inferior a la unidad ($0 < \tau < 1$). Por otro lado, τ es una función del radio del poro ya que poros de diferente tamaño no tienen la misma tortuosidad ni la misma conectividad entre ellos [Fenaux 2012]. Como por otro lado la distribución de agua en poros es así mismo función del radio de poro, puede decirse que el parámetro τ puede expresarse también en función del contenido de agua en los poros. Con todo, la cantidad de iones cloro que cruzan la sección del poro equivalente, corregida por la tortuosidad y conectividad de los poros del hormigón (kg/s), está dada por

$$dA_{(\text{poro equivalente})} J_D^{ma,eq} = -dA_{(\text{poro equivalente})} \tau D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} \quad (2.26)$$

Esta magnitud es la misma que la definida macroscópicamente como $dA J_D$, asociada al flujo que cruza la sección total dA merced al gradiente de concentración ∇C_{Cl} y de acuerdo con una ley constitutiva definida por un coeficiente de difusión macroscópico D_{Cl}^{ma} . Así,

$$dA J_D = dA (-D_{Cl}^{ma} \nabla C_{Cl}) = -dA_{(\text{poro equivalente})} \tau D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} \quad (2.27)$$

Esta expresión puede escribirse en la forma (multiplicando ambos términos por el espesor del elemento de volumen dx)

$$(dV) D_{Cl}^{ma} \nabla C_{Cl} = \tau dV_{(\text{poro equivalente})} D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} \quad (2.28)$$

con $dV = dA \cdot dx$ y $dV_{(\text{poro equivalente})} = dA_{(\text{poro equivalente})} dx$. Dado que el contenido de solución en los poros ϕ_l se define en la forma

$$\frac{dV_{(\text{poro equivalente})}}{dV} = \frac{dA_{(\text{poro equivalente})} dx}{dA \cdot dx} = \phi_l \quad (2.29)$$

es inmediato obtener el coeficiente de difusión o difusividad macroscópica en función de la microscópica y de los parámetros τ y ϕ_l

$$D_{Cl}^{ma} = \tau \phi_l D_{Cl}^{mi} \quad (2.30)$$

Para hormigones saturados (para los que $\phi = \phi_l$), la ecuación anterior se escribe en la forma

$$D_{S,Cl}^{ma} = \tau \phi D_{Cl}^{mi} \quad (2.31)$$

Dado que $\phi > \phi_l$, $D_{s,Cl}^{ma} > D_{Cl}^{ma}$. Finalmente, el flujo macroscópico de difusión para hormigones saturados y no saturados queda, en función de estos parámetros, en la forma

$$J_D^{ma} = -\tau\phi_l D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} \Rightarrow \text{Hormigones no saturados} \quad (2.32)$$

$$J_{D,s}^{ma} = -\tau\phi D_{s,Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} \Rightarrow \text{Hormigones saturados} \quad (2.33)$$

- **El flujo eléctrico macroscópico**

Ya hemos deducido que el flujo eléctrico microscópico ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) viene dado por la expresión $J_\phi^{mi} = F D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \nabla \Phi$. Mediante razonamientos similares a los expuestos para deducir el flujo macroscópico de difusión, es inmediato deducir que el flujo macroscópico eléctrico en hormigones no saturados se obtiene incorporando el factor $\tau\phi_l$ a la derecha de la expresión anterior. Así

$$J_\phi^{ma,eq} = \tau\phi_l F D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \nabla \Phi \quad (2.34)$$

Si comparamos esta expresión con la ley constitutiva, macroscópica y lineal, que relaciona el flujo eléctrico (A) con el gradiente de su función potencial

$$J_\phi = -P \nabla \Phi \quad (2.35)$$

El coeficiente de proporcionalidad es una conductividad eléctrica (Ωm)⁻¹:

$$P_{Cl} = -\tau\phi_l F D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \quad (2.36)$$

Con todo, el flujo eléctrico macroscópico puede escribirse en la forma

$$J_{\phi_s}^{ma,eq} = \tau\phi F D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT} \nabla \Phi \quad (2.37)$$

- **El flujo macroscópico de arrastre**

El flujo macroscópico de arrastre J_A^{ma} ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) que transporta el fluido con concentración C_{Cl} (kg/m^3), está asociado a la existencia de una velocidad media del fluido \mathbf{v} (m/s) a través del medio poroso, y viene dado (para el ion cloruro) por

$$J_A^{ma} = \mathbf{v} C_{Cl} \quad (2.38)$$

Este flujo está determinado por las condiciones de contorno. En el caso de una disolución pura de NaCl, las moléculas disociadas producen el mismo número de aniones cloro que de cationes sodio lo que implica que $C_{Cl^-} = C_{Na^+}$. En consecuencia, existen sendos flujos macroscópicos de arrastre $J_{A_{Cl}}^{ma}$ y $J_{A_{Na}}^{ma}$ de valores, respectivamente,

$$J_{A_{Cl}}^{ma} = vC_{Cl} \quad \text{y} \quad J_{A_{Na}}^{ma} = vC_{Na}$$

La carga eléctrica neta arrastrada por el fluido en su movimiento es nula, un aspecto al que volveremos en la siguiente subsección, aunque los flujos de masa $J_{A_{Cl}}^m$ y $J_{A_{Na}}^m$ son diferentes merced a la distinta masa molecular de cada ion.

- **Relación entre los gradientes de potencial y de concentración. Flujo (macroscópico) eléctrico versus flujo (macroscópico) difusivo**

Para determinar esta relación hacemos uso del flujo total de iones positivos y negativos en la disolución acuosa de los poros, flujo que expresado en forma de carga eléctrica nos da una densidad de corriente eléctrica (C/m^2s o A/m^2) en términos del gradiente de concentraciones y del gradiente de potencial eléctrico creado por los iones en la disolución. Igualando dicha corriente a cero obtenemos la expresión buscada.

Cuando se disuelve cloruro sódico en agua, parte de las moléculas se disocian formándose el mismo número de iones Cl^- que de iones Na^+ . Debido, sin embargo, a que la difusividad en agua (asociada al gradiente de concentración) de los iones Na^+ es inferior a la de los iones Cl^- [[Bastug y Kuyucak 2005](#)], los segundos se adelantan a los primeros y crean un campo en el mismo sentido que la velocidad que acelera los iones sodio y frena los iones cloro compensando así la falta de neutralidad eléctrica creada por la difusión inicial. Para simplificar el estudio asumiremos que no existen especies diferentes en la disolución que la del cloruro sódico, es decir que sólo existen iones cloro y sodio, y que ambos proceden de la disociación iónica de la molécula $NaCl$; en consecuencia, existen el mismo número de aniones Cl^- que de cationes Na^+ , es decir, las concentraciones molares C_{Cl^-} y C_{Na^+} (kg/m^3 de solución) son iguales.

De acuerdo con lo expuesto en las subsecciones anteriores, el flujo macroscópico total (kg/m^2s) de cada ion es la suma de las contribuciones de los flujos de difusión, arrastre y de potencial eléctrico, J_D^{ma} , J_A^{ma} y $J_\Phi^{ma,eq}$. Para los iones de cloro y sodio, este flujo se escribe en la forma

$$J_{Cl}^{ma} = J_{D,Cl}^{ma} + J_{A,Cl}^{ma} + J_\Phi^{ma} = -D_{Cl}^{ma} \nabla C_{Cl} + v_{Cl} C_{Cl} - P_{Cl} \nabla \Phi \quad (2.39)$$

$$J_{Na}^{ma} = J_{D,Na}^{ma} + J_{A,Na}^{ma} + J_\Phi^{ma} = -D_{Na}^{ma} \nabla C_{Na} + v_{Na} C_{Na} - P_{Na} \nabla \Phi \quad (2.40)$$

donde, al igual que para el Cl, se han definido los parámetros

$$D_{Na}^{ma} = \tau \phi_l D_{Na}^{mi} \quad \text{y} \quad P_{Na} = \tau \phi_l F D_{Na}^{mi} \frac{C_{Na}}{RT},$$

y las velocidades de arrastre \mathbf{v}_{Cl} y \mathbf{v}_{Na} son iguales y coinciden con la velocidad de arrastre global de la disolución (\mathbf{v}). A partir de las expresiones anteriores es posible escribir la densidad de corriente eléctrica $I_{(A)}$ o carga eléctrica que circula en la disolución por unidad de superficie y unidad de tiempo (A/m^2):

$$I_{(A)} = \frac{z_{Cl}F}{m_{kg/mol}(Cl)} J_{Cl}^{ma} + \frac{z_{Na}F}{m_{kg/mol}(Na)} J_{Na}^{ma} \quad (2.41)$$

con $z_{Cl} = -1$ y $z_{Na} = +1$ las valencias de los iones Cl y Na, y $m_{kg/mol}(Cl)$ y $m_{kg/mol}(Na)$ sus masas moleculares (kg/mol), respectivamente. La sustitución de los flujos macroscópicos J_{Cl}^{ma} y J_{Na}^{ma} por sus expresiones nos da

$$I_{(A)} = -\frac{F}{m_{kg/mol}(Cl)} (-D_{Cl}^{ma} \nabla C_{Cl} + \mathbf{v}_{Cl} C_{Cl} - P_{Cl} \nabla \Phi) + \frac{F}{m_{kg/mol}(Na)} (-D_{Na}^{ma} \nabla C_{Na} + \mathbf{v}_{Na} C_{Na} - P_{Na} \nabla \Phi) \quad (2.42)$$

o bien,

$$I_{(A)} = F \left\{ \left[\frac{D_{Cl}^{ma}}{m_{kg/mol} Cl} \nabla C_{Cl} - \frac{D_{Na}^{ma}}{m_{kg/mol} Na} \nabla C_{Na} \right] - \left[\mathbf{v}_{Cl} \frac{C_{Cl}}{m_{kg/mol} Cl} - \mathbf{v}_{Na} \frac{C_{Na}}{m_{kg/mol} Na} \right] + \left[\frac{P_{Cl}}{m_{kg/mol} Cl} - \frac{P_{Na}}{m_{kg/mol} Na} \right] \nabla \Phi \right\} F \quad (2.43)$$

En el caso de que los iones Cl⁻ y Na⁺ provengan de una única solución de NaCl, existirá el mismo número de iones de cada especie por lo que sus concentraciones y los cambios experimentados por ellas serán proporcionales a sus masas molares respectivas, es decir,

$$\frac{C_{Cl}}{m_{kg/mol} Cl} = \frac{C_{Na}}{m_{kg/mol} Na} \quad \text{y} \quad \frac{\nabla C_{Cl}}{m_{kg/mol} Cl} = \frac{\nabla C_{Na}}{m_{kg/mol} Na},$$

como además las velocidades \mathbf{v}_{Cl} y \mathbf{v}_{Na} son iguales, la aportación del fenómeno de advección o arrastre a la corriente eléctrica es nulo (no es posible crear un campo eléctrico porque los iones Cl y Na se mueven con velocidades idénticas). Tras algunas operaciones sencillas $I_{(A)}$ se simplifica a la expresión

$$I_{(A)} = F \left\{ \frac{\nabla C_{Cl}}{m_{kg/mol} Cl} (D_{Cl}^{ma} - D_{Na}^{ma}) + \left(\frac{P_{Cl}}{m_{kg/mol} Cl} - \frac{P_{Na}}{m_{kg/mol} Na} \right) \nabla \Phi \right\} \quad (2.44)$$

En términos de parámetros microscópicos, haciendo uso de las relaciones entre D_{Cl}^{ma} y D_{Cl}^{mi} , D_{Na}^{ma} y D_{Na}^{mi} , P_{Cl} y D_{Cl}^{mi} , y P_{Na} y D_{Na}^{mi} , la densidad de corriente vale

$$I_{(A)} = \frac{F \tau \phi_l}{m_{kg/mol} Cl} \left\{ (D_{Cl}^{mi} - D_{Na}^{mi}) \nabla C_{Cl} - \frac{F}{RT} (D_{Cl}^{mi} + D_{Na}^{mi}) C_{Cl} \nabla \Phi \right\} \quad (2.45)$$

Esta corriente está asociada a fenómenos o potenciales internos por lo que su valor neto es nulo (ausencia de campos eléctricos exteriores que la causen), lo que nos permite relacionar los gradientes ∇C_{Cl} y $\nabla \Phi$ de los que depende, en la forma:

$$\nabla \Phi = - \left[\left(\frac{RT}{F C_{Cl}} \right) \left(\frac{D_{Cl}^{mi} - D_{Na}^{mi}}{D_{Cl}^{mi} + D_{Na}^{mi}} \right) \right] \nabla C_{Cl} \quad (2.46)$$

El campo eléctrico E (V/m) creado por el gradiente $\nabla \Phi$ se define en la forma $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$, lo que permite expresar E en función de ∇C_{Cl} , y la densidad de corriente eléctrica asociada al mismo en la forma $\mathbf{J}_{\Phi}^{ma} \left(\frac{A}{m^2} \right) = P \mathbf{E} = -P \nabla \Phi$. Con todo, usando la expresión, $P_{Cl} = -\tau \phi_l F D_{Cl}^{mi} \frac{C_{Cl}}{RT}$, podemos escribir la relación entre \mathbf{J}_{Φ}^{ma} y el gradiente de concentraciones en hormigones no saturados:

$$\mathbf{J}_{\Phi, S}^{ma} = P \mathbf{E} = \tau \phi_l D_{Cl}^{mi} \left(\frac{D_{Cl}^{mi} - D_{Na}^{mi}}{D_{Cl}^{mi} + D_{Na}^{mi}} \right) \nabla C_{Cl} \quad (2.47)$$

El interés de estas expresiones está en que todos los flujos de corriente iónica pueden expresarse ahora en función de un único potencial, la concentración C_{Cl} . De otra forma hubiera sido necesario determinar la distribución del potencial eléctrico en función de la concentración a partir de la ecuación de Poisson $\nabla^2 \Phi = -\frac{\rho_q}{\epsilon}$, con ρ_q la densidad de carga (C/m^3) y ϵ (F/m) la permitividad eléctrica del electrolito, expresada en forma macroscópica. Por otro lado, y dado que $D_{Cl}^{mi} > D_{Na}^{mi}$, el flujo \mathbf{J}_{Φ}^{ma} (y $\mathbf{J}_{\Phi, S}^{ma}$) lleva la misma dirección que el gradiente de concentraciones, una dirección contraria al flujo macroscópico difusivo por lo que el potencial eléctrico causado por la concentración de iones Cl ralentiza el proceso global de difusión (los iones disminuyen su velocidad por la existencia de Φ , es decir, por el hecho de que las partículas que se difunden estén cargadas; una conclusión no general cuando existen múltiples especies en la solución ya que entonces no es posible expresar el gradiente de potencial eléctrico en función solamente del gradiente de concentraciones de Cl).

Ahora, podemos establecer la relación (ζ_r) entre los flujos macroscópicos difusivo ($\mathbf{J}_D^{ma} = -\tau \phi_l D_{Cl}^{ma} \nabla C_{Cl}$) y eléctrico ($\mathbf{J}_{\Phi}^{ma} = \tau \phi_l D_{Cl}^{mi} \left(\frac{D_{Cl}^{mi} - D_{Na}^{mi}}{D_{Cl}^{mi} + D_{Na}^{mi}} \right) \nabla C_{Cl}$). Esta relación es uno de los números adimensionales que caracterizarán el patrón de soluciones del problema e informa en qué medida se alterará el proceso de difusión pura por el efecto del campo de potenciales eléctricos. Su valor es

$$\zeta_r = \frac{\mathbf{J}_D^{ma}}{\mathbf{J}_{\Phi}^{ma}} = \frac{D_{Cl}^{mi} - D_{Na}^{mi}}{D_{Cl}^{mi} + D_{Na}^{mi}} \quad (2.48)$$

Las medidas de coeficientes de difusión en disoluciones por los métodos estándar establecidos miden realmente valores que incluyen el efecto global, los cambios de concentración y los de potencial eléctrico por lo que hay que corregirlos convenientemente para establecer por separado las difusividades puras (asociadas sólo a los cambios de concentración). Para el caso de NaCl, los valores de las difusividades de cada ion medidos por [\[Bastug y col. 2005\]](#) son $D_{Cl}^{mi} = 2.03 \cdot 10^{-9}$ y $D_{Na}^{mi} = 1.33 \cdot 10^{-9}$ (m²/s), por lo que $\zeta_{r(CNa)} = -0.21$. Esto supone que el potencial eléctrico reduce el flujo que existiría en su ausencia a un valor de aproximadamente el 80%, una reducción sensible pero no determinante.

Sumando los flujos J_D^{ma} y J_ϕ^{ma} obtendríamos el flujo macroscópico total (difusivo más eléctrico), $J_{D+\phi}^{ma}$, cuya expresión

$$J_{D+\phi}^{ma} = J_D^{ma} + J_\phi^{ma} = -\tau\phi_l(1 + \zeta_r)D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} \quad (2.49)$$

en función del gradiente ∇C_{Cl} puede asociarse a un fenómeno macroscópico global puramente difusivo con coeficiente de difusión $D = \tau\phi_l(1 + \zeta_r)D_{Cl}^{mi}$.

2.2.2 El flujo macroscópico de arrastre en el medio poroso

El flujo macroscópico de arrastre es proporcional a la velocidad de advección o arrastre y a la concentración del ion transportado, $J_A^{ma} = \mathbf{v} C_{Cl}$. Buscaremos el valor de \mathbf{v} con la teoría poromecánica de [\[Coussy 2004\]](#).

- **El flujo de advección o arrastre. Escalas microscópica y macroscópica**

En hormigones saturados los poros se encuentran inundados de la solución de agua pero cuando estos están sometidos a ambientes secos, el agua en los poros se evapora y comparte espacio con el aire dando lugar a la existencia de dos fases (un fluido líquido y uno gaseoso). Denotaremos ahora con ϕ_l y ϕ_g las fracciones de volumen de poros ocupadas por el fluido líquido y el gas, respectivamente; su suma es la porosidad, $\phi = \phi_l + \phi_g$. También asumiremos que la mezcla de aire con vapor de agua para formar el gas es ideal, es decir, aire y vapor de agua ocupan la misma fracción de volumen ϕ_g .

El flujo de fluidos en medios porosos suele simularse mediante la ley constitutiva de Darcy [\[Muskat y Wyckoff 1937\]](#), [\[Bastidas-Arteaga y col. 2011\]](#). Ésta es una ley empírica que, ignorando los efectos gravitatorios, se expresa en la forma

$$\mathbf{q}_{Darcy}^{ma} = \frac{k}{\nu} \nabla p \quad (2.50)$$

donde \mathbf{q}_{Darcy}^{ma} es el flujo macroscópico (m/s) del fluido en el medio poroso (que coincide con la velocidad media que aparece en el flujo de arrastre, $\mathbf{J}_A^{ma} = \nu C_{Cl}$), k la permeabilidad intrínseca (m^2) de este medio, ν la viscosidad dinámica o difusividad del fluido (m^2/s) y p la presión (Pa).

Aplicando esta expresión a la solución de poros y a la mezcla gaseosa podemos escribir

$$\mathbf{q}_{Darcy,l}^{ma} = -\frac{k_l}{\nu_l} \nabla p_l \quad \Rightarrow \quad \text{para la solución líquida} \quad (2.51)$$

$$\mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} = -\frac{k_g}{\nu_g} \nabla p_g \quad \Rightarrow \quad \text{para el medio gaseoso} \quad (2.52)$$

con p_l y p_g (presiones de las fases líquida y gaseosa en el interior del hormigón, de las que hablaremos más tarde) las variables dependientes. Si llamamos $\zeta_{(aire\ seco)}$ y $\zeta_{(vapor\ agua)}$ a las fracciones molares de aire y agua en la mezcla homogénea gaseosa que ocupa parte de los poros, de forma que por su definición $\zeta_{(aire\ seco)} + \zeta_{(vapor\ agua)} = 1$, podemos separar el flujo de fluido gaseoso a través de los poros en dos partes: $\mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} (aire\ seco)$ y $\mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} (vapor\ agua)$, de forma que la conservación de la masa de gas permite escribir

$$\mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} = \zeta_{(aire\ seco)} \mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} (aire\ seco) + \zeta_{(vapor\ agua)} \mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} (vapor\ agua) \quad (2.53)$$

Combinando esta ecuación con $\zeta_{(aire\ seco)} + \zeta_{(vapor\ agua)} = 1$, es fácil separar las anteriores componentes del flujo $\mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma}$ en dos sumandos asociados separadamente con flujos de arrastre y de difusión. En efecto, de lo anterior se deducen las relaciones:

$$\begin{aligned} \zeta_{(aire\ seco)} \mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} (aire\ seco) &= \\ &= \zeta_{(aire\ seco)} \mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} - \zeta_{(aire\ seco)} \zeta_{(vapor\ agua)} \{ \mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} (vapor\ agua) - \mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} (aire\ seco) \} \end{aligned} \quad (2.54)$$

$$\begin{aligned} \zeta_{(vapor\ agua)} \mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} (vapor\ agua) &= \\ &= \zeta_{(vapor\ agua)} \mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} \\ &\quad - \zeta_{(aire\ seco)} \zeta_{(vapor\ agua)} \{ \mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} (aire\ seco) - \mathbf{q}_{Darcy,g}^{ma} (vapor\ agua) \} \end{aligned} \quad (2.55)$$

Para la primera ecuación, el término de la izquierda es el flujo neto de aire seco y el primer sumando de la derecha es el flujo de arrastre del aire seco (producto de su fracción molar por la velocidad del fluido gaseoso o su velocidad de Darcy); en consecuencia, el segundo sumando de la derecha es un flujo de tipo difusivo. Lo mismo podemos afirmar de la segunda ecuación. Así, si llamamos $D_{aire\ seco-vapor\ agua}^{mi}$ al coeficiente microscópico de difusión del aire seco en el vapor de agua (de igual valor al coeficiente de difusión del vapor de agua en aire seco, $D_{vapor\ agua-aire\ seco}^{mi}$, por ser un mismo fenómeno), los flujos microscópicos de difusión podríamos asociarlos a sendas ecuaciones de difusión

$$\begin{aligned}
 -\zeta_{(\text{aire seco})} \zeta_{(\text{vapor agua})} \{q_{\text{Darcy},g}^{\text{mi}}(\text{vapor de agua}) - q_{\text{Darcy},g}^{\text{mi}}(\text{aire seco})\} = \\
 = -D_{\text{aire seco-vapor agua}}^{\text{mi}} \cdot \nabla(\zeta_{(\text{aire seco})})
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

$$\begin{aligned}
 -\zeta_{(\text{aire seco})} \zeta_{(\text{vapor agua})} \{q_{\text{Darcy},g}^{\text{mi}}(\text{vapor de agua}) - q_{\text{Darcy},g}^{\text{mi}}(\text{aire seco})\} = \\
 = D_{\text{aire seco-vapor agua}}^{\text{mi}} \cdot \nabla(\zeta_{(\text{vapor agua})})
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

con el resultado obvio $-\nabla(\zeta_{(\text{aire seco})}) = \nabla(\zeta_{(\text{vapor agua})})$. Estos flujos pueden traducirse a escala macroscópica introduciendo los parámetros ya conocidos τ y ϕ_g , con lo que

$$-\zeta_{(\text{aire seco})} \zeta_{(\text{vapor agua})} \{q_{\text{Darcy},g}^{\text{ma}}(\text{vapor de agua}) - q_{\text{Darcy},g}^{\text{ma}}(\text{aire seco})\} = -\tau\phi_g D_{\text{aire seco-vapor agua}}^{\text{mi}} \cdot \nabla(\zeta_{(\text{aire seco})}) \tag{2.58}$$

$$-\zeta_{(\text{aire seco})} \zeta_{(\text{vapor agua})} \{q_{\text{Darcy},g}^{\text{ma}}(\text{vapor de agua}) - q_{\text{Darcy},g}^{\text{ma}}(\text{aire seco})\} = \tau\phi_g D_{\text{aire seco-vapor agua}}^{\text{mi}} \cdot \nabla(\zeta_{(\text{vapor agua})}) \tag{2.59}$$

ecuaciones que, junto con las de Darcy, permiten expresar los flujos macroscópicos en la forma

$$q_{\text{Darcy},g}^{\text{ma}}(\text{aire seco}) = -\frac{k_g}{v_g} \nabla p_g - \frac{\tau\phi_g D_{\text{aire seco-vapor agua}}^{\text{mi}}}{\zeta_{(\text{aire seco})}} \nabla(\zeta_{(\text{aire seco})}) \tag{2.60}$$

$$q_{\text{Darcy},g}^{\text{ma}}(\text{vapor agua}) = -\frac{k_g}{v_g} \nabla p_g - \frac{\tau\phi_g D_{\text{aire seco-vapor agua}}^{\text{mi}}}{\zeta_{(\text{vapor agua})}} \nabla(\zeta_{(\text{vapor agua})}) \tag{2.61}$$

Dado que la suma de presiones parciales de aire seco y vapor de agua es la presión del gas y que dichas presiones son proporcionales a sus correspondientes fracciones molares ($p_{\text{parcial, aire seco}} = \zeta_{(\text{aire seco})} p_g$ y $p_{\text{parcial, vapor agua}} = \zeta_{(\text{vapor agua})} p_g$), es inmediato escribir finalmente los flujos macroscópicos anteriores en función de las presiones parciales:

$$\begin{aligned}
 q_{\text{Darcy},g}^{\text{ma}}(\text{aire seco}) = \\
 = -\frac{k_g}{v_g} \nabla p_g - (\tau\phi_g D_{\text{aire seco-vapor agua}}^{\text{mi}}) \left(\frac{p_g}{p_{\text{parcial, aire seco}}} \right) \nabla \left(\frac{p_{\text{parcial, aire seco}}}{p_g} \right)
 \end{aligned} \tag{2.62}$$

$$\begin{aligned}
 q_{\text{Darcy},g}^{\text{ma}}(\text{vapor agua}) = \\
 = -\frac{k_g}{v_g} \nabla p_g - (\tau\phi_g D_{\text{aire seco-vapor agua}}^{\text{mi}}) \left(\frac{p_g}{p_{\text{parcial, vapor agua}}} \right) \nabla \left(\frac{p_{\text{parcial, vapor agua}}}{p_g} \right)
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

En hormigones, la baja permeabilidad del medio permite introducir algunas simplificaciones en los resultados anteriores sin alterar sustancialmente el contenido de solución en la red porosa:

(i) la contribución del sumando $\frac{k_g}{v_g} \nabla p_g$ es despreciable aún en regiones cercanas a la superficie en las que se pueda dar una pérdida grande de vapor de agua por las condiciones atmosféricas, pues el aire penetra rápidamente en esas regiones para compensar esa pérdida

de vapor de agua; (ii) en el proceso de transporte global (aire seco, vapor de agua y solución de poros) de una muestra, el aire seco y el vapor de agua que componen la sustancia gaseosa de los poros se difunden mucho más rápidamente de lo que lo hace la disolución entre poros por arrastre darciano. Esto significa que la difusión del aire seco y el vapor de agua ejercen influencias importantes sobre las presiones parciales y globales del gas (datos de los que podemos prescindir) pero sin cambiar sustancialmente el contenido de la solución de poros. Así, solo interesa la escala de tiempos asociada al proceso darciano de arrastre de la disolución entre poros; y (iii) existe una evaporación (o condensación según la temperatura y la presión) continua de agua en el interior del hormigón merced a los efectos de (ii), más acusados en la superficie obviamente, pero este es un efecto despreciable en el interior según [Mainguy 2001], por lo que tampoco será necesario tenerlo en cuenta en el modelo. En consecuencia, sólo tendremos en cuenta para modelar el contenido de la solución de agua en los poros el flujo darciano asociado a las diferencias de presión en el líquido,

$$\mathbf{q}_{Darcy,l}^{ma} = -\frac{k_l}{\nu_l} \nabla p_l \quad (2.64)$$

Sin embargo, para hormigones saturados expuestos a secado (u hormigones de bajo contenido de agua expuestos a ambientes de humedad relativa alta), tiene lugar una fuerte evaporación (condensación) en las regiones cercanas a la superficie que causan un gradiente de presión no nulo que incide significativamente en el transporte de agua. Nos interesa conocer el contenido de agua en estos poros de las regiones exteriores cuando esto ocurre y ello sólo es posible por consideraciones termodinámicas de equilibrio entre la atmósfera exterior y la superficie del hormigón (en general del equilibrio agua-vapor de agua). Debido a estas consideraciones termodinámicas [Coussy y col. 1998], se deriva que la presión de la solución en la superficie exterior ($p_{l,ext}$), una condición de contorno para el modelo matemático y numérico, tiene la siguiente expresión

$$p_{l,ext} = p_{atm} + \rho_l \frac{RT}{m_{mol,vapor\ agua}} \ln(h_r) \quad (2.65)$$

con h_r la humedad relativa ambiente, $h_r = \frac{p_v}{p_{v,sat}}$; como veremos inmediatamente, el sumando

$\rho_l \frac{RT}{m_{mol,vapor\ agua}} \ln(h_r)$ es precisamente la presión capilar.

- **La presión capilar y la velocidad de arrastre**

La presión capilar, o presión en la fase líquida de la disolución entre poros (p_l), es la variable dependiente de la expresión del flujo darciano macroscópico de dicha fase, $\mathbf{q}_{Darcy,l}^{ma} =$

$-\frac{k_l}{\nu_l} \nabla p_l$. En realidad, la presión capilar (p_c) de la interfase de separación de dos fluidos inmiscibles se define como diferencia entre las presiones de la fase gaseosa menos la fase líquida, $p_c = p_g - p_l$, pero con las hipótesis mencionadas anteriormente podemos asumir que

$$\nabla p_l = \nabla(p_g - p_c) \cong - \nabla(p_c) \quad (2.66)$$

con lo que

$$\mathbf{q}_{Darcy,l}^{ma} = \frac{k_l}{\nu_l} \nabla p_c \quad (2.67)$$

En estado de equilibrio, la presión capilar, a escala microscópica viene dada por la ecuación de Young-Laplace

$$p_c^{mi} = \frac{2\gamma_{ts}}{R} \quad (2.68)$$

con γ_{ts} (N/m) el coeficiente de tensión superficial (dependiente de la temperatura) y R el radio de curvatura del menisco (m), asumido como el radio del poro. Así basta considerar que el flujo de la solución líquida en los poros es una sucesión de estados de equilibrio (lo cual no es una hipótesis severa debido a la baja velocidad del proceso) para poder utilizar esta presión microscópica. Para pasar a escala macroscópica volveremos a la teoría de [Coussy 2005] la cual, mediante relaciones termodinámicas, define la presión capilar en condiciones isothermas como el cambio (negativo) del trabajo mecánico de las fases líquida y gaseosa (o energía de Helmholtz) respecto al contenido de solución en los poros. Ello equivale a asumir que la presión capilar macroscópica, p_c^{ma} , es una función del contenido de solución en los poros, ϕ_l , de la porosidad (ϕ) y de la temperatura (T). Téngase en cuenta que la porosidad puede cambiar por el propio proceso de entrada de cloruros y otros tales como el fijado y la precipitación de cloruros que se verán más adelante.

[Brooks 1966] y [van Genuchten 1980] han propuesto las siguientes funciones de dependencia $p_c^{ma} = p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T)$:

$$p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T) = \Psi_1(T) \left(\frac{\phi_l}{\phi}\right)^{-a_1} \Rightarrow \text{Brooks} \quad (2.69)$$

$$p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T) = \Psi_2(T) \left\{ \left(\frac{\phi_l}{\phi}\right)^{\frac{1}{a_2}} - 1 \right\}^{1-a_2} \Rightarrow \text{van Genuchten} \quad (2.70)$$

con Ψ_1 y Ψ_2 funciones de la temperatura y a_1 y a_2 constantes adimensionales que dependen del material. En caso isoterma estas expresiones se simplifican a

$$p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T) = A_1 \left(\frac{\phi_l}{\phi}\right)^{-a_1} \Rightarrow \text{Brooks} \quad (2.71)$$

$$p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T) = A_2 \left\{ \left(\frac{\phi_l}{\phi}\right)^{\frac{1}{a_2}} - 1 \right\}^{1-a_2} \Rightarrow \text{van Genuchten} \quad (2.72)$$

con A_1 y A_2 los módulos capilares (Pa).

[Fenau 2014] usa la siguiente dependencia aduciendo, por un lado, que se adapta mejor a los resultados experimentales y, por otro, a los efectos de histéresis asociados a la capilaridad,

$$p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T) = \Psi_3(T) \{ \arctg(a_3[a_4 - \phi_l]) + \arctg(a_3[\phi - a_4]) \} \Rightarrow \text{Fenau} \quad (2.73)$$

donde $\Psi_3(T)$ es el módulo capilar y a_3 y a_4 constantes adimensionales del material. Para todas estas expresiones puede deducirse que en medios saturados la presión capilar es constante o depende de la temperatura cualquiera que sea la porosidad ϕ .

En términos generales, pues, desarrollando $p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T)$ en primera aproximación

$$\nabla p_c^{ma} = \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \quad (2.74)$$

el flujo (velocidad) de Darcy (que, como hemos dicho, equivale a la velocidad de advección o arrastre que define el flujo macroscópico de arrastre $J_A^{ma} = \mathbf{v} C_{Cl}$, que llamaremos J_a a partir de ahora para simplificar) viene dado por

$$\mathbf{q}_{Darcy,l}^{ma} = \mathbf{v} = \frac{k_l}{v_l} \nabla p_c^{ma} = \frac{k_l}{v_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \right) \quad (2.75)$$

Conviene ahora señalar que debido al fenómeno de histéresis, las presiones capilares y el contenido de agua en los poros no tienen una relación unívoca pues dependen de la distribución del tamaño de poros en el medio; el resultado de este fenómeno es que para un mismo medio poroso en equilibrio, una misma presión capilar (y por tanto una misma humedad relativa en los poros de acuerdo con $p_{l,ext} = p_{atm} + \rho_l \frac{RT}{m_{mol,vapor\ agua}} \ln[h_r]$) no necesariamente supone un mismo contenido de agua en los poros.

Así, si dos muestras, una saturada y otra seca, se someten a una cierta humedad relativa y presión en su contorno, una vez alcanzado el equilibrio la muestra inicialmente seca contiene menos agua que la muestra inicialmente mojada. De igual modo, ocurre que para dos muestras con el mismo contenido de agua las presiones capilares ante procesos de mojado y secado son diferentes (menor en el proceso de secado por tratar de retener más agua en los poros). Los poros de tamaño más pequeño son los primeros que se saturan durante el proceso de mojado y los últimos que se vacían durante el secado, mientras que los poros de tamaño

superior son los últimos que se llenan durante el proceso de mojado y los primeros que se vacían durante el secado. Por todo ello, se hace necesario distinguir la presión capilar según el tipo de proceso. Estas presiones de secado y mojado las denominaremos $p_{c,sec}^{ma}$ y $p_{c,moj}^{ma}$, respectivamente ($p_{c,sec}^{ma} \neq p_{c,moj}^{ma}$, para los mismos valores de ϕ_l , ϕ y T).

En el equilibrio, sin embargo, existe una relación entre el contenido de agua en los poros en contacto con la atmósfera exterior y la humedad relativa en los mismos (como hemos señalado), o entre el contenido de agua en los poros y la presión macroscópica capilar, a una misma temperatura (equilibrio isoterma).

2.2.3 El proceso de fijación de cloro. Cloro libre y cloro ligado o combinado

Como hemos mencionado, una parte de los iones Cl^- contenidos en el hormigón se fija o liga a los componentes del cemento de dos formas: (i) químicamente, mediante enlaces químicos con los productos de hidratación, o (ii) físicamente, adsorbidos sobre las fases hidratadas de silicato cálcico (C-S-H) que ocupan las paredes de los poros, [Delagrave y col. 1997], [Jiricková M. y Cerny 2006], [Zibara y col. 2008] y [Yuan y col. 2009]. La relación $C_{libre} \sim C_{ligado}$, que depende esencialmente del medio externo (agua de mar, tipo de soluto, concentración...), es buscada por muchos autores, [Beaudoin 1990] y [Ramachandran 1984]. Los iones Cl^- en contacto con los aluminatos tricálcicos de los productos de hidratación del cemento forman la conocida sal de Friedel (un proceso reversible, [Francys y Francois 1998]), mientras que en contacto con el ferro-aluminato tetracálcico forma otra sal similar a la de Friedel. El proceso de fijación o ligadura del cloro depende de la temperatura [Jensen y col. 2000], de la alcalinidad de la disolución [Tang 1996], y de la carbonatación [Tuuti 1982]. En ausencia de cloro ligado no existen isotermas y su efecto no incide en la difusión.

En relación con los modelos matemáticos relacionados con el proceso de fijado, [Martín-Pérez y col. 2000] operan con el modelo matemático en medios saturados cuya ecuación es

$$\frac{\partial C_{ligado}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_C^* \frac{\partial C_{libre}}{\partial x} \right), \text{ con } D_C^* = \frac{D_C}{1 + \frac{1}{w_e} \frac{\partial C_{libre}}{\partial C_{ligado}}} \text{ y } \frac{\partial C_{libre}}{\partial C_{ligado}} \text{ la pendiente local (inversa de la capacidad de}$$

fijación $\frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}}$, definida por [Nilson y col. 1994]) de la curva $C_{ligado} = f(C_{libre})$. Estas curvas, en general no lineales de acuerdo con [Sergi y col. 1992], [Nilsson y col. 1994], [Tang y Nilsson 1993] y [Tritthart 1989], se determinan experimentalmente y dependen de las características del hormigón: relación agua/cemento y adiciones. Por su facilidad, para modelos numéricos se toma una dependencia lineal (como lo hace por ejemplo [Saetta y col. 1993]). También, [Ming-Te y col. 2011], que discuten en detalle la influencia del fijado en las predicciones de la vida de servicio de los hormigones, aportan una solución analítica a los modelos numéricos de [Martín-

[Pérez y col. 2000], de difusión no lineal de cuatro tipos: sin cloro ligado, con dependencia lineal entre C_{ligado} y C_{libre} , y con dependencias de Langmuir y Freundlich, para condiciones de contorno de 1ª clase. Estas soluciones se obtienen usando transformaciones de Kirchhoff y transformadas de Laplace. Usan dos tipos de exposición exterior, sumergidas en agua de mar y sometidas a sales de descongelación durante 0.5, 5, 30 y 50 años.

El efecto de la fijación de cloros es reducir la tasa de transporte de iones cloro por reducción de los iones libres disueltos y así, disminuir los iones que se van acumulando en la capa superficial del refuerzo armado, [Gálvez y col. 2014], [Bernal Camacho 2014]. Una descripción muy detallada de los tipos de isothermas de fijación la hace [Martín-Pérez y col. 2000], incluyendo datos numéricos de las constantes que intervienen en estas dependencias.

- **Las isothermas $C_{libre} \sim C_{ligado}$**

Son las funciones que relacionan el cloro ligado química y físicamente con el cloro libre de la disolución (el único que inducirá la corrosión de la armadura, [de Vera y col. 2007]) a una temperatura dada. Estas relaciones, llamadas ecuaciones de adsorción o isothermas de ligado, son características de cada tipo de hormigón pues dependen de: (i) sus componentes (tales como el contenido de C_3A), (ii) los materiales o adiciones suplementarias, (iii) el tipo de disolvente – NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$... – y su concentración, (iv) el pH de la disolución, influenciado por las causas (i) y (ii) anteriores, y (iv) las condiciones ambientales tales como la temperatura.

Estas relaciones, buscadas por muchos autores [Beaudoin 1990], [Ramachandran 1984], se obtienen por procedimientos experimentales [Tang y Nilson 1993] que consisten en sumergir la pasta o especimen de mortero en una solución de cloro de concentración conocida. Se asume que la concentración de cloro libre en la solución interior del hormigón y la del cloro en el exterior se equilibran y la disminución del cloro en la solución exterior es el cloro fijado en el cemento, [Martín-Pérez y col. 2000].

La relación entre concentraciones de los tres tipos de cloro, expresadas en kg/m^3 de hormigón, viene dada por la ecuación de conservación

$$C_{total} = C_{libre} + C_{ligado} \quad (kg/m^3 \text{ de hormigón en los tres términos}) \quad (2.76)$$

Cuando el C_{libre} se expresa en kg/m^3 de disolución la ecuación anterior debe ser corregida en la forma $C_{total} = \phi_l C_{Cl} + C_{ligado}$. Así, cuando las isothermas se expresan en función del C_{libre} en kg/m^3 de disolución son diferentes pues dependen del contenido de agua en los poros (ϕ_l) y de la propia porosidad (ϕ), sin embargo, cuando se expresan en función de C_{libre} en kg/m^3 de hormigón son independientes de esos factores.

Los tipos de isothermas existentes en la literatura son:

- **Isothermas lineales.** Se basan en una relación de proporcionalidad entre el C_{ligado} y el C_{libre}

$$C_{ligado} = \alpha_1 C_{libre} \quad (2.77)$$

con α_1 constante. Esta relación lineal suele usarse por su facilidad de implementación en las simulaciones numéricas [Saetta y col. 1993], [Gebhart 2007]). [Nilsson y col. 1994] dicen que esta dependencia lineal simplifica en exceso el mecanismo de fijado y lo sobreestima a grandes valores de cloro libre en la disolución, lo que hace disminuir la penetración o dar soluciones de penetración por el lado menos conservativo (vida útil por encima de la real). [Tuutti 1982] usa esta relación con buenos resultados porque sus concentraciones de cloro libre son siempre pequeñas ($< 20 \text{ kg/m}^3$).

- **Isothermas de Langmuir.** Es una dependencia del tipo

$$C_{ligado} = \frac{\alpha_2 C_{libre}}{1 + \beta_1 C_{libre}} \quad (2.78)$$

donde las constantes α_2 (adimensional) y β_1 (m^3/kg) varían con la composición del hormigón y con la temperatura. [Sergi y col. 1992] dan valores de $\alpha_2=1.67$ y $\beta_1=4.08$ (m^3/kg). [Tang y Nilson 1993], por otro lado, afirman que la isoterma de Langmuir es una buena descripción siempre que la concentración de cloro en la solución de poros sea inferior a 1.773 kg/m^3 . La pendiente de la curva de Langmuir tiende a cero para concentraciones elevadas de cloro libre sugiriendo que existe un límite en la cantidad de cloro fijo al crecer la concentración de cloro libre, el valor de dicho límite es $\frac{\alpha_2}{\beta_1}$, algunas veces denotado por el símbolo $\tilde{C}_{ligado,L}$ (límite máximo de concentración de cloro ligado). En términos de $\tilde{C}_{ligado,L}$ y asumiendo que el proceso de fijación es dependiente de la temperatura, la expresión de Langmuir toma la forma

$$C_{ligado}(T) = \tilde{C}_{ligado,L} \frac{\beta_2(T) C_{libre}}{1 + \beta_2(T) C_{libre}} \quad (2.79)$$

- **Isothermas de Freundlich.** Asumen una dependencia semi-empírica [Skopp 2009] de tipo potencial:

$$C_{ligado} = \alpha_3 C_{libre}^{\beta_3} \quad (2.80)$$

con α_3 y β_3 constantes adimensionales positivas. A veces se incluye la dependencia con la temperatura haciendo $\alpha_3 = \alpha_3(T)$. Se trata de una aproximación poco realista ya que C_{ligado} tiende a infinito cuando C_{libre} tiende a infinito. De acuerdo con [Tang y Nilsson 1993], esta relación trabaja bien para concentraciones de cloro libre por encima de 0.355 kg/m^3 de

solución de poros. Esta relación, al contrario de lo sugerido por la de Langmuir (que considera una sola monocapa de adsorción), prevé una mayor capacidad de fijación por la emergencia de fenómenos más complejos cuando las concentraciones de cloro libre son elevadas. [Jensen y col. 2000] estudian un modelo de fijación con estas isothermas y comparan sus resultados con resultados experimentales de microanálisis mediante una sonda de electrones.

- **Isotermas de Langmuir-Freundlich.** Su expresión, combinación de las dependencias de Langmuir y Freundlich, asumiendo la influencia de la temperatura es

$$C_{ligado}(T) = \tilde{C}_{ligado,L-F} \left(\frac{\beta_4(T) C_{libre}^{\alpha_4}}{1 + \beta_4(T) C_{libre}^{\alpha_4}} \right) \quad (2.81)$$

con $\tilde{C}_{ligado,L-F}$ el límite máximo de concentración de cloro ligado.

Las relaciones anteriores entre cloro ligado y cloro libre, asumen que el equilibrio entre estas dos especies tiene lugar instantánea e irreversiblemente. Las observaciones muestran, sin embargo, que la concentración total en la superficie aumenta con el tiempo (a pesar de que la concentración exterior se mantenga constante), siendo este un proceso transitorio. Más aún, el cambio de pH de la disolución debido a la lixiviación del ion hidroxilo del hormigón se sabe que afecta al proceso de fijación. Intentos de incorporar este mecanismo de influencia del pH se han llevado a cabo por [Sergi y col. 1992] y [Tang y Nilsson 1993].

La consideración de isothermas no lineales hace que la difusividad varíe con la profundidad del hormigón, por hacerlo la concentración de cloro libre, reflejando así la dependencia de la capacidad de fijación de los fijadores del hormigón con la concentración de cloro libre en la disolución de sus poros, [Nilsson y col. 1994].

2.2.4 Los flujos y las difusividades en términos del cloro libre y el cloro ligado

Retornamos ahora a la expresión de $J_{D+\phi}^{ma} = J_D^{ma} + J_\phi^{ma}$,

$$J_{D+\phi}^{ma} = J_D^{ma} + J_\phi^{ma} = -\tau\phi_l(1 + \zeta_r)D_{Cl}^{mi} \nabla C_{Cl} \quad (2.82)$$

para introducir en este flujo total (de carácter difusivo) las concentraciones C_{ligado} , C_{libre} y/o C_{total} según convenga. Siguiendo a muchos autores, como [Saetta y col. 1993], consideramos este flujo en función del C_{libre} y C_{total} introduciendo sendos coeficientes D_a (difusividad aparente) y D_e (difusividad efectiva), respectivamente, asociados los gradientes de esas concentraciones. En ausencia de cloro ligado $D_a = D_e$ mientras que en hormigones saturados $D_a \leq D_e$. Para simplificar, llamaremos J_d al flujo de difusión macroscópico $J_d = J_{D+\phi}^{ma}$ de forma que

$$J_a = -\phi_l D_e \nabla C_{libre} = -D_a \nabla C_{total} \quad (2.83)$$

donde hemos introducido ϕ_l para establecer la homogeneidad dimensional de los términos de la expresión. La difusividad efectiva recoge las dependencias del material a través del parámetro τ y las de temperatura a través de D_{Cl}^{ma} y ζ_r ; sin embargo, la difusividad aparente depende también de la concentración de cloro ligado, lo que hace más dificultoso su uso. La relación entre D_e y D_a puede obtenerse introduciendo $C_{total} = \phi_l C_{libre} + C_{ligado}$ en la expresión $\phi_l D_e \nabla C_{libre} = D_a \nabla C_{total}$, el resultado es:

$$D_a = \frac{D_e}{1 + \frac{1}{\phi_l} \frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}}} \quad (2.84)$$

La aplicación de esta expresión a los diferentes tipos de isothermas (en procesos a temperatura constante en hormigones no saturados), resulta:

- Sin cloro ligado,

$$D_a = D_e \quad (2.85)$$

- Isothermas lineales ($C_{ligado} = \alpha_1 C_{libre}$),

$$D_a = \frac{D_e}{1 + \frac{\alpha_1}{\phi_l}} \quad (2.86)$$

- Isothermas de Langmuir ($C_{ligado} = \frac{\alpha_2 C_{libre}}{1 + \beta_1 C_{libre}}$),

$$D_a = \frac{D_e}{1 + \frac{1}{\phi_l} \left(\frac{\alpha_2}{(1 + \beta_1 C_{libre})^2} \right)} \quad (2.87)$$

- Isothermas de Freundlich ($C_{ligado} = \alpha_3 C_{libre}^{\beta_3}$),

$$D_a = \frac{D_e}{1 + \frac{1}{\phi_l} (\alpha_3 \beta_3 C_{libre}^{\beta_3 - 1})} \quad (2.88)$$

- Para las isothermas de Langmuir-Frendlich ($C_{ligado}(T) = \tilde{C}_{ligado,L-F} \left[\frac{\beta_4(T) C_{libre}^{\alpha_4}}{1 + \beta_4(T) C_{libre}^{\alpha_4}} \right]$) se obtiene una dependencia demasiado compleja.

Si despreciamos la influencia de la temperatura, D_a es un valor constante sólo en las isothermas lineales o cuando no existe cloro ligado, lo que conduce a ecuaciones lineales de difusión. Por otro lado, en hormigones no saturados, las expresiones que relacionan D_a y D_e son mucho

más complejas y pueden deducirse incluso valores negativos para D_a , más si se tienen en cuenta variaciones de la temperatura.

2.2.5 El proceso de precipitación del cloro

Cuando se evapora en exceso el agua existente en los poros la concentración de la disolución puede aumentar lo suficiente como para que se produzca la precipitación del soluto; esto puede ocurrir con frecuencia durante el secado, un proceso reversible durante el subsiguiente mojado. Bajo estas circunstancias el balance de cloros es

$$C_{total} = C_{libre} + C_{ligado} + C_{precipitado} \quad (2.89)$$

con $C_{precipitado}$ (kg/m^3) la concentración de precipitado.

2.3 SÍNTESIS DE LAS ECUACIONES DE GOBIERNO. EL MODELO MATEMÁTICO

Lo expuesto en el apartado se sintetiza en el siguiente modelo matemático formado por ecuaciones acopladas, no lineales, formuladas en derivadas parciales.

2.3.1 El transporte de iones Cl^-

La sustitución de los flujos J_d y J_a en la ecuación de conservación, $\frac{\partial C_{total}}{\partial t} + \nabla \cdot (J_d + J_a) = 0$ y teniendo en cuenta que:

- (i) $J_d = -\tau\phi_l(1 + \zeta_r)D_{Cl}^{ma}\nabla C_{Cl}$
- (ii) $J_a = \mathbf{v}C_{Cl}$
- (iii) $\mathbf{v} = \mathbf{q}_{Darcy,l}^{ma} = -\frac{k_l}{v_l}\nabla p_l = \frac{k_l}{v_l}\nabla p_c^{ma}$
- (iv) $C_{Cl} = \frac{C_{libre}}{\phi_l}$
- (v) $C_{total} = C_{libre} + C_{ligado} + C_{precipitado}$

desarrollando $\nabla\left(\frac{C_{libre}}{\phi_l}\right)$, y después de llevar a cabo algunas manipulaciones matemáticas, obtenemos la ecuación de gobierno

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{libre} + \partial C_{ligado} + \partial C_{precipitado}}{\partial t} = & \quad (2.90) \\ = \nabla \cdot \left(\tau\phi_l(1 + \zeta_r)D_{Cl}^{ma}\nabla\left(\frac{C_{libre}}{\phi_l}\right) + \frac{k_l}{v_l}\left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l}\nabla\phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi}\nabla\phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T}\nabla T\right)\left(\frac{C_{libre}}{\phi_l}\right) \right) \end{aligned}$$

o bien, con el uso de las dependencias que establecen las isotermas, $C_{ligado} = C_{ligado}(C_{libre})$, y desarrollando $\nabla\left(\frac{C_{libre}}{\phi_l}\right)$,

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}}\right) \frac{\partial C_{libre}}{\partial t} + \frac{\partial C_{precipitado}}{\partial t} &= \\ &= \nabla \cdot \left\{ \tau(1 + \zeta_r) D_{Cl}^{ma} \nabla C_{libre} - \tau(1 + \zeta_r) D_{Cl}^{ma} \left(\frac{\nabla \phi_l}{\phi_l}\right) C_{libre} \right. \\ &\quad \left. - \nabla \cdot \left[\left(\frac{C_{libre}}{\phi_l}\right) \frac{k_l}{v_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.91)$$

Para la presión capilar $p_c^{ma} = p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T)$ se utilizan funciones de aproximación tales como las de las ecuaciones (2.69 a 2.72).

La dependencia de los diferentes parámetros con la temperatura es aún objeto de estudio. En relación con el cloro fijo, [Jensen y col. 2000] deducen que la fijación aumenta con T en el rango [4-20°C] para luego disminuir hasta los 35°C hasta un valor inferior al correspondiente a la $T=4^\circ\text{C}$. Para la hipótesis de temperatura constante, todos los parámetros son constantes en la expresión anterior que se reduce a

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}}\right) \frac{\partial C_{libre}}{\partial t} + \frac{\partial C_{precipitado}}{\partial t} &= \\ &= \nabla \cdot \left\{ \tau(1 + \zeta_r) D_{Cl}^{ma} \nabla C_{libre} - \tau(1 + \zeta_r) D_{Cl}^{ma} \left(\frac{\nabla \phi_l}{\phi_l}\right) C_{libre} - \nabla \cdot \left[\left(\frac{C_{libre}}{\phi_l}\right) \frac{k_l}{v_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi\right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.92)$$

2.3.2 La relación de la porosidad con los cloros ligado y precipitado

Este parámetro cambia con la existencia de cloro fijado y cloro precipitado ya que estos dos fenómenos incrementan la fracción sólida del medio reduciendo los poros. El cambio de porosidad puede escribirse mediante la ecuación:

$$\phi - \phi_o = - \frac{C_{ligado}}{\rho_{sal-F}} - \frac{C_{precipitado}}{\rho_{sal-prec}} \quad (2.93)$$

con ϕ_o la porosidad inicial y ρ_{sal-F} y $\rho_{sal-prec}$ las densidades de la sal de Friedel y la sal precipitada, respectivamente.

2.3.3 La ecuación del flujo de agua en los poros

Sustituyendo el flujo de disolución ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$), $\rho_l \mathbf{v} = \rho_l \frac{k_l}{v_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T\right)$, en la ecuación de conservación $\frac{\partial(\phi_l \rho_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{v}) = 0$, tras algunas manipulaciones matemáticas, se obtiene

$$\phi_l \frac{\partial(\rho_l)}{\partial t} + \rho_l \frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} = \rho_l \nabla \cdot \left[\frac{k_l}{\nu_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \right) \right] + \frac{k_l}{\nu_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \right) \nabla[\rho_l] \quad (2.94)$$

que, bajo la hipótesis de solución líquida incompresible ($\rho_l = \text{cte}$) se reduce a

$$\frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\frac{k_l}{\nu_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \right) \right] \quad (2.95)$$

o bien

$$\frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (2.96)$$

En hormigones saturados la presión capilar es constante y por tanto $\mathbf{v}=0$ con lo que no aplica la ecuación de flujo de agua en poros.

2.3.4 El transporte de calor

El flujo de calor \mathbf{j}_{calor} (J/m²s) viene dado por la ley de Fourier, $\mathbf{j}_{calor} = -\lambda \nabla(T)$, con λ la conductividad térmica (JK⁻¹m⁻¹s⁻¹). Introduciendo esta expresión en la ecuación de continuidad del calor, $\frac{\partial(\rho_{m-p} c_{e,m-p} T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{j}_{calor}) = 0$, con ρ_{m-p} densidad promediada del medio poroso (kg/m³), solución más esqueleto del hormigón y $c_{e,m-p}$ el calor específico promediado (J/m³K) del medio poroso, llegamos a la ecuación de gobierno de transferencia de calor,

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_T \nabla^2(T) = 0 \quad (2.97)$$

con α_T el coeficiente de difusión térmica.

2.3.5 El cloro precipitado

El cloro precipita cuando la concentración de la solución toma el valor de saturación, $C_{libre,sat}$. Cuando esto ocurre, la ecuación del transporte se simplifica (haciendo $C_{libre} = C_{libre,sat} \phi_l$), con lo que

$$\left(1 + \frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}} \right) \frac{\partial C_{libre}}{\partial t} = C_{libre,sat} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + C_{libre,sat} \left(\frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}} \right)_{para C_{libre,sat}} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} \quad (2.98)$$

y

$$\left(1 + \frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}} \right) \frac{\partial C_{libre}}{\partial t} + \frac{\partial C_{precipitado}}{\partial t} = C_{libre,sat} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + C_{libre,sat} \left(\frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}} \right)_{para C_{libre,sat}} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \frac{\partial C_{precipitado}}{\partial t} \quad (2.99)$$

Por otro lado, como $-\nabla \cdot \left[\left(\frac{C_{libre}}{\phi_l} \right) \mathbf{v} \right] = -C_{libre,sat} \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{v}}{\phi_l} \right)$, la ecuación de transporte se reduce a

$$C_{libre,sat} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + C_{libre,sat} \left(\frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}} \right)_{para C_{libre,sat}} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \frac{\partial C_{precipitado}}{\partial t} - C_{libre,sat} \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{v}}{\phi_l} \right) = 0 \quad (2.100)$$

También cuando hay precipitación la ecuación de transporte de agua en los poros se escribe en la forma, $\frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$, con lo que la ecuación anterior (de soluto) se simplifica a

$$C_{libre,sat} \left(\frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}} \right)_{para C_{libre,sat}} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \frac{\partial C_{precipitado}}{\partial t} = 0 \quad (2.101)$$

o bien

$$\frac{\partial C_{precipitado}}{\partial t} = -C_{libre,sat} \left(\frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}} \right)_{para C_{libre,sat}} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} \quad (2.102)$$

En condiciones de saturación el cloro libre y el cloro combinado son constantes, con lo que para que el cloro total permanezca constante, un nuevo aporte de cloruros solo influirá en la variación de cloro precipitado.

$$C_{libre} + C_{ligado} + C_{precipitado} = Constante \quad (2.103)$$

2.3.6 Sobre las dependencias de los parámetros del material

- **El coeficiente de difusión**

Llamando D al coeficiente de difusión o difusividad macroscópica (m^2/s) en la expresión (2.49), escribimos

$$D = \tau \phi_l (1 + \zeta_r) D_{Cl}^{mi} \quad (2.104)$$

Este coeficiente de difusión general, que incluye difusión por gradiente de concentración y por gradiente eléctrico (migración), se asume a menudo función del **tiempo** [Guzmán 2012], [Saetta y col. 1993], [Thomas y Bamforth 1999], [Martín-Pérez y col. 2001] mediante expresiones del tipo

$$D(t) = D(t_o) \left(\frac{t}{t_o} \right)^\beta \quad (2.105)$$

donde t_o es un tiempo de referencia, y β una constante adimensional que dependen del grado de hidratación del hormigón, en general constante para tiempos superiores a 30 días.

Por otro lado, los coeficientes de difusión microscópicos de Cl^- y Na^+ dependen de la **temperatura** por medio de expresiones del tipo Arrhenius

$$D_{Cl}^{mi}(T) = D_{Cl}^{mi}(T_o) \exp \left\{ -\frac{E_a^{Cl}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right\} \quad (2.106)$$

$$D_{Na}^{mi}(T) = D_{Na}^{mi}(T_o) \exp \left\{ -\frac{E_a^{Na}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right\} \quad (2.107)$$

donde $D_{Cl}^{mi}(T_o)$ y $D_{Na}^{mi}(T_o)$ son difusividades de referencia a la temperatura T_o (K), de valor $2.03 \cdot 10^{-9}$ m²/s según [Bastug y KuyucaK 2005], y E_a^{Cl} y E_a^{Na} son las energías de activación (J/mol) de los respectivos iones, obtenidas ajustando esas expresiones a resultados experimentales. Los coeficientes de difusión microscópicos $D_{Cl}^{mi}(T)$ pueden aumentar sensiblemente con la temperatura de modo que, por ejemplo en el rango [0-50°C], la difusividad a 50°C puede ser varias unidades mayor que la correspondiente a 0°C, lo que disminuye proporcionalmente el tiempo de penetración de iones para una misma geometría.

La sustitución de $\zeta_r(T) = \frac{D_{Cl}^{mi}(T) - D_{Na}^{mi}(T)}{D_{Cl}^{mi}(T) + D_{Na}^{mi}(T)}$, deducida de las expresiones anteriores, en la expresión (2.104) conduce a una expresión compleja que no es del tipo Arrhenius pero puede aproximarse a ésta y escribirse por tanto en la forma

$$D(\phi_l, T) \approx \tau \phi_l D_{Cl-Na}^{mi}(T_o) \exp \left\{ -\frac{E_a^{Cl-Na}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right\} \quad (2.108)$$

donde $D_{Cl-Na}^{mi}(T_o)$ y E_a^{Cl-Na} toman valores comprendidos entre $[D_{Cl}^{mi}(T_o) - D_{Na}^{mi}(T_o)]$ y $[E_a^{Cl} - E_a^{Na}]$, respectivamente. Se ha incluido en esta difusividad la dependencia con ϕ_l ya que este parámetro también es variable.

En términos del cloro libre y usando (2.108) y la expresión del flujo difusivo (2.83), podemos escribir D en la forma

$$D(T) \approx \tau D_{Cl-Na}^{mi}(T_o) \exp \left\{ -\frac{E_a^{Cl-Na}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right\} \quad (2.109)$$

[Samson y Marchand 2007] determinan experimentalmente un valor de 20 kJ para la energía de activación E_a^{Cl-Na} . El factor $\tau D_{Cl-Na}^{mi}(T_o)$, en condiciones de saturación ($\phi = \phi_l$), se le suele llamar **coeficiente de difusión experimental** (D_{exp}) y al ser función de la tortuosidad es dependiente de $\phi (= \phi_l)$,

$$D_{exp}(\phi_l) = \tau(\phi_l) D_{Cl-Na}^{mi}(T_o) \quad (2.110)$$

así, el coeficiente de difusión vale

$$D(T) \approx D_{exp}(\phi_l) \exp \left\{ -\frac{E_a^{Cl-Na}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right\} \quad (2.111)$$

donde el coeficiente de difusión efectivo, que es función de la fracción de volumen y de la porosidad, ya que la tortuosidad es una función de estas variables, puede expresarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$D_{exp}(\phi_l) = D_{exp} \sqrt{\frac{\phi}{\phi_l}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{\frac{1}{e}} \right)^e \right]^2 \quad (2.112)$$

con D_{exp} el coeficiente de difusión efectivo experimental a la temperatura de referencia (T_0) de 20°C

- **Densidad de la disolución**

La densidad del agua puede variar por el efecto del cloruro sódico disuelto en ella y por su propia temperatura. [McCutcheon 1993] y [Boufadel 1999] establecieron una expresión que la relacionaban con ambas variables:

$$\rho_l = 1000 + \Delta\rho_l \quad (2.113)$$

$$\Delta\rho_l = \Delta\rho_l^T + \Delta\rho_l^S \quad (2.114)$$

$$\Delta\rho_l^T = -1000 \frac{(T + 288.9414)(T - 3.9863)^2}{508929.2(T + 68.12963)} \quad (2.115)$$

$$\Delta\rho_l^S = \rho_l^0 \varepsilon C_{NaCl} \quad (2.116)$$

$$C_{NaCl} = \frac{M_{NaCl}}{M_{Cl}} C_{Cl} \quad (2.117)$$

donde T es la temperatura en °C, ρ_l^0 es la densidad del agua dulce a 20°C, que toma un valor de 998.2 kg/m³, ε es el coeficiente de correlación con un valor de 6.46·10⁻⁴ m³/kg [Boufadel y col. 1999]), M_{NaCl} y M_{Cl} son las masas molares del cloruro sódico y del cloro, respectivamente. Finalmente, C_{Cl} es la concentración de iones cloruros en kg/m³ de solución.

- **Viscosidad dinámica de la disolución**

La viscosidad dinámica de una disolución de cloruro sódico puede ser calculada por la expresión dada por [Boufadel y col. 1999]:

$$\nu = \frac{\nu_w}{1 - \zeta C_{NaCl}} \quad (2.118)$$

donde ζ es un coeficiente de valor 1.566·10⁻³ m³/kg y ν_w es la viscosidad dinámica del agua pura que viene dada por la expresión [Kestin y col. 1983]:

$$\log_{10} \left(\frac{\nu_w}{\nu_w^0} \right) = \frac{\alpha_5(20 - T) + \alpha_6(20 - T)^2 + \alpha_7(20 - T)^3 + \alpha_8(20 - T)^4}{96 + T} \quad (2.119)$$

$$\alpha_5 = 1.2378$$

$$\alpha_6 = -1.303 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha_7 = 3.06 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_8 = 2.55 \cdot 10^{-8}$$

donde T es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$, ν_i^0 es la viscosidad dinámica del agua pura a 20°C que toma un valor de $1002 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

- **Concentración de saturación del cloruro sódico en una solución acuosa**

En una solución acuosa de cloruro sódico, una vez se alcanza la concentración de saturación, se produce la precipitación de la sal.

$$C_{Cl,sat} = \frac{M_{NaCl}^S M_{Cl} (1000 + \Delta\rho_l^T)}{1 + M_{NaCl}^S M_{NaCl} (1 - \rho_l^0 \varepsilon)} \quad (2.120)$$

donde [Seidell 1940] propuso una expresión para determinar el contenido de cloruro sódico en una solución saturada, M_{NaCl}^S (mol/g de agua):

$$M_{NaCl}^S = (6.044 + 2.8 \cdot 10^{-3}T + 3.6 \cdot 10^{-5}T^2) \cdot 10^{-3} \quad (2.121)$$

con T en $^{\circ}\text{C}$.

La figura 2.2 muestra la dependencia de la concentración de saturación de los cloruros libres (kg/m^3 de solución) con la temperatura.

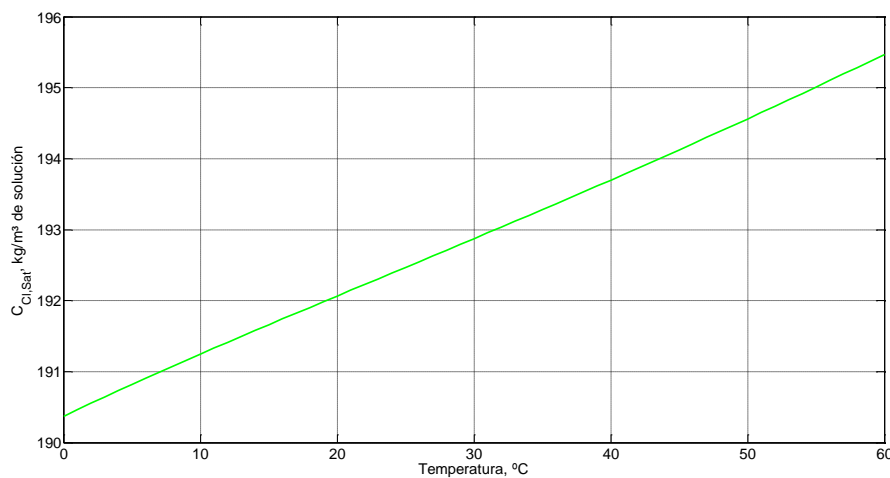


Figura 2.2. Concentración de saturación de cloruros libres/Temperatura

Una vez superada esta concentración umbral de saturación se produce la precipitación de los iones cloruros, $C_{precipitado}$.

- **Permeabilidad**

La permeabilidad del medio poroso al agua viene dado por la expresión:

$$k_l = K_a k_{rl} \quad (2.122)$$

donde K_a es la permeabilidad al agua, K_o es el coeficiente intrínseco de permeabilidad del agua y k_{rl} es la permeabilidad relativa relacionada al agua en el poro y viene dada por la expresión propuesta por [van Genuchten 80]:

$$k_{rl} = \sqrt{\frac{\phi_l}{\phi}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{\frac{1}{e}} \right)^e \right]^2 \quad (2.123)$$

El coeficiente de ajuste e depende las propiedades del material.

2.3.7 Condiciones de contorno e iniciales en condiciones de no saturación

Sin perjuicio de poder implementar cualquier tipo de condición de contorno (lineal, no lineal, dependiente del tiempo, dependiente de la concentración, etc.) en los modelos desarrollados en el Capítulo siguiente, se describen a continuación las más comunes:

- Como condición inicial para la variable concentración de la ecuación de transporte se asume una concentración constante en el dominio, eventualmente cero o muy pequeña. En cuanto a las condiciones de contorno para esta ecuación se asume que: (i) la concentración en la frontera exterior suele ser la de primera clase (tipo Dirichlet), tanto para el proceso de penetración como para el de lavado, (ii) en las superficies normales a la armadura no existe flujo de iones normal a dichas superficies, y (iii) en la superficie más alejada situada en la cara opuesta a la frontera exterior se asegura un dominio lo suficientemente grande como para que el transporte de iones no quede afectado por esta condición, de forma que puede aplicarse indistintamente una condición de concentración igual a la inicial del medio o una condición de impermeabilidad el flujo de iones. El conjunto de estas condiciones se recoge en las ecuaciones:

$$\begin{aligned} C_{libre} &= C_{ini,Cl} && \text{condición inicial en todo el medio,} \\ C_{libre} &= C_{o,Cl} && \text{en la superficie exterior del hormigón,} \\ \frac{\partial C_{libre}}{\partial n} &= 0 && \text{en superficies normales a la armadura,} \\ \frac{\partial C_{libre}}{\partial n} &= 0, \text{ ó } C_{libre} = C_{ini,Cl} && \text{en superficies opuestas a la cara exterior} \end{aligned}$$

En estas ecuaciones n indica la dirección normal a las superficies exteriores.

- Para la porosidad, asociada a la ecuación que relaciona ésta con los cloros ligado y precipitado, basta imponer una condición de porosidad inicial conocida:

$$\phi = \phi_{ini} \quad \text{en todo el dominio}$$

- La ecuación del flujo de agua en los poros se asume en condiciones similares a las anteriores: (i) una humedad relativa inicial constante en el dominio, (ii) en la frontera exterior, el flujo de agua se establece a través de la humedad relativa externa y la presión capilar (iii) condiciones adiabáticas en las superficies normales a la armadura, y (iv) condiciones de flujo nulo en la superficie más alejada de la frontera exterior. Las ecuaciones correspondientes son:

$$\phi_l = \phi_{l,ini} \quad \text{condición inicial en todo el medio,}$$

$$h_r = h_{r,ext} \quad \text{en la superficie exterior del hormigón,}$$

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial n} = 0 \quad \text{en superficies opuestas a la cara exterior}$$

2.3.8 Resumen de las ecuaciones de gobierno

El modelo matemático para el transporte de calor y de cloruros conforma un sistema de igual número de ecuaciones que de incógnitas, es decir, un sistema de ecuaciones compatible determinado y, por tanto, con una única solución.

Las expresiones siguientes, correspondientes al modelo matemático, han sido renumeradas para su mejor comprensión en los capítulos que siguen.

Transporte de calor

$$\text{Ecuación de gobierno:} \quad \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_T \nabla^2(T) = 0 \quad (2.124)$$

$$\text{Condiciones de contorno:} \quad T_{ext,iso} = T(t) \quad (2.125)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{(S_{ext,adi})} = 0 \quad \text{en contorno adiabático} \quad (2.126)$$

$$\text{Condición inicial:} \quad T_{(t=0)} = T_a \quad \text{en el dominio} \quad (2.127)$$

Transporte de cloruros:

Ecuaciones de gobierno:

$$\frac{\partial C_{total}}{\partial t} + \nabla \cdot (D_c C_{libre} \nabla \phi_l) + \nabla \cdot \left[\left(\frac{k C_{libre}}{v_l \phi_l} \right) \left(\frac{\partial p_c}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c}{\partial T} \nabla T \right) \right] = \nabla \cdot (D_c \nabla C_{cl}) \quad (2.128)$$

$$\phi_l \frac{\partial(\rho_l)}{\partial t} + \rho_l \frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} = \rho_l \nabla \cdot \left[\frac{k}{v_l} \left(\frac{\partial p_c}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c}{\partial T} \nabla T \right) \right] + \frac{k}{v_l} \left(\frac{\partial p_c}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c}{\partial T} \nabla T \right) \nabla[\rho_l] \quad (2.129)$$

$$C_{libre} = C_{Cl} \phi_l \quad (2.130)$$

$$C_{total} = C_{libre} + C_{combinado} + C_{precipitado} \quad (2.131)$$

$$\phi = \phi_o - \frac{1}{\rho_{sal-F}} C_{ligado} - \frac{1}{\rho_{sal-prec}} C_{precipitado} \quad (2.132)$$

$$\frac{\partial C_{precipitado}}{\partial t} = C_{libre,sat} \left(\frac{\partial C_{ligado}}{\partial C_{libre}} \right)_{para C_{libre,sat}} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} \quad (2.133)$$

$$C_{Cl,sat} = \frac{M_{NaCl}^S M_{Cl} (1000 + \Delta \rho_l^T)}{1 + M_{NaCl}^S M_{NaCl} (1 - \rho_l^0 \varepsilon)} \quad (2.134)$$

$$M_{NaCl}^S = (6.044 + 2.8 \cdot 10^{-3} T + 3.6 \cdot 10^{-5} T^2) \cdot 10^{-3} \quad (2.135)$$

$$\Delta \rho_l^T = -1000 \frac{(T + 288.9414)(T - 3.9863)^2}{508929.2(T + 68.12963)} \quad (2.136)$$

$$k_{rl} = \sqrt{\frac{\phi_l}{\phi}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{\frac{1}{e}} \right)^e \right]^2 \quad (2.137)$$

$$v_l = \frac{v_w^0 10^{\frac{\alpha_4(20-T) + \alpha_5(20-T)^2 + \alpha_6(20-T)^3 + \alpha_7(20-T)^4}{96+T}}}{1 - \zeta C_{NaCl}} \quad (2.138)$$

$$\rho_l = 1000 + \Delta \rho_l^T + \Delta \rho_l^s = 1000 - 1000 \frac{(T + 288.9414)(T - 3.9863)^2}{508929.2(T + 68.12963)} + \rho_l^0 \varepsilon C_{NaCl} \quad (2.139)$$

$$C_{NaCl} = \frac{M_{NaCl}}{M_{Cl}} C_{Cl} \quad (2.140)$$

$$D_c = D_{exp} \sqrt{\frac{\phi}{\phi_l}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{\frac{1}{e}} \right)^e \right]^2 \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right]\right) \quad (2.141)$$

$$p_c = \Psi_1(T) \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{-a_1} \quad (2.142)$$

$$p_{l,ext} = p_{atm} + \rho_l \frac{RT}{m_{mol,vapor\ agua}} \ln[h_r] \quad (2.143)$$

$C_{ligado} \sim C_{libre}$ isotermas:

$$C_{ligado} = \alpha_1 C_{libre} \quad (\text{lineal}) \quad (2.144)$$

$$C_{ligado} = \frac{\alpha_2 C_{libre}}{1 + \beta_1 C_{libre}} \quad (\text{Langmuir}) \quad (2.145)$$

$$C_{ligado} = \alpha_3 C_{libre}^{\beta_3} \quad (\text{Freundlich}) \quad (2.146)$$

$$C_{ligado}(T) = \tilde{C}_{ligado,L-F} \left(\frac{\beta_4(T) C_{libre}^{\alpha_4}}{1 + \beta_4(T) C_{libre}^{\alpha_4}} \right) \quad (\text{Langmuir-Freundlich}) \quad (2.147)$$

Condiciones de contorno:

$$C_{libre} = C_{o,Cl} \quad (2.148)$$

$$\frac{\partial C_{libre}}{\partial n} = 0 \quad (2.149)$$

$$h_r = h_{r,ext} \quad (2.150)$$

$$\frac{\partial \phi_l}{\partial n} = 0 \quad (2.151)$$

Condiciones iniciales:

$$C_{libre} = C_{ini,Cl} \quad (2.152)$$

$$\phi = \phi_{ini} \quad (2.153)$$

$$\phi_l = \phi_{l,ini} \quad (2.154)$$

2.4 EL MÉTODO DE SIMULACIÓN POR REDES

2.4.1 Fundamentos del método

La herramienta numérica en la que se basa la simulación del problema de penetración y transporte de cloruros en el hormigón es el método de simulación por redes (MSR de aquí en adelante), [Horno y col. 1993]. La base científica del MSR es la termodinámica de redes de [Peusner 1987], basada a su vez en una teoría de grafos o conjunto de puntos conectados por líneas a la que se pueden aplicar ciertas leyes de tipo constitutivo. Elegidas las variables conjugadas flujo-potencial, tanto los elementos de circuito que contienen los modelos como la topología de conexión entre ellos sólo dependen del modelo matemático o problema que tratan de simular y no de ninguna otra consideración de tipo físico.

En cuanto a su aplicación, el MSR consta esencialmente de dos pasos: (i) diseñar un modelo en red (circuito eléctrico) cuyas ecuaciones son formalmente equivalentes a las que resultan de discretizar espacialmente el modelo matemático del problema, ecuaciones de gobierno más condiciones de contorno e iniciales, y (ii) simular dicho modelo en un software específico de resolución de circuitos eléctricos, en esta memoria se usa el software libre NgSpice.

¿Por qué la elección del MSR si no es un método numérico ‘típico’ o al uso, como elementos o diferencias finitas, en la mayoría de problemas que se estudian en la literatura? Las razones de esta elección son fundamentalmente tres:

- (i) es sumamente preciso debido a los potentes algoritmos de computación que integran sus módulos de cálculo. Los códigos de simulación de circuitos son los que, con toda seguridad, han evolucionado computacionalmente de manera más rápida a lo largo de las últimas décadas merced a las altas prestaciones que se les exigen ya que deben resolver ecuaciones y sistemas de ecuaciones acopladas, de fuerte no linealidad y que trabajan a frecuencias muy elevadas. En la práctica sus prestaciones son tan elevadas que puede considerarse que proporcionan soluciones cuasi-exactas (sin errores apreciables, siempre inferiores al 0.1%). Los problemas de falta de convergencia son generalmente resueltos con rutinas propias incorporadas en los propios programas,
- (ii) son muy pocas las reglas para la elaboración de los modelos en red cuyo diseño sigue un protocolo muy general fácil de aprender aún por investigadores poco familiarizados con las leyes de la teoría de circuitos. Los modelos en red pueden presentarse al programa bien en forma esquemática mediante un código simbólico propio, que selecciona los elementos eléctricos que los forman a partir de librerías de componentes integradas en el mismo y cuyos nudos se conectan eléctricamente para satisfacer la topología del modelo, bien mediante la elaboración de archivos de texto para los que se requiere un conjunto de muy pocas e intuitivas reglas de programación. De hecho, dado que se trata de repetir el modelo elemental correspondiente a una celda o volumen finito a lo largo de todo el medio (salvo en medios heterogéneos), basta diseñar el modelo de una celda y utilizar una red de N_x celdas con conexiones eléctricas ideales (simples contactos) entre sus bordes para implementar el medio completo 1D y añadir los componentes eléctricos que implementan las condiciones de contorno para completar el modelo en red. Todo ello, en particular la conexión entre nudos de celdas puede realizarse mediante programación. En relación con los requisitos impuestos al propio cálculo o a la solución (ventana de tiempos de simulación, número de dígitos, tiempo de paso...) se añaden mediante sentencias específicas,

(iii) es el protocolo seguido por el grupo de investigación ‘simulación por redes’ de la UPCT, un pionero en el uso de este método introducido por el profesor Carlos González y sus colegas de la Universidad de Granada hace más de 20 años. Como método de investigación, el MSR ha producido resultados exitosos en todos los problemas abordados por el grupo y que se refieren a diferentes campos de investigación (transferencia de calor, problemas de flujo de transporte en medios porosos, elasticidad, tribología, corrosión, caos, etc). El grupo aborda estudios que involucran generalmente aspecto básicos de investigación (referidos, por ejemplo, a la caracterización adimensional de problemas), en lugar de orientarse a la solución numérica de escenarios de complejidad geométrica a los que estos códigos de computación de circuitos no están específicamente orientados.

Naturalmente, la precisión requerida a los resultados está asociada al número de celdas global de la reticulación, pero en los problemas que nos ocupan basta un número de celdas del orden de 50 en problemas 1D para conseguir resultados con errores inferiores al 1 ó 3%, asumibles en ingeniería, [[Alhama 1997](#)].

El diseño del modelo en red completo de un problema asociado a escenarios donde intervienen variables independientes espaciales y temporales involucra, en primer lugar y como hemos dicho, la elaboración del modelo de su celda elemental (volumen finito). Para ello, como en el método de líneas, se reticulan o discretizan espacialmente el conjunto de ecuaciones de gobierno (en derivadas parciales espacio-temporales, acopladas o no y lineales o no) para convertirlas en un conjunto equivalente de ecuaciones diferenciales en el tiempo (que se retiene como una variable continua) y en diferencias finitas en el espacio. A continuación cada ecuación (asociada al balance de una magnitud física específica del problema) se asocia a una variable dependiente diferente, aun cuando dicha ecuación pueda contener más de una variable dependiente (como ocurre en los sistemas de ecuaciones acopladas). Existirán pues tantos circuitos independientes en una misma celda como balances (o ecuaciones, o variables físicas dependientes) puedan establecerse en el problema.

Llegados aquí se establece una analogía o equivalencia entre cada variable física dependiente y una de las magnitudes (densidad de corriente eléctrica y potencial eléctrico) de cada circuito de la celda elemental, convirtiendo así estas magnitudes en las nuevas variables dependientes (incógnitas) del problema. No existe restricción alguna en cuanto a la elección de la magnitud si bien parece más apropiado seguir como criterio la propia naturaleza de las variables y magnitudes asociadas. Así, las variables tipo flujo (de calor, de soluto, de fluido...) se hacen equivaler a las magnitudes densidad de corriente eléctrica mientras que las de tipo potencial

(temperatura, concentración, presión...) a magnitudes de potencial eléctrico. Es difícil en algunos problemas generalmente de tipo puramente matemático (como las ecuaciones o sistemas de ecuaciones de tipo caótico tales como osciladores no lineales, del tipo Lotka-Volterra, sistemas biológicos interactivos, etc), establecer una analogía lógica entre variables pues, de hecho, en muchas de estas ecuaciones se pierde el significado físico de las variables que intervienen y no es posible asociarlas de manera coherente a magnitudes de tipo flujo o potencial. En estos casos la analogía puede ser cualquiera y se establece en base a la experiencia del investigador en el MSR [[Sánchez-Pérez y col. 2016](#)].

Una vez establecida esta analogía entre variables, en cada ecuación de gobierno ya discretizada espacialmente, cada término o sumando se considera una corriente eléctrica que se balancea con las del resto de los términos en un nodo común; no confundir esta corriente (del término de la ecuación) con las magnitudes corriente a las que se han asociado las variables dependientes del problema físico, ya que cada término además de contener o no estas variables, recoge otros parámetros tales como constantes o propiedades físicas o geométricas del problema). Debido a que la propia ecuación es un balance de corrientes, éstas deben confluir en un nodo común propio de cada circuito independiente dentro de la celda de modo que cada circuito tiene su propio nodo y en él confluyen las corrientes de los términos de su ecuación con los signos algebraicos correspondientes. Así, cada circuito tiene tantas ramas confluyentes en su nodo central como términos contiene la ecuación asociada de modo que es posible satisfacer el Teorema de conservación de las corrientes de Kirchhoff. Desde este punto de vista de balance, el MSR puede considerarse un método de volúmenes finitos. La solución del circuito nos da los valores de las corrientes de cada rama que satisfacen los balances establecidos en cada instante, para lo cual se deben imponer a los nudos soluciones de potencial coherentes con el balance. Estos potenciales, que son verdaderamente la solución del modelo, dependen de las condiciones de contorno pues es en este donde empiezan los cálculos numéricos.

Éste es el protocolo y fundamento del diseño del modelo en red aunque puede seguirse una técnica dual consistente en considerar cada término de la ecuación como una diferencia de potencial que se suma a las de los otros términos en un circuito cerrado para dar un balance de potenciales nulo. En este caso no hay un nodo común sino una sola malla cuya solución (la corriente de la malla) debe satisfacer ese criterio de potenciales o segundo Teorema de Kirchhoff.

Para el caso general, el nudo común se sitúa en el interior de la celda y las corrientes de cada rama son los sumandos de la ecuación discretizada espacialmente.

Estos sumandos pueden ser de distinta naturaleza: (i) valores constantes, (ii) derivadas de primer orden espaciales y/o temporales, multiplicadas por constantes, (iii) ídem de segundo orden, (iii) productos de derivadas cruzadas, (iv) expresiones funcionales de las variables independientes, (v) ídem de las variables dependientes espacio y/o tiempo, (vi) producto de expresiones de cualquiera de los tipos (i) a (v) citados, (viii) otro tipo de expresiones. Dentro de estos sumandos pueden distinguirse los términos lineales de los no lineales y los acoplados de los no acoplados. Dentro de este amplio margen de categorías (y en el marco de lo seguido en esta memoria para diseñar el modelo de penetración y transporte de cloruros en hormigones armados) distinguiremos, a efectos de implementación de dispositivos eléctricos en el modelo en red, los siguientes tipos de sumandos en las ecuaciones de gobierno:

- Términos o sumandos de valor constante. Se implementan mediante generadores de corriente constante implementados en la rama, con la polaridad asociada a su signo en la ecuación de balance.
- Términos en primera diferencia finita espacial de la variable dependiente correspondiente a esa ecuación. Se implementan mediante simples resistencias conectadas en los nudos correspondientes en los que se han tomado estas diferencias finitas. Igualando la expresión del sumando, del tipo $Cte \frac{V_{N_2} - V_{N_1}}{\Delta x_{N_2 - N_1}}$, a la ley de Ohm $i_R = \frac{V_{N_2} - V_{N_1}}{R_{elec}}$, obtenemos la expresión de la resistencia en función de los parámetros físicos (incorporados en la Cte) y los geométricos producto de la reticulación ($\Delta x_{N_2 - N_1}$):

$$R = \frac{\Delta x_{N_2 - N_1}}{Cte}$$

- Términos en primera diferencial temporal de la variable dependiente correspondiente a esa ecuación. Se implementan mediante capacidades conectadas entre el nudo central y el nudo común (masa o tierra). Igualando la expresión del sumando, del tipo $Cte \frac{d\Phi}{dt}$, a la ley constitutiva que relaciona la corriente eléctrica y el cambio de potencial en un condensador de Ohm $i_C = C_{elec} \frac{d\Phi}{dt}$, obtenemos la expresión de la capacidad en función de los parámetros físicos involucrados en la Cte:

$$C_{elec} = Cte$$

Esta capacidad se coloca entre el nudo central y el de referencia y tienen el atributo de implementar condiciones iniciales asociando una carga eléctrica o voltaje inicial al condensador.

El sumando asociado a la segunda derivada de la variable temporal no se considera por dar lugar a ecuaciones de onda no tratadas en esta memoria.

- Términos en segunda diferencia finita espacial de la variable dependiente. Estos términos, expresados como cambios espaciales de la primera derivada, se implementan como resistencias en las posiciones correspondientes (posiciones avanzada y retrasada respecto al nodo central). En el capítulo 3, en el diseño del modelo de difusión de Cl en hormigones, tendremos oportunidad de profundizar en la implementación de este sumando.
- El producto de expresiones de cualquiera de los tipos de sumandos mencionados anteriormente, así como términos que representen una dependencia funcional de las variables independientes posición o tiempo, o cualquier otro término de expresión arbitraria por compleja que sea se representan mediante unos componentes eléctricos muy versátiles denominados ‘generadores de corriente controlada’. En cada instante y en cada posición de celda, estos generadores proporcionan una corriente cuyo valor es justo el de dicha expresión particularizada al valor de las variables dependientes o independientes en las posiciones a las que se refieren y para ese instante. Las variables de control de estas fuentes son tensiones en otros nodos del circuito o corrientes en otros componentes del modelo, pero si un término viene expresado simultáneamente por estas dos magnitudes es necesario pasar de una de ellas a la otra mediante circuitos auxiliares que utilizan otros tipos de generadores controlados tales como generadores de tensión controlados por tensión y generadores de corriente controlados por corriente. Así, la posibilidad de implementación de un sumando por complejo que sea puede llevarse a cabo siempre.

Para finalizar, podemos decir los modernos códigos de computación de circuitos eléctricos (Pspice, NgSpice...) disponen en sus librerías de un gran número de componentes. Incluso pueden implementar condicionantes del modelo mediante interruptores o por programación y, si bien es cierto que cada componente tiene sus propias reglas para su implementación, al final el número de componentes diferentes en los modelos numéricos es pequeño y las reglas globales de programación que necesita aprender el investigador son pocas frente a los resultados que obtiene de su uso.

Son muchas las aplicaciones en ciencia e ingeniería que, de forma satisfactoria, han sido resueltas numéricamente mediante el MSR. Problemas de flujo y transporte de masa [[Soto 2007](#)], [[Soto y col. 2007](#)] y [[Alcaraz 2005](#)], ídem de flujo con transporte de calor [[Alhama y col. 1997, 2007](#)] y [[Cánovas y col. 2017](#)], elasticidad [[Morales y col. 2011, 2012](#)], tribología [[Marín y col. 2012](#)], corrosión [[Sánchez-Pérez 2012, 2019](#)] y mecánica de suelos [[Alhama y col. 2018](#)], entre otros.

2.4.2. Simulación de los modelos en red

En la simulación del modelo en red, que se procede en un código de resolución de circuitos como los comerciales Pspice o el código libre NgSpice, éste se presenta al programa como un conjunto de ecuaciones diferenciales en el tiempo, una técnica similar a la del método de líneas. Debido a la integración en estos códigos de los teoremas de Kirchhoff base fundamental de los cálculos en teoría de circuitos, la mayor parte de los problemas de redondeo y ajuste se llevan a cabo en las propias rutinas integradas en los núcleos de computación. Al igual que el código comercial Pspice, NgSpice estructura su proceso de simulación en los subprogramas de entrada de datos, cálculo numérico y salida de datos, todos interaccionando entre sí.

En primer lugar se leen los datos a través del archivo de texto de entrada, se estructuran y se chequea el circuito para comprobar las condiciones de continuidad en corriente continua y los posibles fallos en los valores de los parámetros. Una vez realizada esta tarea se procede al cálculo computacional y se construyen las estructuras adicionales y de organización de datos requeridas por el análisis especificado por el usuario en el fichero de entrada. Finalmente, el programa de salida genera y organiza, en la memoria central o en discos, los resultados solicitados por el usuario en forma tabulada. Las representaciones gráficas han de construirse con ayuda de otros programas como Matlab® con los datos tabulados de NgSpice. El análisis o computación consume en general la mayor parte del tiempo en modelos propios de problemas de circuitos eléctricos, sin embargo cuando el mallado es muy fino, el tratamiento de datos puede consumir la mayor parte del tiempo de ejecución del modelo. En suma, el conjunto de tareas que componen el proceso de simulación puede ser agrupado en: i) formulación de las ecuaciones, ii) solución de las ecuaciones lineales, iii) solución de ecuaciones no lineales, y iv) integración numérica.

Cuando el modelo se introduce al programa como archivo de texto, ha de estructurarse como un listado que contiene todos los componentes eléctricos del circuito (resistencias, condensadores, fuentes y generadores constantes, generadores controlados por corriente o tensión, interruptores, etc.), que se introducen uno por uno indicando el nombre, valor, nudos de conexión y otros parámetros característicos si existen. La sintaxis de entrada no requiere especiales disposiciones ordenadas de datos, su estilo puede catalogarse más bien como libre y dispone de una razonable fuente de datos que se adjudican por omisión a los componentes cuando éstos no se especifican en detalle. También realiza un buen número de chequeos para asegurar que el circuito ha sido introducido correctamente y el resto de las sentencias de programa están bien escritas, advirtiendo al programador de posibles errores mediante

mensajes previos a la ejecución. En definitiva, un usuario principiante necesita especificar un número mínimo de parámetros y controles de simulación para extraer unos resultados de simulación aceptables.

2.5 EL PROGRAMA NGSPICE

NgSpice es un programa de simulación de circuitos para el análisis no lineal y lineal con licencia 'Berkeley Software Distribution (BSD)' (software libre). Los circuitos pueden contener condensadores, resistencias, inductores, inductores mutuos y fuentes de tensiones dependientes o independientes, los cinco dispositivos semiconductores más comunes, etc.

Incluye una versión actualizada de la última versión (Spice3f5) del simulador de código abierto SPICE3 creado por el Departamento de la Universidad de California en Berkeley (<http://bwrcs.eecs.berkeley.edu/Classes/IcBook/SPICE/>) que incluye todas sus características y arregla sus errores. Además, existe una comunidad que mejora y corrige errores del software NgSpice lo que le permite estar siempre actualizado, proporcionándole características adicionales y una mayor robustez. El software está compuesto por tres paquetes de software libre: Spice3f5, Xspice y Cider1b1:

- SPICE3 es el origen de todos los simuladores de circuitos electrónicos y sus sucesores son ampliamente utilizados en la comunidad electrónica.
- Xspice es una extensión de SPICE3 que proporciona modelos adicionales de código en lenguaje C para apoyar el modelado del comportamiento analógico y cosimulación de componentes digitales a través de un algoritmo impulsado de suceso rápido.
- Cider añade un simulador de dispositivo numérico a NgSpice. Su acoplamiento al simulador proporciona una mayor precisión a la simulación, a expensas de un mayor tiempo de simulación.

Por otro lado, está implementado con tres clases de análisis:

- El análisis no lineal CC
- El análisis no lineal transitorio
- Análisis lineal de CA

En su versión para Windows ofrece una sencilla interfaz gráfica de usuario permitiéndole optimizar recursos y gracias a su gran capacidad de cálculo, permite resolver cualquier ecuación transformada en circuito eléctrico utilizando código Spice.

2.6 LA PROGRAMACIÓN CON MATLAB®

Matlab® es un lenguaje de alto nivel y un entorno interactivo para el cálculo numérico, visualización y programación, siendo utilizado por millones de ingenieros y científicos en todo el mundo.

En nuestro caso, utilizamos la versatilidad que presenta para la importación y exportación de datos, así como la posibilidad de interacción con otras aplicaciones, como NgSpice. Además, la capacidad de representación de gráficos y sus funciones de visualización facilitan la comprensión de las soluciones.

El módulo de programación de nuevos softwares presenta una gran capacidad en la edición de interfaces gráficas, permitiendo incluir botones, desplegables, tablas, entre otros, facilitando así la programación del software Concrelife®.

De esta forma se ha programado el software Concrelife®, que será presentado en el capítulo 4, que combina la gran potencia de cálculo de NgSpice así como la capacidad de representación gráfica de Matlab®.

Capítulo 3

MODELOS EN RED

La solución de los problemas mencionados en el punto anterior, objeto de esta memoria, implica resolver las ecuaciones desarrolladas considerando, además, las condiciones de contorno e iniciales propias de cada caso. A continuación, deduciremos el modelo en red correspondiente a las ecuaciones de gobierno de una celda elemental. A partir de las ecuaciones de gobierno, ecuaciones [2.124](#) a [2.154](#), el modelo en red completo se forma con 23 redes básicas, de las cuales 22 están acopladas y una, la correspondiente a la concentración de cloruros totales queda desacoplada ya que es la suma de otras tres variables. La obtención de las derivadas temporales de las variables C_{ligado} , $C_{\text{precipitado}}$, ϕ_l y ρ_l genera ocho modelos auxiliares.

Los detalles de las reglas generales del método de simulación por redes (MSR), con aplicaciones a diferentes tipos de problemas, pueden encontrarse en [\[González-Fernández y Alhama 2001\]](#) y [\[Horno 1993\]](#). Sin embargo, para una mejor comprensión se describen a continuación las etapas para el diseño del modelo de red.

En primer lugar, se establece la siguiente equivalencia para cada variable dependiente (C_{ligado} , $C_{\text{precipitado}}$, ϕ_l y ρ_l) con el voltaje eléctrico de cada circuito correspondiente a esa variable. Los gradientes de estas variables se asocian a corrientes eléctricas de forma que, en cada ecuación, estas corrientes se balancean en un nodo común cuyo voltaje es la solución de la variable potencial correspondiente. Es decir, se establece la correspondencia:

Variable dependiente ($C_{ligado}, C_{precipitado}, \phi_l$ y ρ_l) $\equiv V$ (voltaje eléctrico en su circuito)

Gradiente de la variable dependiente ($\nabla C_{ligado}, \nabla C_{precipitado}, \nabla \phi_l$ y $\nabla \rho_l$) $\equiv I$ (corriente eléctrica en la rama asociada de su correspondiente circuito)

En segundo lugar y para facilitar el diseño de los modelos en red, reorganizamos y operamos con las ecuaciones [2.124](#), [2.128](#) y [2.129](#), expresándolas en una sola dirección espacial (1D). En la ecuación de difusión de cloruros dividimos todos los términos por ϕ_l y sumamos y separamos el último término en dos sumandos para que, su discretización espacial tenga la forma lineal correspondiente a la empírica de una resistencia óhmica (ley de Ohm) en el modelo en red.

En el caso de la ecuación de agua en los poros, se divide por la densidad del fluido, ρ_l , y el último término se divide en dos sumandos que implementan sendas resistencias en el circuito. Finalmente, la ecuación de transporte de calor no necesita ninguna operación adicional.

Ecuación de difusión de cloruros:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{Cl}}{\partial t} + \frac{C_{Cl}}{\phi_l} \frac{\partial \phi_l}{\partial t} + \frac{1}{\phi_l} \frac{\partial C_{ligado}}{\partial t} + \frac{1}{\phi_l} \frac{\partial C_{precipitado}}{\partial t} - \frac{dD(T)}{dx} \frac{dC_{Cl}}{dx} - 2 \frac{D(T)}{\phi_l} \frac{d\phi_l}{dx} \frac{dC_{Cl}}{dx} - D(T) \frac{C_{Cl}}{\phi_l} \frac{d^2 \phi_l}{dx^2} - \\ - \frac{C_{Cl}}{\phi_l} \frac{dD(T)}{dx} \frac{d\phi_l}{dx} + \frac{1}{\phi_l} \frac{df(\phi_l)}{dx} + \frac{1}{\phi_l} \frac{df(T)}{dx} + \frac{1}{\phi_l} \frac{df(\phi)}{dx} - (D(T) - 1) \frac{d^2 C_{Cl}}{dx^2} - \frac{d^2 C_{Cl}}{dx^2} = 0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde las funciones auxiliares vienen dadas por:

$$f(\phi_l) = \frac{k_l C_{Cl}}{v_l} \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \frac{d\phi_l}{dx} + D(T) C_{Cl} \frac{d\phi_l}{dx}$$

$$f(T) = \frac{k_l C_{Cl}}{v_l} \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \frac{dT}{dx}$$

$$f(\phi) = \frac{k_l C_{Cl}}{v_l} \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \frac{d\phi}{dx}$$

Ecuación del flujo de agua en los poros:

$$\frac{\phi_l}{\rho_l} \frac{\partial(\rho_l)}{\partial t} + \frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} + \frac{1}{\rho_l} \frac{dg(\phi_l)}{dx} \frac{d\phi_l}{dx} + \frac{1}{\rho_l} \frac{dg(T)}{dx} + \frac{1}{\rho_l} \frac{dg(\phi)}{dx} + \left(\frac{k_l}{v_l} \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} + 1 \right) \frac{d^2 \phi_l}{dx^2} - \frac{d^2 \phi_l}{dx^2} = 0 \quad (3.2)$$

donde las funciones auxiliares vienen dadas por:

$$g(\phi_l) = \frac{\rho_l k_l}{v_l} \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l}$$

$$g(T) = \frac{\rho_l k_l}{v_l} \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \frac{dT}{dx}$$

$$g(\phi) = \frac{\rho_l k_l \partial p_c^{ma}}{v_l} \frac{d\phi}{\partial \phi dx}$$

Ecuación de transporte de calor:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_T \frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \quad (3.3)$$

El resto de expresiones para determinar las demás variables no necesitan ninguna operación adicional para su implementación en el modelo en red de la celda elemental.

A continuación, las expresiones que incluyen ecuaciones diferenciales se discretizan espacialmente dividiendo el espacio en n elementos de volumen según la [figura 3.1](#). Así, las ecuaciones anteriores se pueden expresar en diferencias finitas.

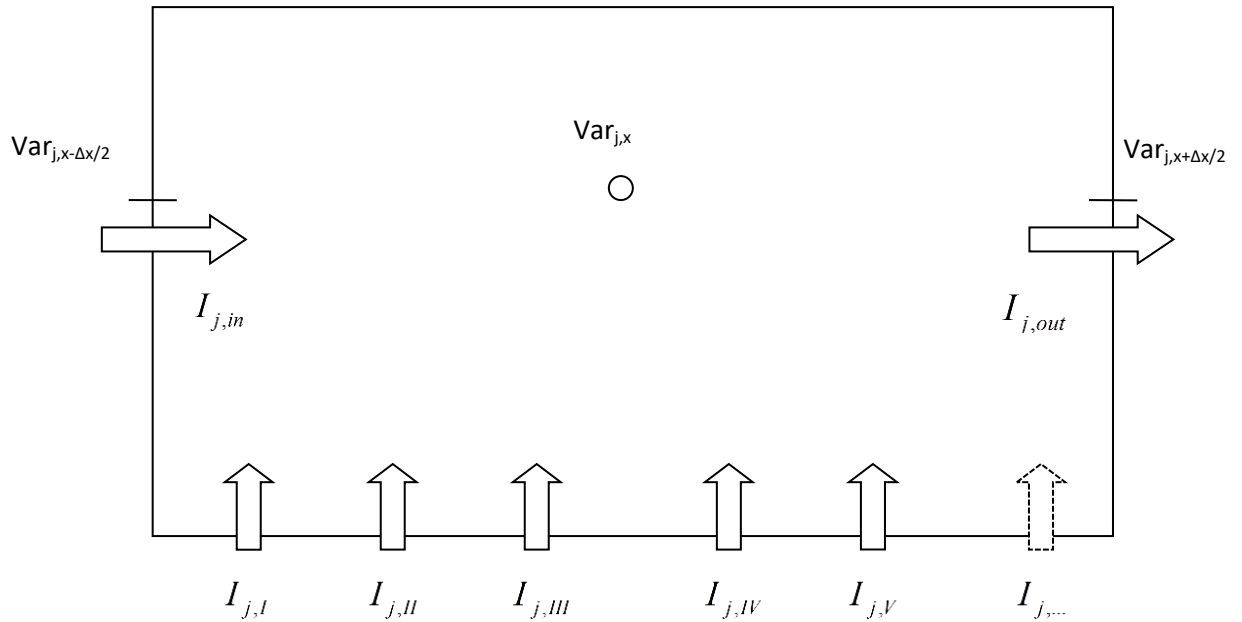


Figura 3. 1. Nomenclatura de los elementos de volumen

Ecuación de difusión de cloruros:

$$\begin{aligned} & \underbrace{\frac{d(C_{Cl})_i}{dt}}_{J_{Cl,1}} + \underbrace{\frac{(C_{Cl})_i}{(\phi_l)_i} \frac{d(\phi_l)_i}{dt}}_{J_{Cl,2}} + \underbrace{\frac{1}{(\phi_l)_i} \frac{d(C_{ligado})_i}{dt}}_{J_{Cl,3}} + \underbrace{\frac{1}{(\phi_l)_i} \frac{d(C_{precipitado})_i}{dt}}_{J_{Cl,4}} \\ & - \underbrace{\frac{(D(T))_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (D(T))_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x} \frac{(C_{Cl})_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (C_{Cl})_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x}}_{J_{Cl,5}} \\ & - 2 \underbrace{\frac{(D(T))_i (\phi_l)_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (\phi_l)_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{(\phi_l)_i \Delta x} \frac{(C_{Cl})_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (C_{Cl})_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x}}_{J_{Cl,6}} - \underbrace{\frac{(C_{Cl})_i (D(T))_i (\phi_l)_{i+\frac{\Delta x}{2}} + (\phi_l)_{i-\frac{\Delta x}{2}} - 2(\phi_l)_i}{(\phi_l)_i \Delta x^2/2}}_{J_{Cl,7}} \\ & - \underbrace{\frac{(C_{Cl})_i (D(T))_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (D(T))_{i-\frac{\Delta x}{2}} (\phi_l)_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (\phi_l)_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{(\phi_l)_i \Delta x}}_{J_{Cl,8}} + \underbrace{\frac{1}{(\phi_l)_i} \frac{(f(\phi_l))_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (f(\phi_l))_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x}}_{J_{Cl,9}} + \underbrace{\frac{1}{(\phi_l)_i} \frac{(f(T))_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (f(T))_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x}}_{J_{Cl,10}} \\ & + \end{aligned}$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{(\phi_l)_i} \frac{(f(\phi))_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (f(\phi))_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x}}_{J_{Cl,11}} - \underbrace{\left((D(T))_i - 1 \right) \frac{(C_{Cl})_{i+\frac{\Delta x}{2}} + (C_{Cl})_{i-\frac{\Delta x}{2}} - 2(C_{Cl})_i}{\Delta x^2/2}}_{J_{Cl,12}} - \underbrace{\frac{(C_{Cl})_i - (C_{Cl})_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x^2/2}}_{J_{Cl,in}} - \underbrace{\frac{(C_{Cl})_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (C_{Cl})_i}{\Delta x^2/2}}_{J_{Cl,out}} = 0 \quad (3.4)$$

Ecuación del flujo de agua en los poros:

$$\begin{aligned} & \underbrace{\frac{d(\phi_l)_i}{dt}}_{J_{\phi_l,1}} + \underbrace{\frac{(\phi_l)_i}{(\rho_l)_i} \frac{\partial(\rho_l)_i}{\partial t}}_{J_{\phi_l,2}} + \underbrace{\frac{1}{(\rho_l)_i} \frac{(g(\phi_l))_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (g(\phi_l))_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x}}_{J_{\phi_l,3}} \frac{(\phi_l)_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (\phi_l)_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x} + \underbrace{\frac{1}{(\rho_l)_i} \frac{(g(T))_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (g(T))_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x}}_{J_{\phi_l,4}} + \\ & + \underbrace{\frac{1}{(\rho_l)_i} \frac{(g(\phi))_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (g(\phi))_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x}}_{J_{\phi_l,5}} + \underbrace{\left(\frac{(k_l)_i}{(v_l)_i} \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} + 1 \right) \frac{(\phi_l)_{i+\frac{\Delta x}{2}} + (\phi_l)_{i-\frac{\Delta x}{2}} - 2(\phi_l)_i}{\Delta x^2/2}}_{J_{\phi_l,6}} - \underbrace{\frac{(\phi_l)_i - (\phi_l)_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\Delta x^2/2}}_{J_{\phi_l,in}} - \underbrace{\frac{(\phi_l)_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (\phi_l)_i}{\Delta x^2/2}}_{J_{\phi_l,out}} = 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Ecuación de transporte de calor:

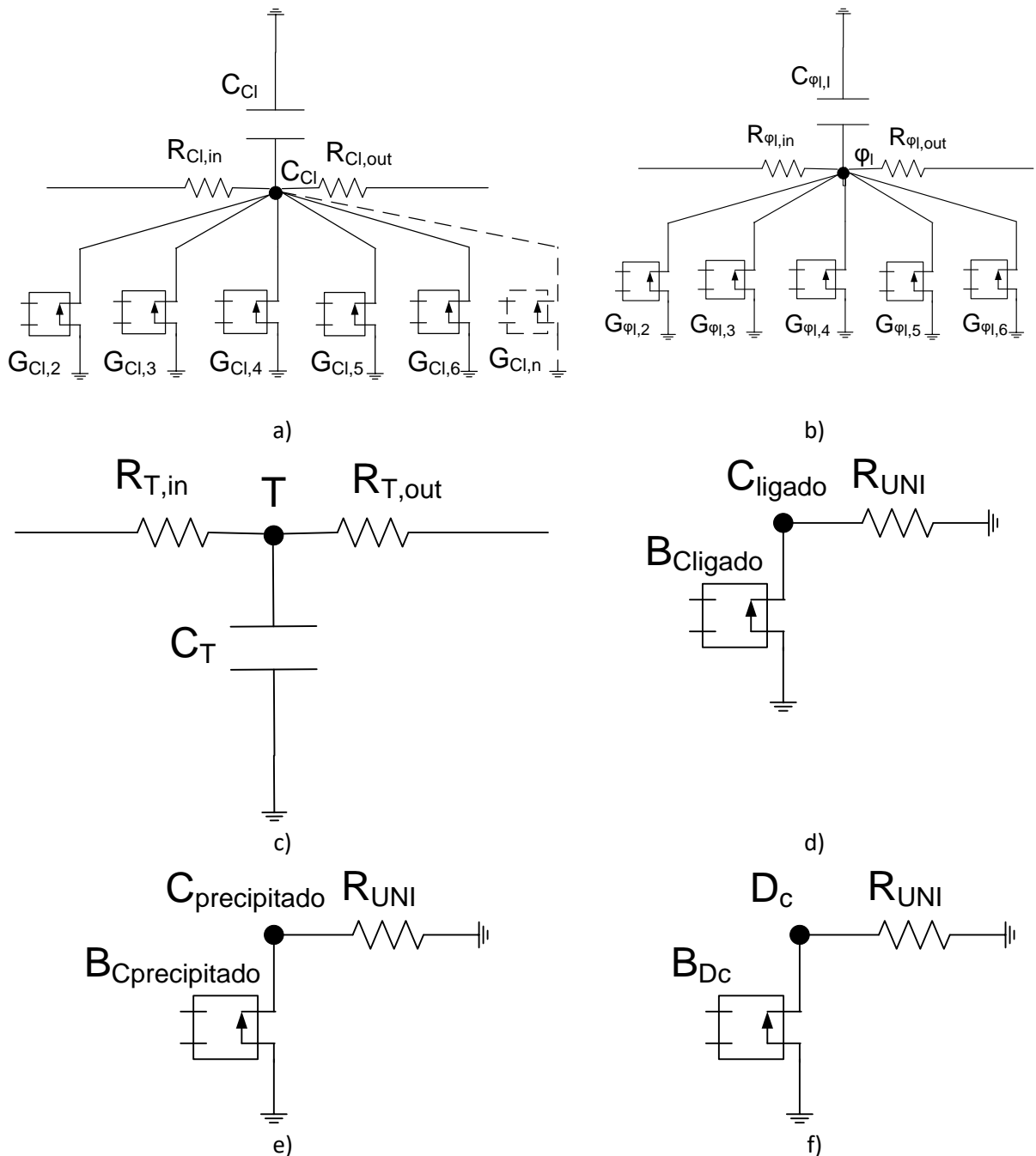
$$\frac{\partial T_i}{\partial t} - \underbrace{\frac{(T)_i - (T)_{i-\frac{\Delta x}{2}}}{\frac{\Delta x^2}{2\alpha_T}}}_{J_{T,in}} - \underbrace{\frac{(T)_{i+\frac{\Delta x}{2}} - (T)_i}{\frac{\Delta x^2}{2\alpha_T}}}_{J_{T,out}} = 0 \quad (3.6)$$

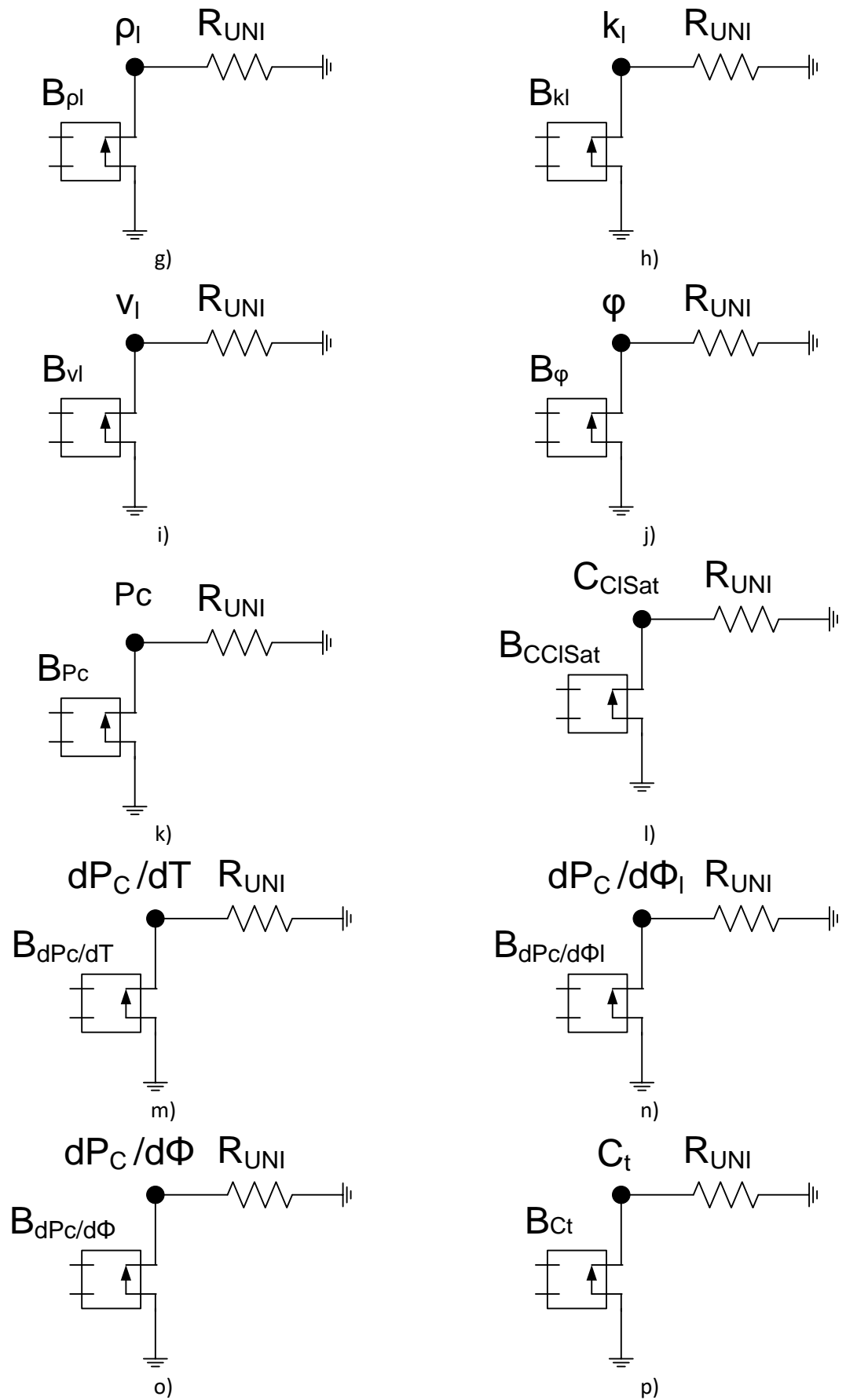
El resto de variables no necesitan de ninguna discretización espacial puesto que no dependen de la posición sino del valor del resto de variables en esa celda u en otras celdas diferentes.

En tercer lugar, se procede al diseño del modelo en red. La [figura 3.2](#) representa una celda interior del dominio, para cada una de las variables.

En el circuito a), los términos $J_{Cl,2}$ a $J_{Cl,12}$ de la ecuación [3.4](#) equivalen a corrientes eléctricas que se equilibran con la corriente de los restantes términos de la ecuación en el nodo central de la celda. Esto supone, como hemos mencionado al principio, la equivalencia entre corrientes y flujos en cualquier celda o componente de ésta. El primer término de la ecuación [3.4](#), $J_{Cl,1}$ se implementa como un condensador, y los dos últimos términos lineales, $J_{Cl,in}$ e $J_{Cl,out}$, se implementan como simples resistencias, $R_{Cl,in}$ y $R_{Cl,out}$, respectivamente, ya que la ecuación constitutiva de este componente eléctrico es $i_R = V_R/R$. El valor de la resistencia es $R_{Cl,in} = R_{Cl,out} = (\Delta x)^2/2$. Finalmente, las derivadas temporales de los términos segundo a cuarto de la ecuación [3.4](#) se implementan como los voltajes en el nodo central de un circuito auxiliar, [figura 3.3](#). Esta derivada temporal se resuelve mediante la utilización de dos circuitos auxiliares que permiten la integración temporal de la variable. Análogamente, los términos $J_{\phi_l,2}$ a $J_{\phi_l,6}$ de la ecuación [3.5](#) equivalen a corrientes eléctricas que se equilibran en el nodo central del circuito de la variable ϕ . Por otro lado, el primer término de la ecuación, $J_{\phi_l,1}$ se implementa como un condensador, y los dos últimos, $J_{\phi_l,in}$ e $J_{\phi_l,out}$, como resistencias de valor $R_{\phi_l,in} = R_{\phi_l,out} = (\Delta x)^2/2$.

Igual que en el caso anterior, la derivada temporal del segundo término se implementa como un voltaje en el nodo central de un circuito auxiliar. Para la ecuación 3.6 de la temperatura, el modelo en red es sencillo, ya que el primer término ($J_{T,1}$) se implementa como un condensador y los dos últimos términos lineales ($J_{T,in}$ y $J_{T,out}$) con resistencias de valor $R_{\phi_l,in} = R_{\phi_l,out} = (\Delta x)^2 / (2\alpha_T)$. Finalmente, el resto de variables ($D_c, \rho_l, K_l, v_l, \varphi, \phi_l, p_c, C_{cl,sat}, C_t, C_l$) incluidas las funciones auxiliares desarrolladas en la ecuaciones 3.4 y 3.5 se implementan como una fuente de corriente controlada por voltaje con una resistencia de valor unidad entre sus extremos, figura 3.2d a w.





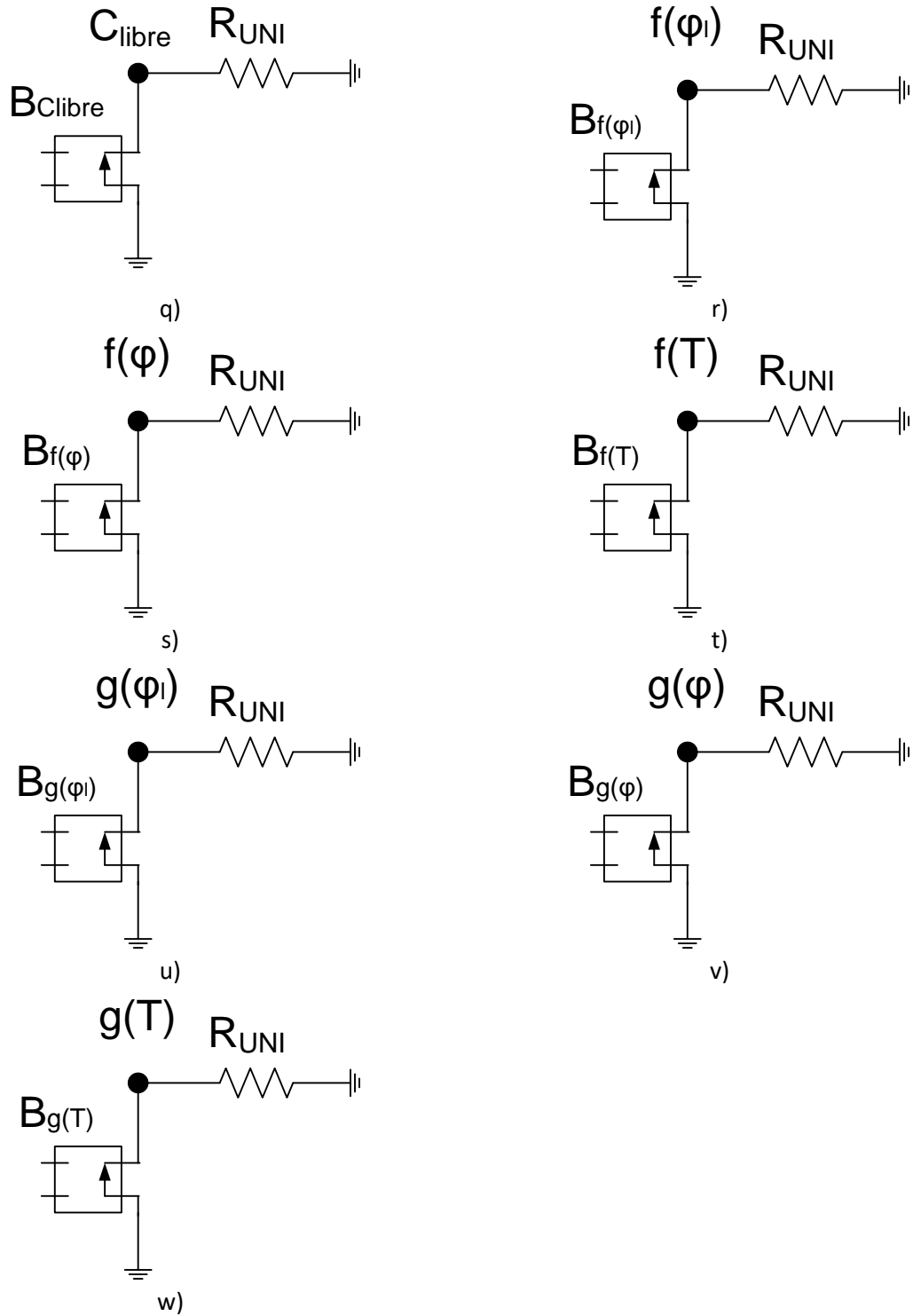


Figura 3.2 Modelo en red de un elemento de volumen: (a) concentración de cloruros libres (kg/m^3 solución), (b) fracción de volumen de la fase líquida, (c) temperatura, (d) concentración de cloruros ligados (kg/m^3 hormigón), (e) concentración de cloruros precipitados (kg/m^3 hormigón), (f) coeficiente de difusión, (g) densidad del agua, (h) coeficiente intrínseco de permeabilidad del agua, (i) Viscosidad dinámica de la disolución, (j) porosidad, (k) Presión capilar, (l) concentración de saturación de cloruros libres (kg/m^3 solución), (m) derivada de la presión capilar respecto de la temperatura, (n) derivada de la presión capilar respecto de la fracción de volumen de la fase líquida, (o) derivada de la presión capilar respecto de la porosidad, (p) concentración de cloruros totales (kg/m^3 hormigón), (q) concentración de cloruros libres (kg/m^3 hormigón), (r) función auxiliar de la presión capilar y la fracción de volumen de la ecuación 3.4, (s) función auxiliar de la presión capilar y la porosidad de la ecuación 3.4, (t) función auxiliar de la presión capilar y la temperatura de la ecuación 3.4, (u) función auxiliar de la presión capilar y la fracción de volumen de la ecuación 3.5, (v) función auxiliar de la presión capilar y la porosidad de la ecuación 3.5 y (w) función auxiliar de la presión capilar y la temperatura de la ecuación 3.5

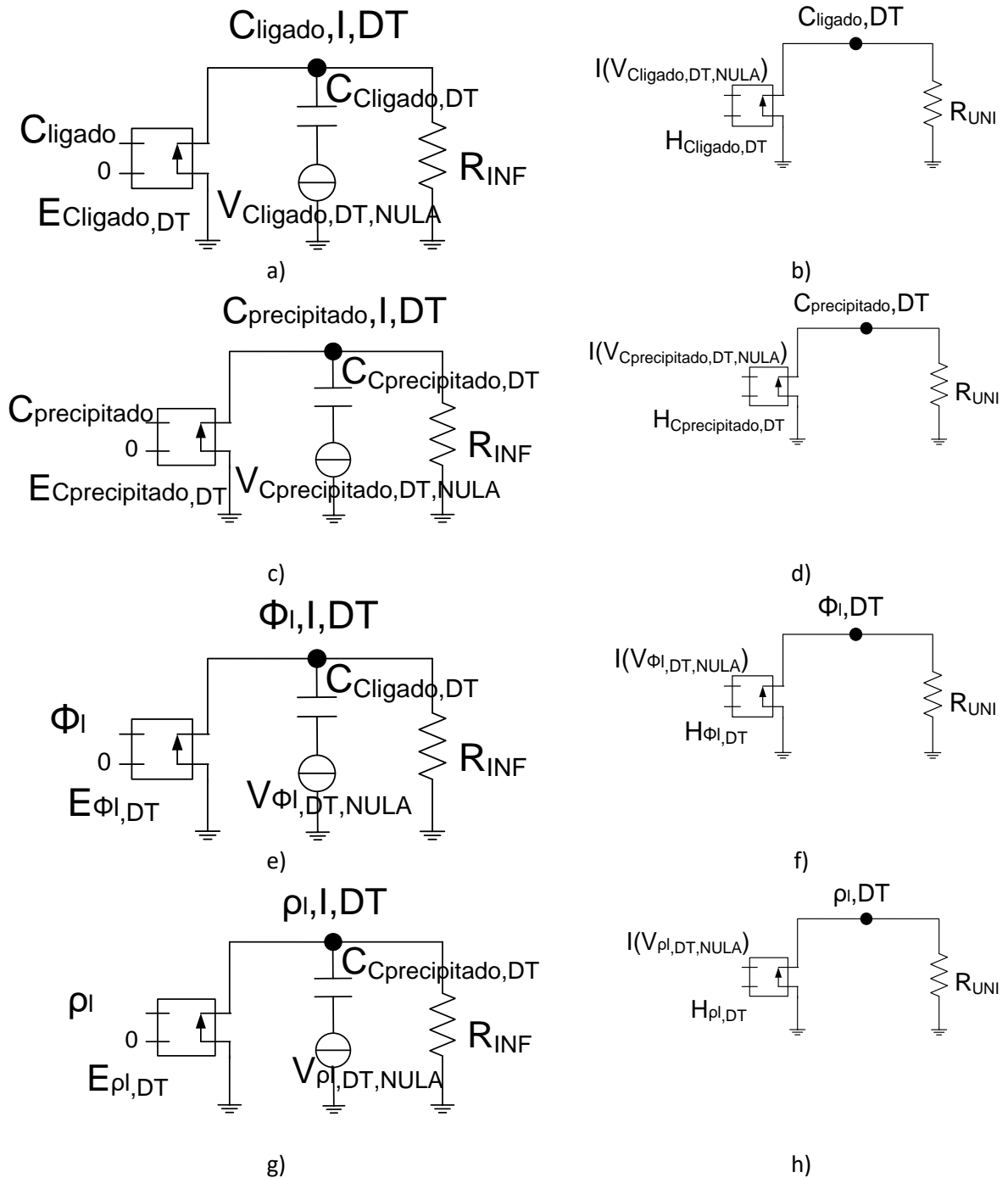


Figura 3.3 Modelo en red de los circuitos auxiliares

Una vez realizado el acoplamiento entre los circuitos de las celdas para reproducir el modelo completo del dominio físico del problema, se implementan las condiciones de contorno mediante simples baterías (para las condiciones de primera clase o Dirichlet) y resistencias de un valor muy alto para las condiciones de segunda clase (Neuman) homogéneas. Finalmente, las condiciones iniciales se implementan asignando a los condensadores (mediante programación) una tensión eléctrica inicial.

CAPÍTULO 4

El software CONCRELIFE

4.1. INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista de las construcciones, la durabilidad es la capacidad de satisfacer adecuadamente y de forma segura las necesidades de los usuarios durante largo tiempo precisando un mínimo de mantenimiento y vigilancia. Esta definición liga el concepto de durabilidad a los de calidad y seguridad en la satisfacción de las necesidades, aspectos muy importantes cuando hablamos de edificios o de infraestructuras. Así mismo hace mención a la necesidad de mantenimiento.

La durabilidad del hormigón armado es el resultado natural de la doble acción protectora que éste ejerce sobre el acero: por una parte, el recubrimiento supone una barrera física, por otra, la elevada alcalinidad del hormigón desarrolla sobre el acero una capa protectora pasivante que lo mantiene inalterado por tiempo indefinido.

El hormigón es un material poroso, pese a su apariencia de material denso y pétreo. Para asegurar una microestructura lo más compacta posible, evitando que resulte muy permeable a líquidos y gases, se deben cumplir algunos requisitos de dosificación (contenido mínimo de cemento y máxima relación agua-cemento) y se deben cuidar la puesta en obra y el curado, para garantizar que la estructura mantenga las prestaciones básicas de servicio (funcionalidad, estética y seguridad) durante la vida útil estimada del proyecto.

La causa más importante del deterioro de las estructuras de hormigón es la corrosión de sus armaduras. En la atmósfera, el fenómeno se caracteriza por la aparición de manchas de óxido, fisuras y el descascarillamiento o pérdida de placas superficiales de recubrimiento de hormigón.

La [EHE-08] establece un Estado Límite de Durabilidad (ELD), y lo define como “el producido por acciones físicas y químicas, diferentes a las cargas y otras acciones del análisis estructural que pueden degradar el hormigón o las armaduras”. Este estado límite supone la necesidad de establecer formas de verificar que el tiempo necesario para que los agentes agresivos produzcan un ataque o degradación significativo es mayor o igual al periodo de vida estimado en el diseño de la estructura.

En el caso de corrosión del acero en estructuras de hormigón armado el modelo de vida útil de Tuutti establece el estado límite de durabilidad en un porcentaje de reducción de la sección del acero. En la [EHE-08] se establecen unos modelos básicos para la determinación de la vida útil cuando el hormigón esta en presencia de cloruros, o en presencia de CO₂ (carbonatación).

Este Estado Límite de Durabilidad, se puede aplicar tanto cuando el proyectista o la propiedad estime conveniente el cálculo de la vida útil de la estructura, o en el caso de estructuras ya existentes, nos puede servir para estimar la vida útil restante. Los modelos aplicados por la [EHE-08] para el caso de cloruros son bastante básicos y no son todo lo exactos que cabría esperar, por lo que su estimación mediante esta normativa podría resultar poco fiable.

Para solucionar este inconveniente, se ha desarrollado el software Concrelife® [Hidalgo y col. 2019], que permite determinar con precisión aceptable la vida útil de estructuras de hormigón expuestas a ambientes marinos a través de la determinación de la concentración de cloruros. Esta estimación es aplicable tanto a estructuras nuevas como a estructuras ya en funcionamiento.

El software Concrelife®, que contiene el archivo ejecutable ‘Concrelife.exe’, ha sido desarrollado en Matlab® y requiere la instalación de los siguientes componentes:

- i) MCR, ‘The Matlab Component Runtime MCR Library installer, The MathWorks, Inc, Matlab® R18, (2018). Incluido en el archivo “Concrelife_Library.exe”
- ii) NgSpice 64, un software libre de simulación de circuitos de propósito general para el análisis lineal y no lineal, con licencia BSD. Concrelife® ha sido testado para las versiones de la 26 a la 30. Puede descargarse desde la Web <http://ngspice.sourceforge.net/> e instalar la carpeta ‘Spice64’ en C:\.

Además, para un funcionamiento correcto se aconseja utilizar una resolución de pantalla de 1366x768 o superior.

Concrelife® está compuesto por dos módulos de simulación bien diferenciados, uno para estructuras sumergidas en agua (modelo saturado) y otro para estructuras aéreas (modelo no saturado).

4.2. OPCIONES GENERALES

La pantalla inicial de Concrelife®, cuyo anagrama se presenta en la [figura 4.1](#), muestra la selección del problema a resolver, [figura 4.2](#). Al seleccionar una opción, se accede al módulo de cálculo correspondiente, [figuras 4.3 y 4.4](#). Ambos presentan la misma barra de menús.



Figura 4. 1 Anagrama de Concrelife®

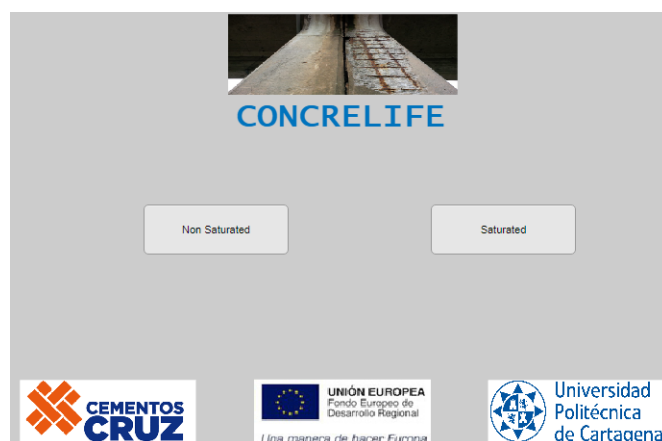


Figura 4.2 Pantalla de inicio

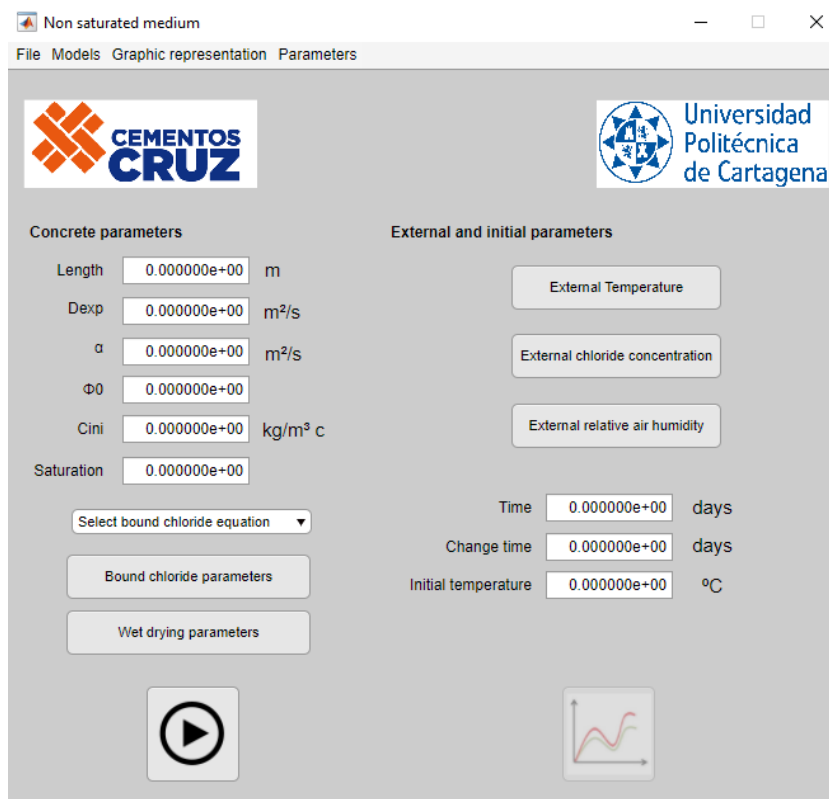


Figura 4.3 Modelo de cálculo

Al pulsar 'File' en la barra de menús, se presenta un desplegable con las siguientes opciones clásicas, [figura 4.4](#):

- i) 'New'. Prepara al software para una simulación nueva
- ii) 'Save'. Guarda el problema planteado
- iii) 'Load'. Carga los datos de un problema guardado
- iv) 'Load Figure'. Carga una figura guardada en formatos jpg o bmp.
- v) 'Close'. Cierra el software

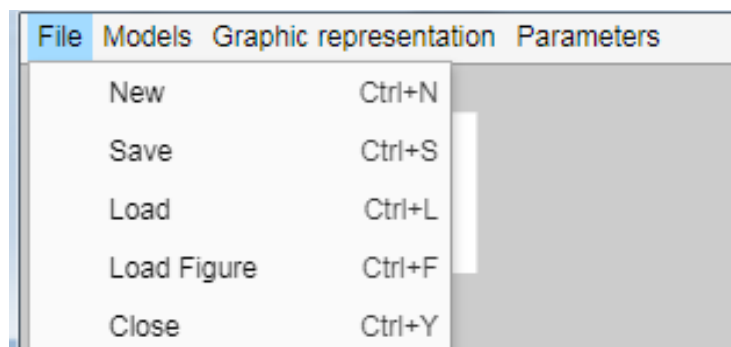


Figura 4.4 Funciones de gestión de archivos

Al pulsar 'Models' se presenta un desplegable con las opciones siguientes, [figura 4.5](#):

- i) selección del módulo de problema saturado 'Saturated',
- ii) selección del módulo de problema no saturado 'Unsaturated',

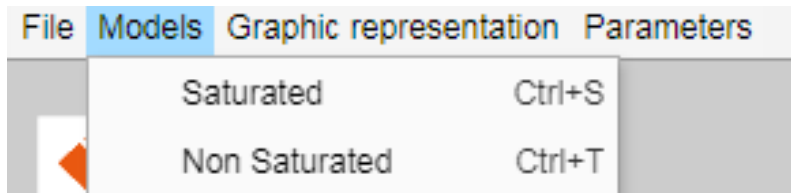


Figura 4.5 Funciones de modelo

En 'Graphic representation' se permite acceder a la pantalla de representación gráfica a través de la opción 'Graph', [figura 4.6](#).

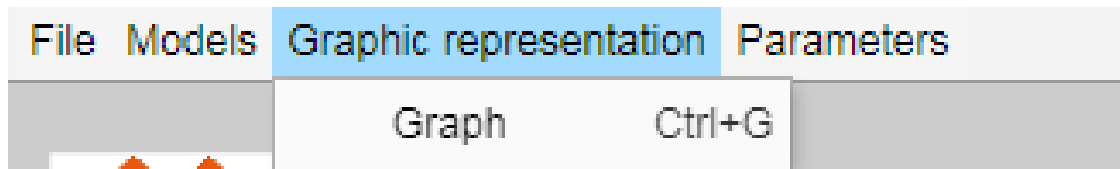


Figura 4.6 Representación gráfica

En 'Parameters' se presenta un desplegable con la opción clásica de parámetros de cálculo, 'Calculation parameters'.

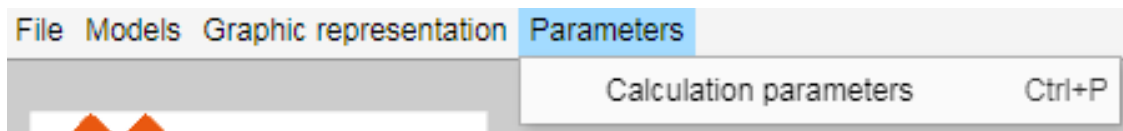


Figura 4.7 Funciones de parámetros de cálculo

Al pulsar 'Parameters→Calculation parameters' se genera una ventana que permite acceder a una serie de parámetros de simulación: el Reltol, el número de elementos de volumen para los

problemas seleccionados, el intervalo de tiempo y el número de simulaciones, [figura 4.8](#). Cada uno de estos parámetros afecta a la precisión del cálculo.

- ‘Reltol’ (relative tolerance), referida a parámetros internos del programa NgSpice, establece un compromiso entre la precisión de los resultados y el tiempo de computación, aconsejándose mantener un valor de $1 \cdot 10^{-6}$
- ‘Number of division’, referida al número de divisiones en el que se fracciona la longitud del elemento de estudio (es el número de celdas). Cuanto mayor es el valor mejor es la precisión, aconsejándose un valor entre 80 y 100.
- ‘Time interval’, referida a los valores temporales para los cuales NgSpice guardará en la memoria interna los valores que toman las variables en esos tiempos.
- ‘Number of simulation’, referida al número de divisiones en el que se dividirá el tiempo final introducido para la simulación. Se aconseja introducir el mismo valor que el tiempo final de la simulación en días, ya que así el software guardará los valores de todas las variables para cada día simulado.

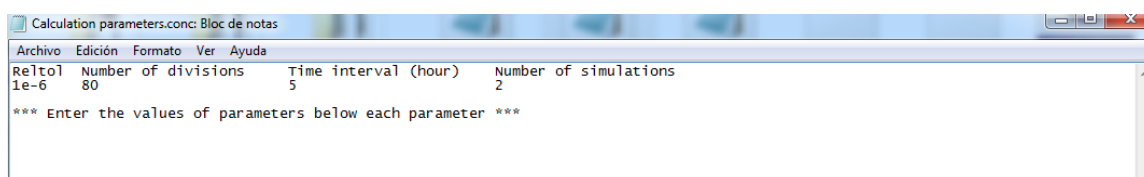


Figura 4.8 Ventana de parámetros de cálculo

4.3. MÓDULOS DE CÁLCULO

El módulo está diferenciado en dos bloques de entrada de parámetros, ‘Concrete parameters’ y ‘External and initial parameters’. En ambos módulos existen unos parámetros que son compartidos, el ‘Bound Chloride parameters’, el ‘External chloride concentration’ y el ‘External temperature’, y dos que no son compartidos, el ‘Wet drying parameters’ y el ‘External relative air humidity’. Estos serán especificados en el apartado de parámetros externos.

4.3.1. Módulo de cálculo

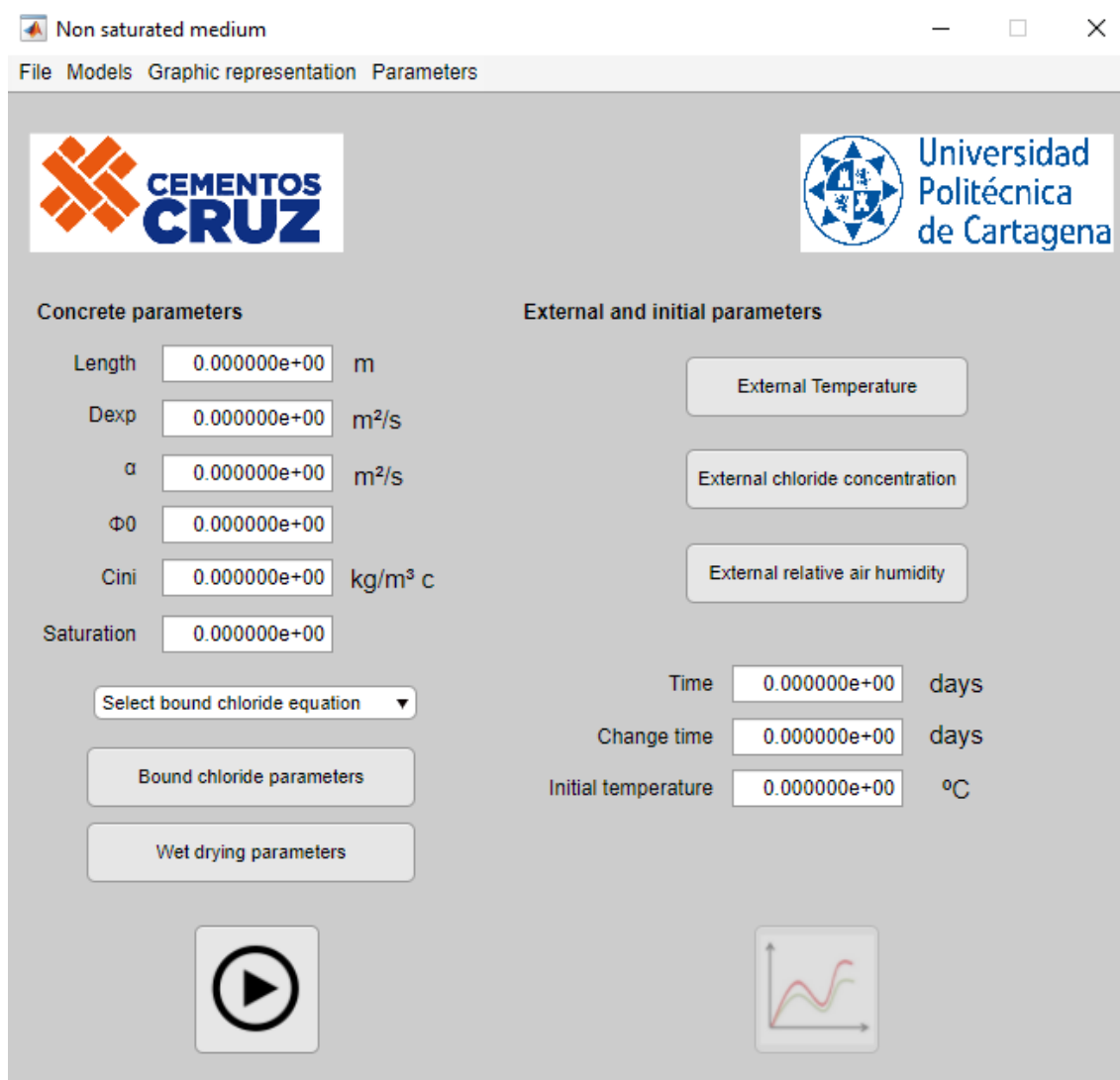


Figura 4.9 Ventana del modelo

En el bloque de 'Concrete parameters' se introducen los siguientes parámetros:

- 'Lenght', referida a la longitud del hormigón. Puede no coincidir con la posición de la estructura metálica,
- 'Dexp', referida al coeficiente de difusión del cloruro libre en el hormigón a la temperatura de referencia de 20°C,
- ' α ', es la difusividad térmica en el interior del material. Si se desconoce se recomienda utilizar un valor estándar de $7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$,
- ' $\Phi 0$ ', referida a la porosidad media inicial del hormigón,

- 'Cini', es la concentración inicial de cloruros libres en el hormigón expresada en kg/m^3 de hormigón,
- 'Saturation', indica el grado de saturación de agua en los poros. El valor unidad indica que están saturados,
- 'Select bound chloride equation' permite seleccionar el mejor ajuste para el cálculo de la concentración de cloruros ligados, pudiendo elegir entre 'Linear Langmuir', 'Langmuir', 'Freundlich' y 'Langmuir-Freundlich'.

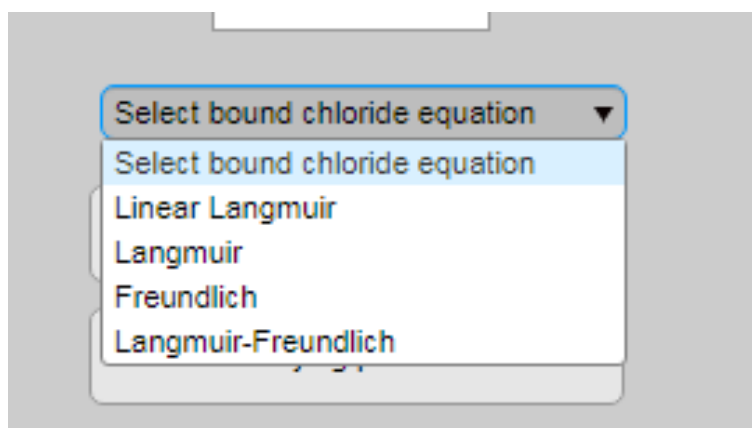




Figura 4.10 Desplegable para la selección del ajuste de cloruros ligados

En el bloque de 'External and initial parameters' se introducen los siguientes parámetros:

- 'Time', referido al tiempo final de simulación,
- 'Change time', referido al tiempo en el que se producirá el cambio de las condiciones de frontera o externas,
- 'Initial temperature', es la temperatura inicial del hormigón.

En la introducción de los datos numéricos, cuando se desee utilizar la notación científica, debe utilizarse la letra 'e', es decir, si se quiere tomar el valor $3.7 \cdot 10^{-7}$ se introducirá como 3.7e-7.

El botón  inicia el proceso de cálculo y el botón  accede a la pantalla de representación gráfica.

Una vez iniciado el proceso de simulación, aparece el software NgSpice, [figura 4.11](#), que realiza el cálculo del problema planteado, y una pantalla en la que se indica el número de simulaciones que se llevan realizadas actualmente, [figura 4.12](#).

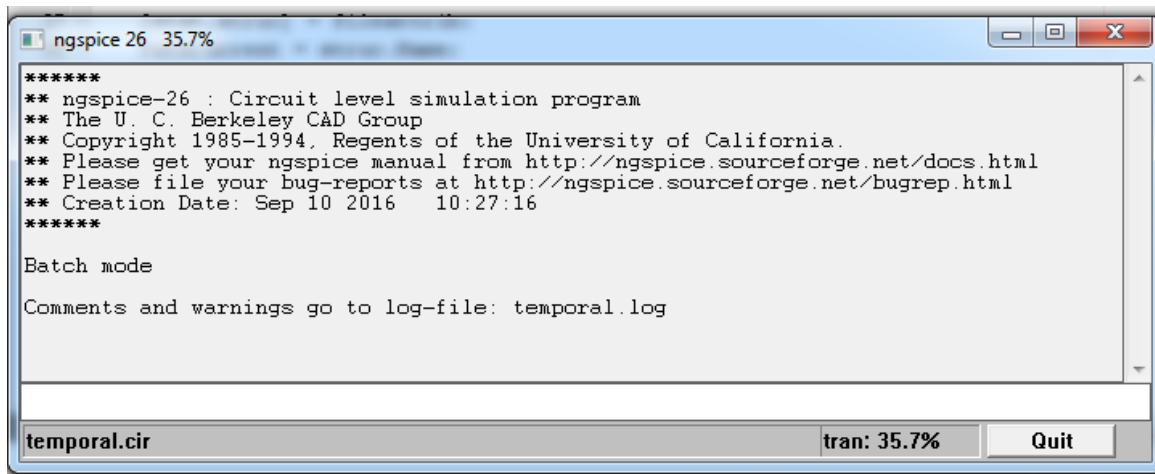


Figura 4.11 Ventana de cálculo de NgSpice

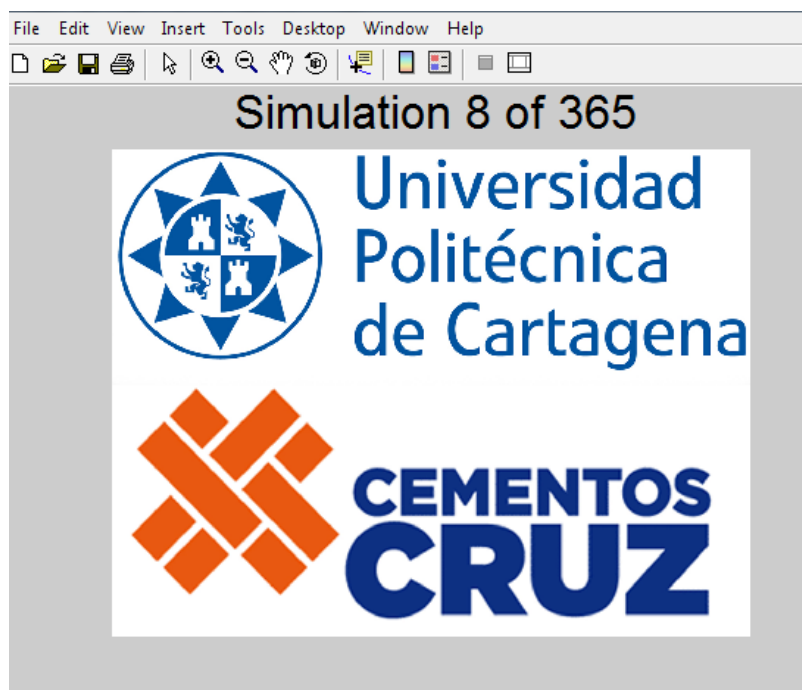


Figura 4.12 Ventana que indica el número de simulaciones

La combinación de distintos parámetros permite la simulación de problemas especiales como son:

- Problema saturado: Si se introduce un valor unidad de saturación, y además la humedad relativa es del 100%, el programa simula el caso saturado. Para una mayor velocidad de computación se recomienda utilizar en este caso el modulo ‘Saturado’,
- Proceso de secado: Si se introduce un valor nulo de concentración externa de cloruros libres y la humedad relativa es inferior al 100%, entonces el problema que se simula es el secado del material. En el caso de que la concentración de cloruros no sea nula, y la humedad relativa es inferior a la saturación, se establecen balances entre la concentración de cloruros libres en el interior del material y la del exterior, así como entre la humedad relativa y la saturación a través del parámetro de la fracción de volumen de agua en el poro.

4.3.2. Parámetros externos

Los parámetros comunes a ambos módulos y no comunes, que se introducen en ventanas externas, son los siguientes:

‘Bound Chloride parameters’

Se establecen los parámetros de las expresiones del ajuste de cloruros combinados, [figura 4.13](#).

- | | |
|-----------------------------------|--|
| • Sin cloro ligado, | $C_{\text{ligado}} = 0$ |
| • Isotermas lineal de Langmuir | $C_{\text{ligado}} = C_{\text{Bo}} K C_{\text{libre}}$ |
| • Isotermas de Langmuir | $C_{\text{ligado}} = \frac{C_{\text{Bo}} K C_{\text{libre}}}{1+k C_{\text{libre}}}$ |
| • Isotermas de Freundlich | $C_{\text{ligado}} = C_{\text{Bo}} K C_{\text{libre}}^a$ |
| • Isotermas de Langmuir-Frendlich | $C_{\text{ligado}} = C_{\text{Bo}} \left[\frac{K C_{\text{libre}}^a}{1+K C_{\text{libre}}^a} \right]$ |

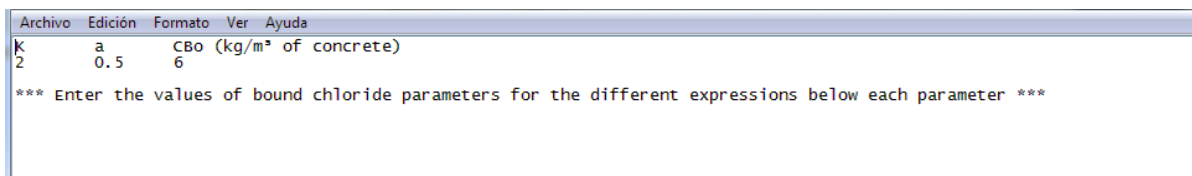


Figura 4.13 Ventana de parámetros para las isotermas de cloruros combinados

Si se desea simular concentración nula de cloruros ligados, seleccione ‘Linear Langmuir’ y establezca un valor nulo para CBo.

'External chloride concentration'

Se establecen los valores de la concentración de cloruros libres en el exterior, expresados en kg/m³ de solución, pudiendo seleccionar hasta 12 cambios de las condiciones externas. Si se desconoce el valor de la concentración de cloruros externos, introduzca el valor de la concentración del agua del mar, 19.455 kg/m³ de solución, [figura 4.14](#).

```

Archivo Edición Formato Ver Ayuda
*** List the external Free Chloride concentration (kg/m³ of solution) in the second column ***
1 19.455
2 19.455
3 19.455
4 19.455
5 19.455
6 19.455
7 19.455
8 19.455
9 19.455
10 19.455
11 19.455
12 19.455

```

Figura 4.14 Ventana de introducción de concentración de cloruros libres en el exterior

'External temperature'

Se establecen los valores de la temperatura en el exterior, expresados en °C, pudiendo seleccionar hasta 12 cambios de las condiciones externas (coincidentes con los cambios de concentración aludidos anteriormente), [figura 4.15](#).

```

*** List the external temperature (°C) in the second column ***
1 22
2 23
3 23
4 22
5 22
6 22
7 22
8 22
9 22
10 22
11 22
12 22

```

Figura 4.15 Ventana de introducción de temperaturas externas

'Wet drying parameters'

En esta ventana, se establecen los valores para el cálculo de la presión de capilaridad en los poros del material, que viene dada por la siguiente expresión:

$$p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T) = A_1(T)(\text{Saturación})^{e_1}$$

Por otro lado, el parámetro 'e' es el utilizado para el cálculo del coeficiente de difusión y la tortuosidad. Ambas variables, además de ser dependientes del valor de 'e', también lo son de la saturación y la temperatura.

Para ambos casos, el subíndice W hace referencia a un ciclo de mojado y el D a uno de secado, [figura 4.16](#). Se entiende que se está en un proceso de mojado, cuando la humedad relativa es superior a la saturación, y viceversa para el proceso de secado.

Archivo	Edición	Formato	Ver	Ayuda	
eW	eD	A1W (MPa)	A1D (MPa)	e1W	e1D
0.5158	0.2790	0.1	0.1	3	7
*** Enter the parameter values for the different expressions below each parameter ***					

Figura 4.16 Ventana de los parámetros para el cálculo de la presión de capilaridad en el poro y del coeficiente de difusión


'External relative air humidity'

Se establecen los valores de la humedad relativa del aire en el exterior, expresados en tanto por uno, y pudiendo seleccionar hasta 12 cambios de las condiciones externas, [figura 4.17](#).

*** List the external relative air humidity in the second column. Range between 0.001 and 1 ***	
1	0.9
2	0.8
3	1
4	0.3
5	0.6
6	0.7
7	0.9
8	0.5
9	0.4
10	0.65
11	0.3
12	0.2

Figura 4.17 Ventana de introducción de la humedad relativa externa

4.4. REPRESENTACIONES GRÁFICAS

Tanto en el módulo del problema saturado como en el no saturado, a través del botón  se accede a la pantalla de representación gráfica, [figura 4.18](#).

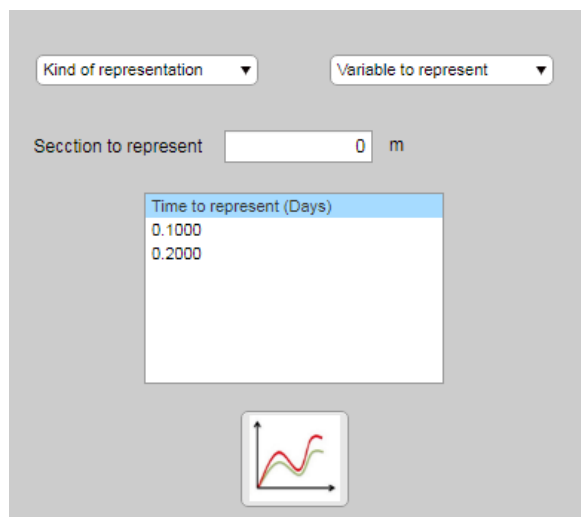


Figura 4.18 Ventana de representación gráfica

En el desplegable 'Variable to represent' nos permite seleccionar la variable a representar, [figura 4.19](#):

- Concentración de cloruros libres en kg/m^3 de solución ('Free Chloride concentration (Vol.)'),
- Concentración de cloruros libres en kg/m^3 de hormigón ('Free Chloride concentration'),
- Concentración de cloruros ligados en kg/m^3 de hormigón ('Bound Chloride concentration'),
- Concentración de cloruros precipitados en kg/m^3 de hormigón ('Precipitated Chloride concentration'),
- Porosidad del material ('Porosity'),
- Fracción de volumen de la fase líquida (agua) en el poro ('Volume fraction of the liquid phase'), y
- Grado de saturación ('Saturation degree').

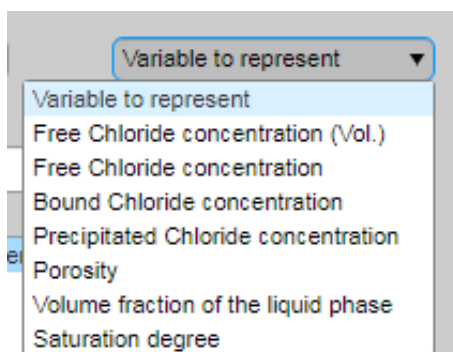


Figura 4.19 Selección de la variable a representar para el caso saturado

Por otro lado, el desplegable 'Kind of representation' nos permite seleccionar entre dos tipos distintos de representaciones, Espacial ('Spatial') y evolución temporal ('Evolution'), [figura 4.20](#).

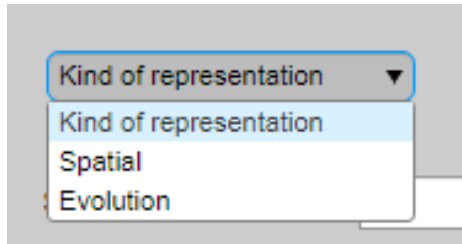


Figura 4.20 Selección del tipo de representación

'Spatial'

La selección de 'Spatial' nos permite representar la distribución espacial de una variable determinada para el tiempo seleccionado en 'Time to represent', [figura 4.21](#). La [figura 4.22](#) nos presenta un ejemplo de representación espacial.

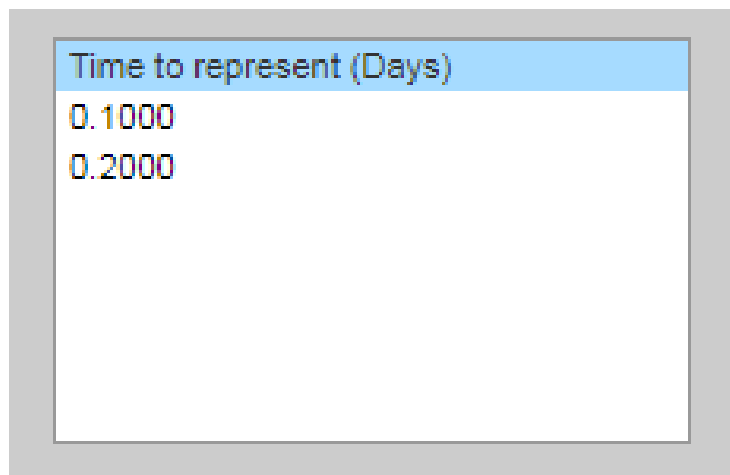


Figura 4.21 Selección del tiempo a representar

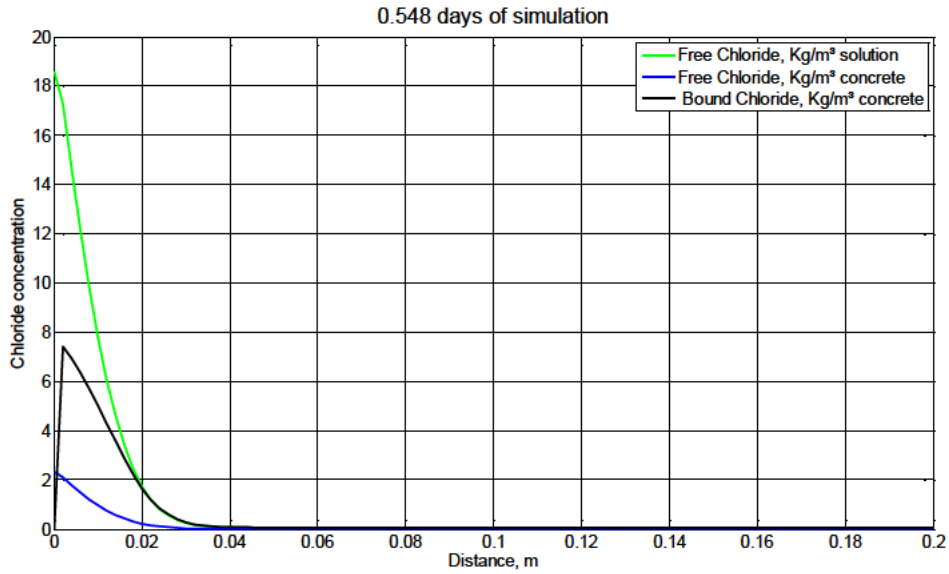


Figura 4.22 Representación espacial de las concentraciones de las distintas especies de cloruros para 0.548 días de simulación

'Evolution'

La selección de 'Evolution' nos permite representar la distribución temporal de una variable para una distancia determinada e introducida en 'Section to represent', [figura 4.18](#). La [figura 4.23](#) nos presenta un ejemplo de representación temporal de una sección determinada.

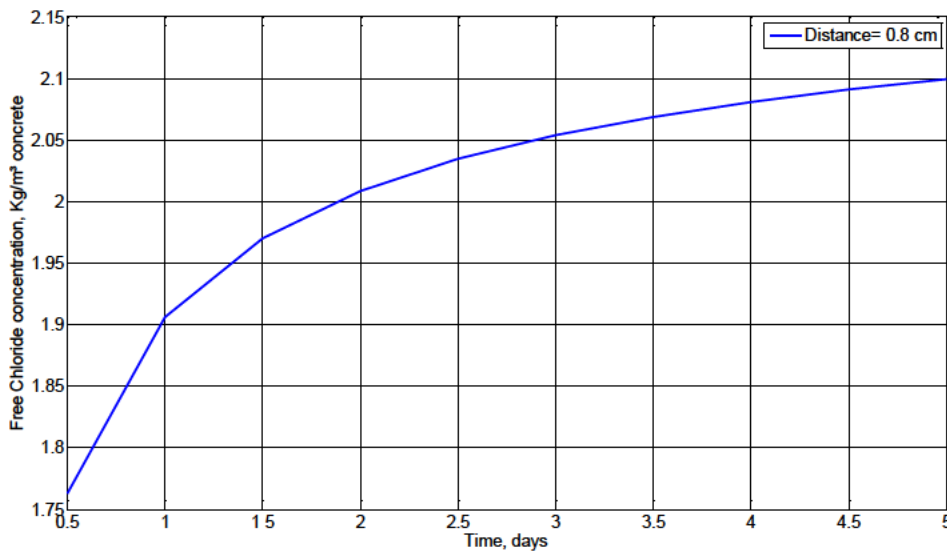


Figura 4.23 Evolución de la concentración de cloruros libres (Kg/m³ de hormigón) a una distancia de 0.8 cm en un hormigón con una longitud total de 20cm

CAPÍTULO 5

Simulación y resultados

En este capítulo se presentan las simulaciones realizadas mediante la aplicación de la metodología desarrollada a diferentes escenarios de penetración de cloruros en estructuras reforzadas. Se dedica una primera sección a la validación del software mediante datos experimentales para continuar con el estudio de las distintas condiciones o circunstancias que se presentan en zonas situadas en ambiente marino: ciclos de mojado-secado, zonas inundables, estructura aérea en ambiente marino y estructura con cloro precipitado.

Para la realización de las simulaciones se han tomado como referencia los datos de hormigones ya existentes en la bibliografía; concretamente, los obtenidos en los ensayos experimentales llevados a cabo por Mahmoud Abdelkader [[Mahmoud 2010](#)] y en las simulaciones que, a partir de estos ensayos obtuvo posteriormente Michel Fenaux [[Fenaux 2013](#)]. Estos autores estudiaron cuatro materiales diferentes, un primero elaborado con cemento portland resistente a los sulfatos (CEM I 42.5R/SR), un segundo elaborado con el mismo cemento, pero con adición de cenizas volantes, un tercero con cemento con escorias de alto horno (III/B 42.5L/SR) y un cuarto que contenía, además del mismo cemento que el primer y segundo material, humo de sílice.

En este trabajo hemos considerado únicamente los dos primeros materiales por ser los que se encuentran de forma más frecuente en el mercado español, conscientes de que los otros dos materiales resultan incluso más durables y, por tanto, interesantes en su estudio.

5.1 VALIDACIÓN DEL MODELO E INTRODUCCIÓN AL PROBLEMA INVERSO

La validación del modelo y metodología propuesta se ha llevado a cabo por comparación de los resultados de las simulaciones realizadas con las curvas de concentración de cloruros obtenidas experimentalmente sobre distintos materiales. Para ello, se han tomado tanto datos de la bibliografía, materiales 1 y 2, como datos obtenidos en los ensayos propios realizados para esta tesis, materiales 3a y 3b ([ver dosificación 3 en el capítulo 5](#)).

5.1.1 Material 1

El material 1 es un hormigón fabricado con un cemento resistente a los sulfatos (CEM I 42.5R/SR) que no contiene ningún tipo de adición puzolánica. Su dosificación se recoge en la [tabla 5.1](#).

COMPONENTES (Kg/m ³)	MATERIAL 1
CEMENTO	380
AGUA	171
CENIZAS VOLANTES	0
ÁRIDOS	787
ARENA	1022
SUPERPLASTIFICANTE*	0.97

*% en peso de cemento

Tabla 5.1. Dosificaciones Material 1, [Fenaux 2013]

La [tabla 5.2](#) muestra la distribución de concentraciones obtenidas mediante ensayos por Abdelkader y Fenaux, [Fenaux 2013]. La longitud de la muestra es de 20 cm y la concentración de cloruros totales iniciales de 0.038 kg/m³ (m³ de hormigón), lo que equivale a una concentración de 0.00189 kg/m³ (m³ de hormigón) de cloruros libres. Para obtener esta distribución de concentraciones se sumergió la muestra durante 18 meses, a 20°C de temperatura, en una solución al 3% de NaCl, equivalente aproximadamente a 18.59 kg/m³ (m³ de solución) de cloruros libres, estando expuesta sólo una de las caras del material (1-D) a esta solución. Además, se asume que los poros de la muestra están completamente saturados de agua.

Profundidad (mm)	Concentración de cloruros (kg/m ³ de hormigón)		
	Cloruros totales	Cloruros libres	Cloruros combinados
6.430	9.1494	1.8800	7.2694
9.495	8.7137	1.6512	7.0625
12.160	8.2780	1.4421	6.8359
14.580	7.8423	1.2439	6.5984

Tabla 5.2. Valores experimentales de cloro total, libre y combinado medidos para el material 1 completamente saturado tras inmersión durante 18 meses en una solución de NaCl al 3%, [Fenaux 2013]

A través de los datos mostrados en esta [tabla 5.2](#) y mediante el ajuste de las distintas isotermas para el cálculo de la concentración de cloruros ligados, ecuaciones [2.78](#) a [2.81](#), se obtienen los coeficientes para cada uno de los modelos, [tabla 5.3](#), [Fenaux 2013].

Modelo / Coef.	$\tilde{C}_{ligado,L}$	β_3	
Langmuir	9.0727	2.1336	
Modelo / Coef.	α_3	β_4	
Freundlich	6.2714	0.2350	
Modelo / Coef.	$\tilde{C}_{ligado,L-F}$	α_4	β_5
Langmuir- Freundlich	11.8950	1.1007	0.5639

Tabla 5.3. Coeficientes de ajuste para cada uno de los modelos de cloro combinado obtenidos a través de los valores experimentales del Material 1, Fenaux [2013]

Además, Fenaux [Fenaux 2013] proporciona los valores de los coeficientes ajustados a la ecuación propuesta en su tesis, ecuación [2.73](#), para el cálculo de la presión capilar, tanto para el proceso de mojado como para el de secado ([tabla 5.4](#)).

Ciclo	Mojado			Secado		
	Ψ_3 (MPa)	a_3	a_4 (m ³ /m ³)	Ψ_3 (MPa)	a_3	a_4 (m ³ /m ³)
Fenaux	73.7974	56.6244	0.0226	54.1315	165.4731	0.0664

Tabla 5.4. Parámetros del modelo de Fenaux para el cálculo de la presión capilar ajustados de los datos experimentales para el material 1, [Fenaux 2013]

Por otro lado, Brooks y Corey [Brooks 66] y van Genuchten [van Genuchten 80], proponen diferentes expresiones para el cálculo de la presión capilar en función de la porosidad y la fracción de volumen, ecuaciones [2.69](#) a [2.72](#). Sus valores, tanto para el proceso de mojado como para el de secado, se muestran en la [tabla 5.5](#).

Ciclo	Mojado			Secado		
	A_i (MPa)	a_1	a_2	A_i (MPa)	a_1	a_2
Brooks-Corey	0.1 (A_1)	3	-	0.1(A_1)	7	-
Genuchten	10 (A_2)	-	0.5	7 (A_2)	-	0.25

Tabla 5.5. Parámetros de los modelos de Brooks-Corey y Genuchten para el cálculo de la presión capilar para distintos materiales, Fenaux [2013]

Finalmente, mediante la utilización de los datos obtenidos en los diferentes ensayos realizados con este material, Fenaux [Fenaux 2013] ajusta el coeficiente e (relacionado con la permeabilidad del material y con el coeficiente de difusión de los iones cloruro, ecuación [2.123](#)), [tabla 5.6](#). El coeficiente intrínseco de permeabilidad del agua, k_a , toma el valor $2.7 \cdot 10^{-21}$ m² para el material 1.

Ciclo	e
Mojado	0.5158
Secado	0.2790

Tabla 5.6. Coeficiente para el cálculo del coeficiente de difusión ajustado de los datos experimentales del material 1, Fenaux [2013]

A continuación, implementando en el software los coeficientes del material 1 ([tablas 5.3 a 5.6](#) anteriores) y conociendo los valores experimentales ([tabla 5.2](#)), se procede a determinar por tanteo el coeficiente de difusión de cloruros y la porosidad inicial.

El ajuste de las curvas de cloruros libres y ligados para el material 1 se muestra en la [figura 5.1](#);

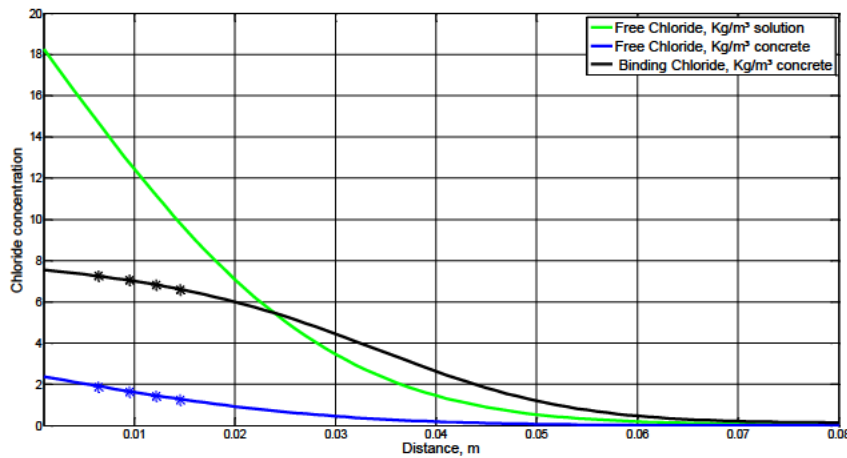


Figura 5.1. Ajuste de los datos experimentales del material 1 por simulación numérica para un tiempo de exposición de 18 meses

Se trata de un ajuste muy preciso que proporciona los valores indicados en la [tabla 5.7](#) para la porosidad inicial del material y el coeficiente de difusión de los iones cloruro:

Porosidad inicial	Coefficiente de difusión
0.1342	$5.3271 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

Tabla 5.7. Porosidad inicial y coeficiente de difusión ajustados para el material 1

Fenaux obtuvo los siguientes valores de porosidad inicial: 0.145 experimentalmente, parecido al nuestro, y 0.1138 mediante su software con las curvas de absorción-desorción, inferior al nuestro. A partir del segundo valor y en coherencia con el mismo dedujo una difusividad de $2,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, un orden de magnitud por encima del que obtuvimos nosotros.

5.1.2 Material 2

Se trata de un hormigón fabricado con el mismo cemento que el material 1, pero con adición de cenizas volantes.

COMPONENTES (Kg/m ³)	MATERIAL 2
CEMENTO	357
AGUA	194
CENIZAS VOLANTES	76
ÁRIDOS	770
ARENA	966
SUPERPLASTIFICANTE*	0.70

*% en peso de cemento

Tabla 5.8. Dosificaciones material 2, [Fenaux 2013]

La [tabla 5.9](#) muestra la distribución de concentraciones obtenidas por Abdelkader y Fenaux [Fenaux 2013]. La longitud de la muestra es de 20 cm y su concentración de cloruros totales iniciales 0.0357 kg/m³ (de hormigón), equivalente a 0.00260 kg/m³ (de hormigón) de cloruros libres iniciales. Para obtener la distribución de la concentración se siguió el protocolo del caso anterior, inmersión de 18 meses a 20°C en una solución al 3% de NaCl, con exposición a una cara y poros saturados de agua.

Profundidad (mm)	Concentración de cloruros (kg/m ³ de hormigón)		
	Cloruros totales	Cloruros libres	Cloruros combinados
7.095	9.9974	1.7595	8.2378
9.845	8.6644	1.3352	7.3292
12.685	7.5536	1.0753	6.4783
15.740	6.6649	0.8176	5.8473

Tabla 5.9. Valores experimentales de cloruros totales, libres y combinados medidos para el material 2, Fenaux [2013]

Con los datos de la [tabla 5.9](#), se ajustan las isothermas obteniéndose sus coeficientes, [tabla 5.10](#) [Fenaux 2013]. También, los valores de los coeficientes de la ecuación propuesta por Fenaux (ecuación 2.73) para el cálculo de la presión capilar, se muestran en la [tabla 5.11](#). Para el ajuste de los modelos de Brooks-Corey, Brooks [Brooks 66] y van Genuchten [van Genuchten 80], la presión capilar puede obtenerse con los coeficientes de la [tabla 5.5](#).

Modelo / Coef.	$\tilde{C}_{ligado,L}$	β_3	
Langmuir	12.8132	0.9973	
Modelo / Coef.	α_3	β_4	
Freundlich	6.4022	0.4093	
Modelo / Coef.	$\tilde{C}_{ligado,L-F}$	α_4	β_5
Langmuir- Freundlich	13.7835	0.8662	0.9068

Tabla 5.10. Coeficientes de ajuste para cada uno de los modelos de cloruros combinados obtenidos a través de los valores experimentales del Material 2, [Fenaux 2013]

Ciclo	Mojado			Secado		
	Ψ_3 (MPa)	a_3	a_4 (m ³ /m ³)	Ψ_3 (MPa)	a_3	a_4 (m ³ /m ³)
Fenaux	84.9205	65.2998	0.0135	57.1338	139.1636	0.0626

Tabla 5.11. Parámetros para el modelo de Fenaux para el cálculo de la presión capilar ajustados de los datos experimentales del Material 2, [Fenaux 2013]

Finalmente, con los datos obtenidos se ajusta el coeficiente e relacionado con la permeabilidad del material y el coeficiente de difusión de los iones cloruro, ecuación 2.123, tabla 5.12 [Fenaux 2013]. El coeficiente intrínseco de permeabilidad del agua, k_a , toma un valor de $2.45 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ para el material 2.

Ciclo	e
Mojado	0.5331
Secado	0.2339

Tabla 5.12. Coeficiente para el cálculo del coeficiente de difusión ajustado de los datos experimentales del material 2, [Fenaux 2013]

Implementando ahora en el software los coeficientes del material 2 (tabla 5.5 y tablas 5.10 a 5.12) se ajustan los valores experimentales mostrados en la tabla 5.8 mediante simulación numérica. Así, por tanteo, se obtienen los valores del coeficiente de difusión y la porosidad inicial. El ajuste mostrado en la figura 5.2 da como resultado los valores de la tabla 5.13.

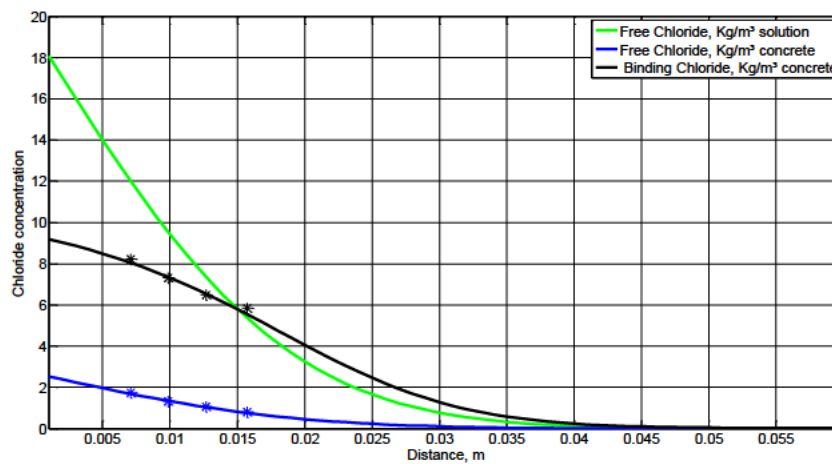


Figura 5.2 Ajuste de los datos experimentales del material 2 por simulación numérica para un tiempo de exposición de 18 meses

Porosidad inicial	Coefficiente de difusión
0.1452	$2.240 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

Tabla 5.13. Porosidad inicial y coeficiente de difusión ajustados para el material 1

Al igual que ocurre con el material 1, Fenaux obtuvo unos valores de porosidad inicial ligeramente diferentes a los que obtuvimos nosotros: 0.15 experimentalmente, parecido al

nuestro y 0.1164 mediante su software con las curvas de absorción-desorción, inferior al nuestro. A partir del segundo valor y en coherencia con el mismo dedujo una difusividad de $1,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, superior a la deducida por nosotros.

5.1.3 Material 3a

La dosificación del material 3a, según el diseño de las dosificaciones incluidas en el proyecto Concrelife [Concrelife 2019], se recoge en la siguiente tabla:

COMPONENTES	MATERIAL 3
CEMENTO CEM I (Kg)	300
AGUA (l)	152.7
ÁRIDO 0-2 (Kg)	1230
ÁRIDO 5-12 (Kg)	350
ÁRIDO 12-20 (Kg)	470
ADITIVO (l)	1.92

Tabla 5.14. Dosificaciones material 3a [Concrelife 2019]

El análisis se realizó de acuerdo a lo establecido en dicho proyecto. Una muestra de 40 cm, completamente saturada, sumergida durante 90 días a 20°C de temperatura en una solución al 3% de NaCl ($18.59 \text{ kg}/\text{m}^3$ de solución de cloruros libres). En este caso sólo se conocía la concentración de cloruros totales (Capítulo 6), [tabla 5.15](#), y un valor aproximado de la porosidad entre los límites de 6% (por ensayo de porosidad realizado según capítulo 6) y 1% por ensayo de inhibición de acuerdo a la norma [ASTM C 1585-04]. Por ajuste se determinaron el resto de parámetros ([tablas 5.16](#) y [5.17](#)): concentración de cloruros libres, cloruros combinados, cloruros precipitados, parámetros de ajuste de las isothermas de Langmuir para la obtención de los cloruros combinados, coeficiente de difusión y porosidad inicial.

En los casos de los materiales 1 y 2, para obtener todos los parámetros se siguió un protocolo de tanteo de relativa simplicidad que aquí se complica un poco más por el gran número de parámetros involucrados. Los resultados de este ajuste se muestran en la [figura 5.3](#), y los valores desconocidos para cada una de las variables en las [tablas 5.16](#) y [5.17](#). Como puede observarse, todas las curvas de concentración de cloruros presentan un buen ajuste con los datos experimentales.

Profundidad (mm)	Cloruros totales (kg/m^3 de hormigón)
1	13,93
2.5	11,5
4	7,2
8	1,19

Tabla 5.15. Valores experimentales de cloruros totales medidos para el material 3a completamente saturado tras estar sumergido durante 90 días en una solución al 3% de NaCl

Profundidad (mm)	Concentración de cloruros (kg/m ³ de hormigón)		
	Cloruros totales	Cloruros libres	Cloruros combinados
1	13,93	0,9209	13,0091
2.5	11,50	0,5495	10,9505
4	7,20	0,2241	6,9759
8	1,19	0,0245	1,1655

Tabla 5.16. Ajuste de los valores de cloro libre y combinado a partir de los datos experimentales obtenidos para el material 3a

$\tilde{C}_{ligado,L}$	β_3	Φ_0	D_{exp} (m ² /s)
18.02	2.819	0,0641	$6,1728 \cdot 10^{-13}$

Tabla 5.17. Parámetros de ajuste para los modelos de Langmuir de cloro combinado, coeficiente de difusión y porosidad inicial ajustados de los valores experimentales del material 3a

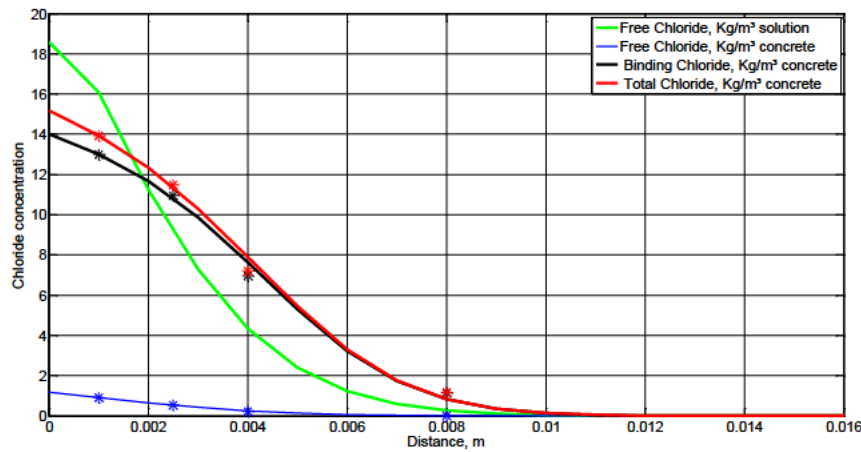


Figura 5.3. Ajuste de los datos experimentales del material 3a por simulación numérica para un tiempo de exposición de 90 días

5.1.4 Material 3b

Como cuarto ensayo de validación, se tomó el material 3a anterior, pero con los datos de los ensayos realizados a una edad diferente. El análisis de la muestra fue realizado según lo establecido en el proyecto Concrelife, [Concrelife 19]; muestra completamente saturada de 40 cm de longitud sumergida 11 meses en agua de mar (aproximadamente a 19.455 kg/m³ solución de cloruros libres). En este caso sólo se conocía la concentración de cloruros totales, [tabla 5.18](#), y el valor aproximado de la porosidad de entre un 6% obtenido por ensayo de porosidad (realizado según capítulo 6) y 1% obtenido por el ensayo de inhibición [ASTM C 1585-04], es decir, un valor entre 0.06 y 0.01, además de las condiciones de contorno. Por ajuste se establecieron el resto de parámetros, [tablas 5.19](#) y [5.20](#): concentración de cloruros libres, cloruros combinados, cloruros precipitados, parámetros de ajuste de las isothermas de

Langmuir para la obtención de los cloruros combinados, coeficiente de difusión y porosidad inicial. La metodología utilizada, con el protocolo seguido para el material 3a, permite ajustar las curvas de cloruros, [figura 5.4](#), y determinar los valores desconocidos de cada variable, [tablas 5.19](#) y [5.20](#). De nuevo el ajuste con los resultados experimentales es bastante preciso.

Profundidad (mm)	Cloruros totales (kg/m ³ de hormigón)
1	7,13
2.5	5,99
4	5
8	2,15

Tabla 5.18. Valores experimentales de cloruros totales medidos para el Material 3b completamente saturado tras estar sumergido durante 11 meses en una solución al 3% de NaCl

Profundidad (mm)	Concentración de cloruros (kg/m ³ de hormigón)		
	Cloruros totales	Cloruros libres	Cloruros combinados
1	7,13	0,2977	6,8323
2.5	5,99	0,2223	5,7677
4	5,00	0,1691	4,8309
8	2,15	0,05769	2,0923

Tabla 5.19. Ajuste de los valores de cloro libre y combinado a partir de los datos experimentales obtenidos para el material 3b

$\tilde{C}_{ligado,L}$	β_3	Φ_0	D_{exp} (m ² /s)
15,00	2.810	0,0201	$1.6835 \cdot 10^{-13}$

Tabla 5.20. Parámetros de ajuste para los modelos de Langmuir de cloro combinado, coeficiente de difusión y porosidad inicial ajustados de los valores experimentales del material 3b

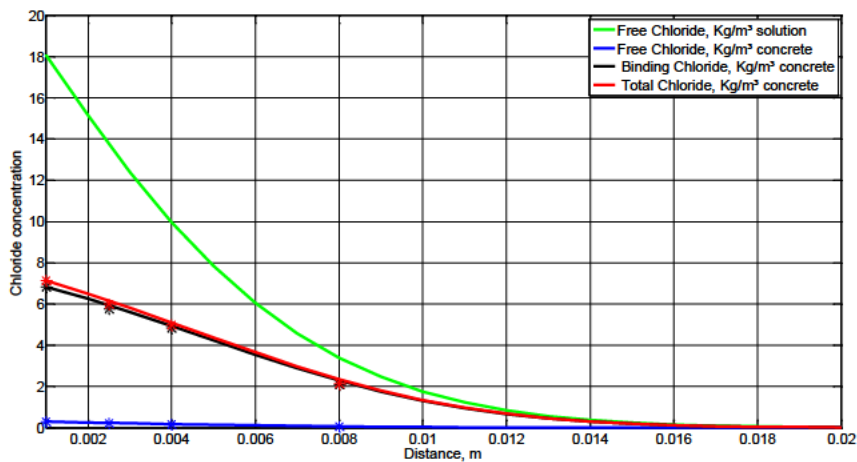


Figura 5.4. Ajuste de los datos experimentales del material 3b por simulación numérica para un tiempo de exposición de 11 meses

5.2. CICLOS DE MOJADO Y SECADO

Estos ciclos constan de un periodo de mojado de la estructura inicialmente saturada, por inmersión en agua de mar (19.455 kg/m^3 solución de cloruros libres) durante 180 días, seguido de un proceso de secado (concentración nula de cloruros en la frontera) de 90 días. Se aplica a los materiales 1 y 2.

Variable	180 días sumergido en el mar	90 días de secado
Longitud de la estructura (m)	0.2	0.2
Humedad relativa (%)	100	30
Temperatura ambiente (°C)	25	30
Concentración de cloruros en la frontera (kg/m^3 solución)	19.455	0

Tabla 5.21. Datos aplicados al proceso de mojado-secado

5.2.1 Material 1

5.2.1.1 Curvas de distribución.

Las [figuras 5.5](#) a [5.8](#) representan, respectivamente, las distribuciones espaciales de cloruros en los días 180 (último día de mojado), 210, 240 y 270.

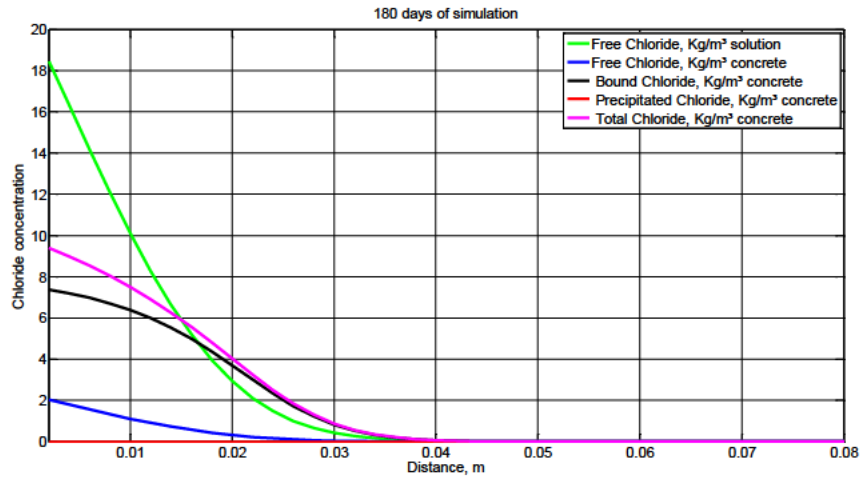


Figura 5.5. Concentración de cloruros a los 180 días del proceso de mojado-secado, material 1

Capítulo 5. Simulación y resultados

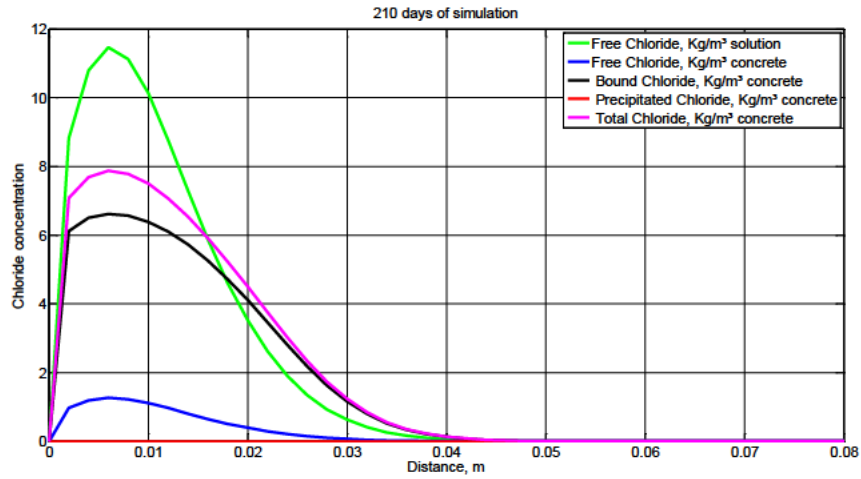


Figura 5.6. Concentración de cloruros a los 210 días del proceso de mojado-secado, material 1

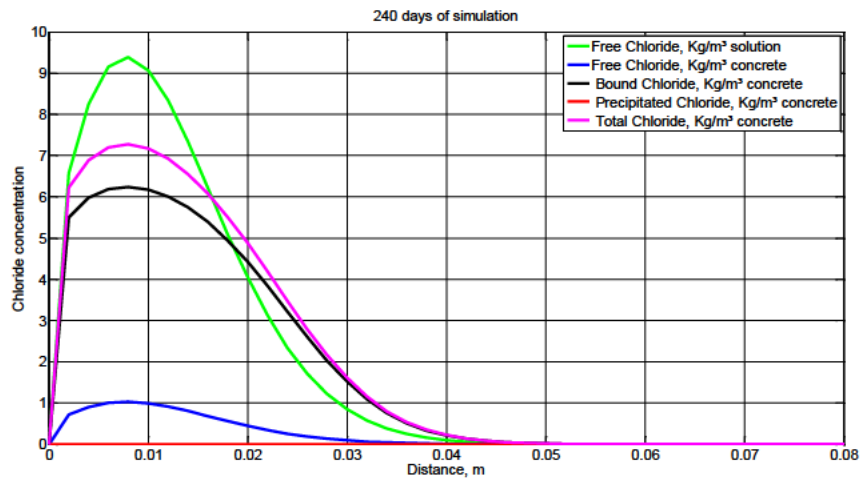


Figura 5.7. Concentración de cloruros a los 240 días del proceso de mojado-secado, Material 1

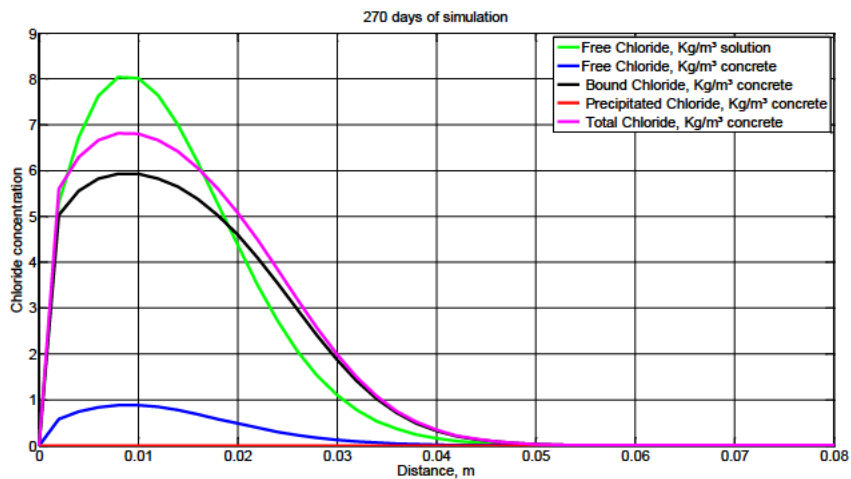


Figura 5.8. Concentración de cloruros a los 270 días del proceso de mojado-secado, Material 1

La [figura 5.5](#) (180 días, en pleno proceso de mojado) muestra el típico proceso unidireccional de entrada y difusión de cloruros, mismo signo del gradiente de concentraciones en todo el dominio. Ya durante el secado, [figuras 5.6](#) (210 días), [5.7](#) (240 días) y [5.8](#) (270 días) la difusión

es bidireccional dentro del hormigón, con una localización interior de gradiente nulo, cerca de la frontera exterior, que se desplaza ligeramente hacia la derecha y cuya concentración (que es la máxima) decrece ligeramente con el tiempo (en torno a 0.6 cm a los 210 días hasta 1 cm a los 270).

En todas estas figuras ([5.6](#) a [5.8](#)), las curvas de cloro precipitado, cloro libre, cloro ligado y cloro total, todas expresadas en kg de hormigón, no se cruzan y pueden ser comparadas a lo largo del tiempo. A la derecha de la frontera de gradiente nulo los cambios producidos son poco apreciables durante la casi totalidad del tiempo de secado; a la izquierda (una región en la que los cambios sí son apreciables) el proceso se ha limitado a sacar el cloro hacia el exterior. En la curva de cloro libre por m^3 de solución sí se aprecia un cambio de concentración con el tiempo más sensible que en las restantes, incluso en zonas alejadas de la frontera exterior.

Para este material se obtienen concentraciones altas de cloruros libres que permiten iniciar el proceso de corrosión de la armadura hasta una distancia aproximada de 1.6 cm ya que ésta se inicia para un rango de valores de 0.6-1.2 kg/m^3 hormigón, [[Comité Euro-International d'Beeton 1985](#)], [[RILEM Committee 60-CSG 1987](#)], [[Liu 1996](#)], [[Liu y Weyers 1998](#)], [[Hartt y col. 2004](#)] y [[Xianming y col. 2012](#)]. Esta distancia aumenta curiosamente durante el secado debido a lo anteriormente explicado. Se puede observar que, comparando las [figuras 5.5](#) y [5.6](#), a una distancia de 2 cm la concentración de cloruros libres pasa de un valor de 2.9 kg/m^3 de solución a los 180 días a 3.5 kg/m^3 de solución a los 210 días.

Sin embargo, a una distancia de 0.4 cm disminuye de 16.3 kg/m^3 de solución a los 180 días a 10.8 kg/m^3 de solución a los 210 días. Este efecto se muestra en la [tabla 5.22](#) en la que se recogen las concentraciones en tres posiciones típicas: i) a 0.2 cm, donde se produce un brusco descenso de la concentración debido al fuerte gradiente que causa un flujo hacia el exterior, ii) a 1 cm, donde se detecta un leve incremento inicial pues se mantiene la dirección del flujo inicial hacia el interior para luego caer por la inversión de este flujo al cruzar la vertical de gradiente nulo la posición de 1 cm; iii) a 1.8 cm, suficientemente lejos de la frontera, donde la concentración se incrementa levemente debido a que el gradiente (que produce un flujo hacia el interior) no cambia de signo. Más tarde insistimos sobre estos efectos.

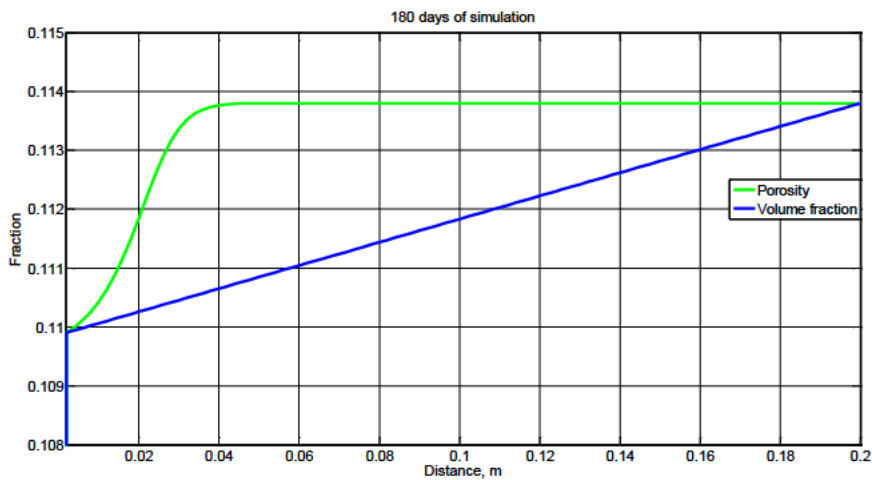
Posición (cm)	Tiempo de exposición (días)	Concentración de cloruros libres (kg/m ³ solución)	Concentración de cloruros libres (kg/m ³ hormigón)	Concentración de cloruros combinados (kg/m ³ hormigón)
0.2	180	18.440	2.027	7.369
	210	8.821	0.969	6.116
	240	6.569	0.722	5.501
	270	5.294	0.581	5.025
1	180	10.110	1.113	6.384
	210	10.130	1.114	6.387
	240	9.059	0.997	6.172
	270	8.016	0.882	5.925
1.8	180	3.950	0.435	4.369
	210	4.616	0.509	4.722
	240	5.101	0.562	4.948
	270	5.287	0.583	5.028

Tabla 5.22. Concentraciones de cloruros para distintos tiempos de exposición y distancias para el material 1

A continuación se va a estudiar la influencia de cada una de las variables sobre el proceso de difusión.

Porosidad, fracción de volumen, saturación y densidad

En las siguientes figuras se muestran los perfiles de porosidad y fracción de volumen o contenido de solución en los poros (figura 5.9), el grado de saturación (cociente entre fracción de volumen y porosidad) (figura 5.10) y la densidad de la disolución (figura 5.11), todas a lo largo del medio en los días 180, 210, 240 y 270.



Capítulo 5. Simulación y resultados

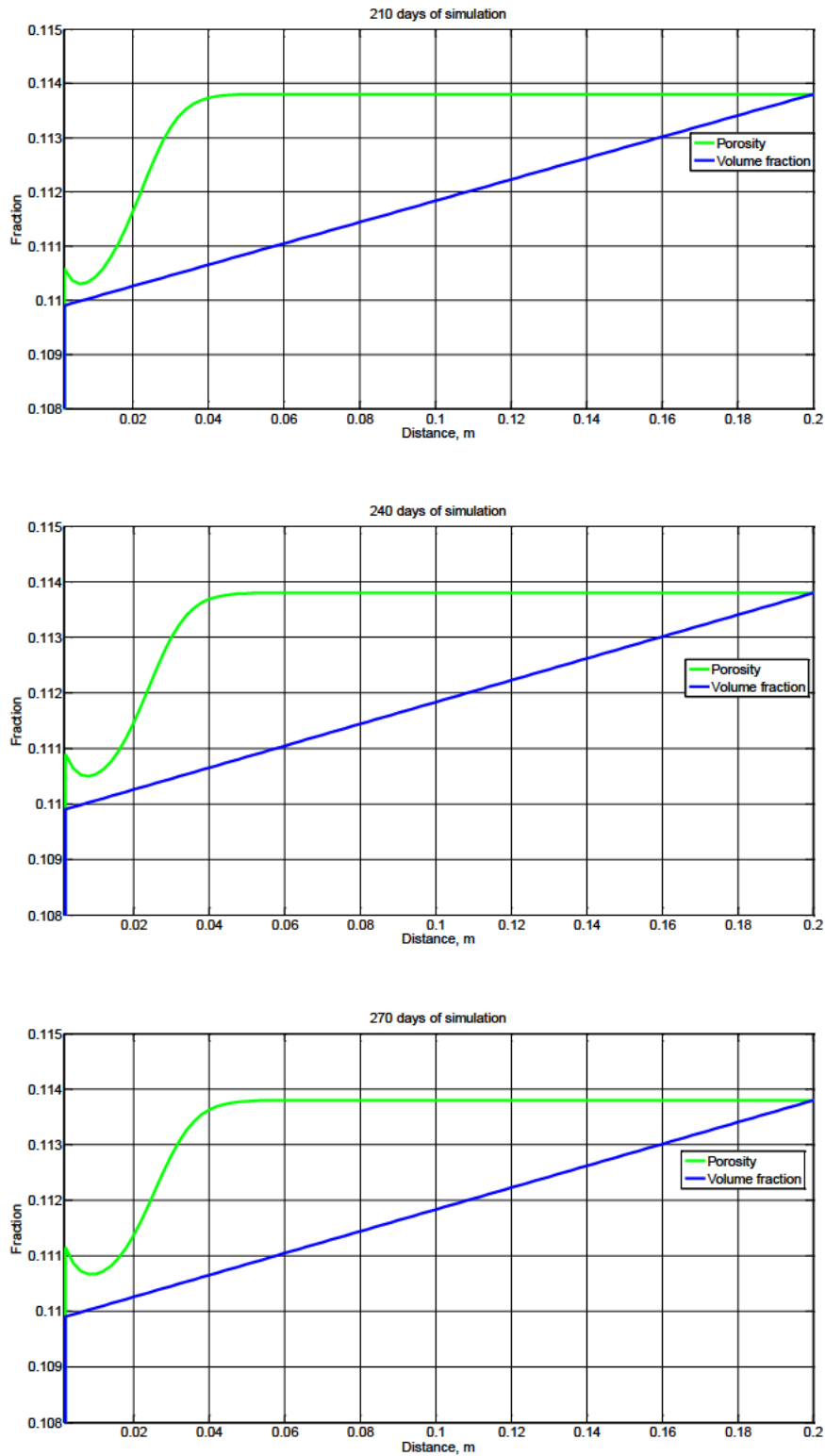
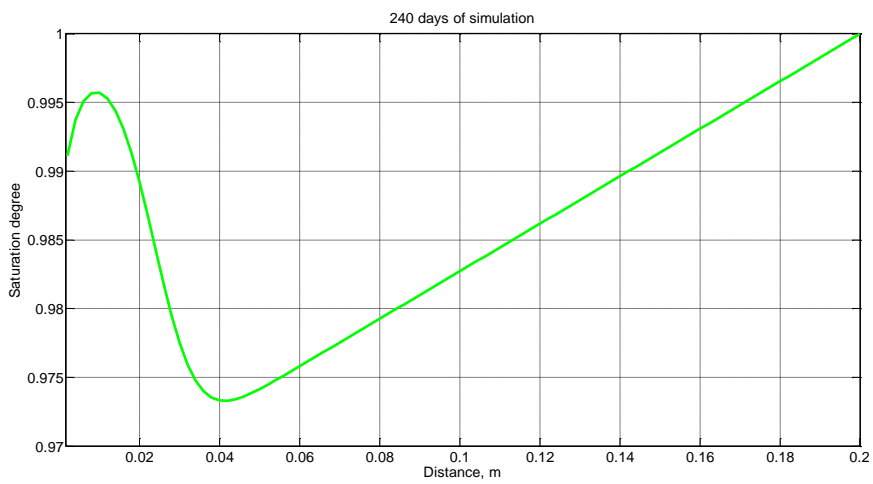
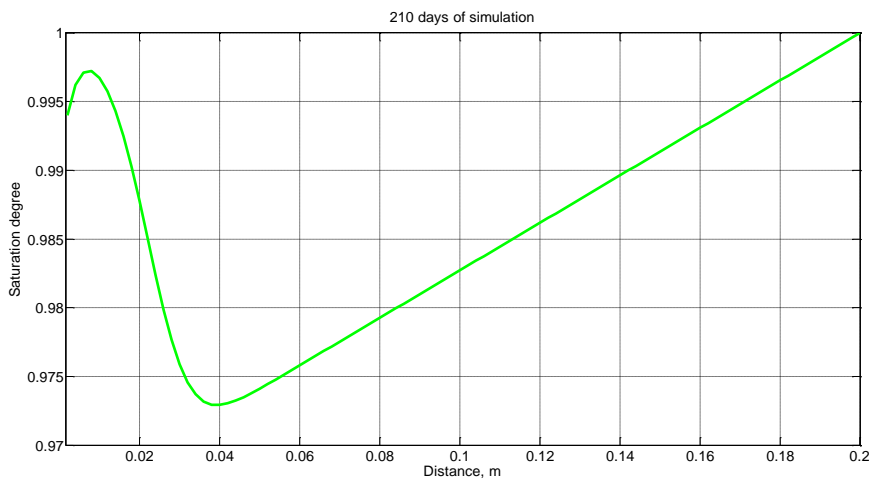
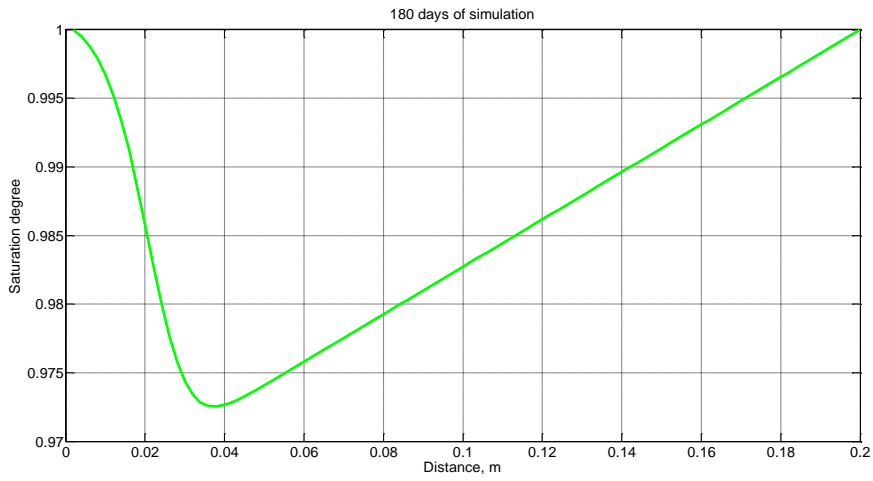


Figura 5.9. Porosidad y fracción de volumen a los 180, 210, 240 y 270 días (proceso de mojado-secado), material 1

Capítulo 5. Simulación y resultados



Capítulo 5. Simulación y resultados

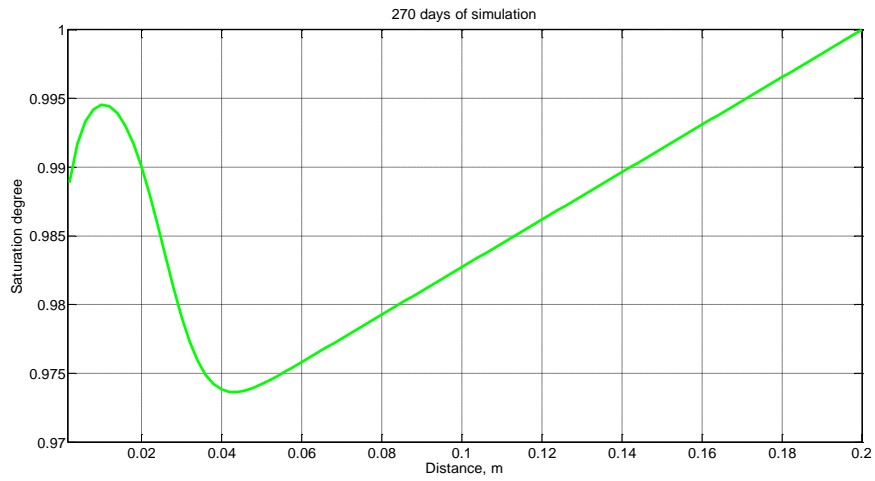
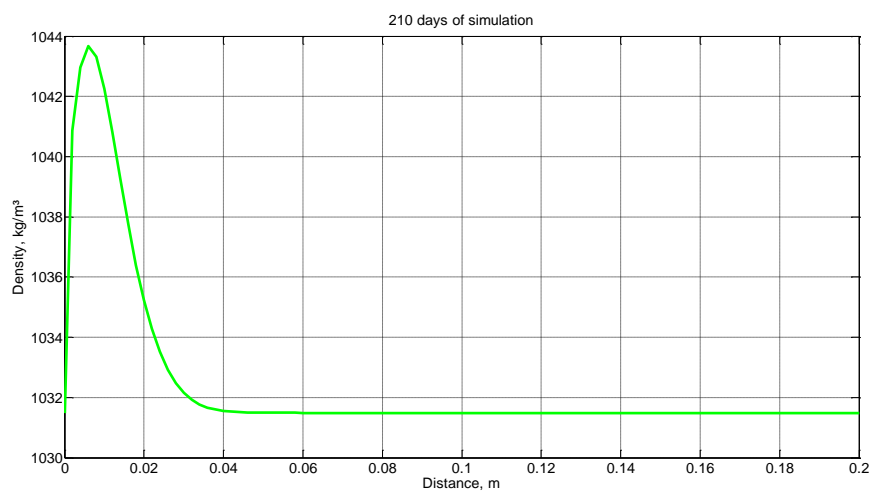
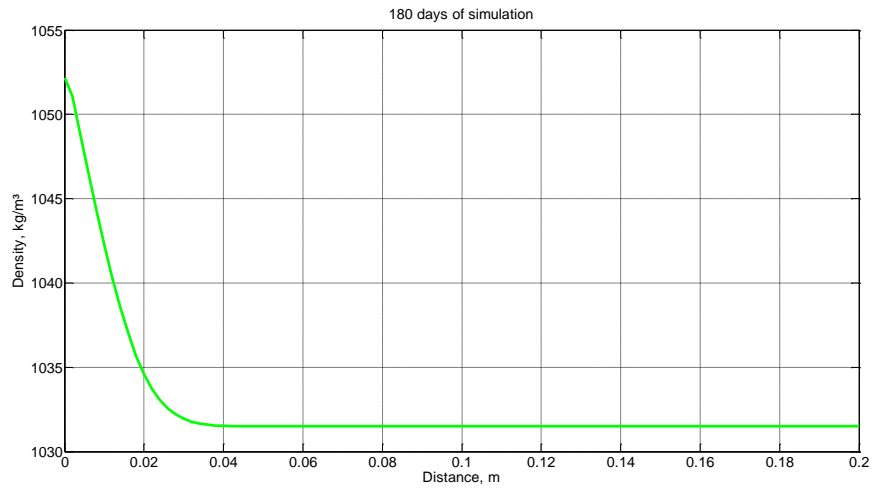


Figura 5.10. Grado de saturación a los 180, 210, 240 y 270 días (proceso de mojado-secado), material 1



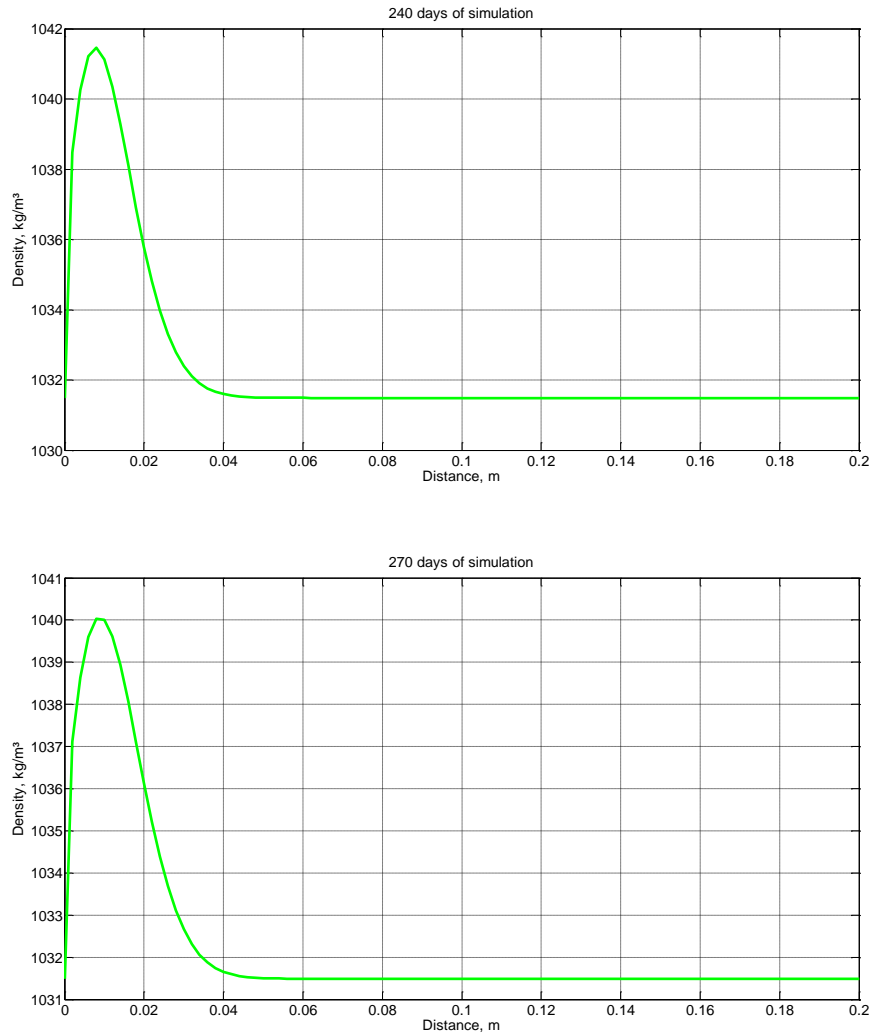


Figura 5.11. Densidad de la disolución a los 180, 210, 240 y 270 días (proceso de mojado-secado), material 1

En la [figura 5.9](#) se observa claramente cómo a medida que avanza el tiempo, los valores de porosidad son más altos a una distancia cercana a la superficie (0.11 a 180 días, 0.1105 a 210 días, 0.1108 a 240 días y 0.111 a 270 días). Esto se explica por el fenómeno de salida de cloro debido al secado progresivo de la muestra.

Por otro lado, en todos los casos puede observarse que, partiendo de un valor unidad de saturación donde la porosidad y la fracción de volumen toman valores iguales, al avanzar el tiempo, la saturación disminuye. Este efecto, que es lógico para el proceso de secado, ya que se produce la evaporación del agua en los poros, resulta curioso para el proceso de mojado. La explicación la podemos encontrar gracias a la expresión [2.94](#) para el cálculo de la fracción de volumen que, si recordamos, viene dada por la ecuación

$$\phi_l \frac{\partial(\rho_l)}{\partial t} + \rho_l \frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} = \rho_l \nabla \cdot \left[\frac{k_l}{v_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \right) \right] + \frac{k_l}{v_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \right) \nabla \cdot [\rho_l]$$

En esta expresión, la fracción de volumen depende de la densidad del agua, que a su vez depende de la temperatura y la concentración de cloruros libres, de la porosidad (que está disminuyendo por el efecto de la concentración de cloruros combinados), de la presión capilar (que depende de la propia saturación), de la temperatura, de la viscosidad dinámica del líquido (que depende de la concentración de cloruros libres) y de la permeabilidad del agua (que depende de la saturación). Esto es:

$$\phi_l = f(\rho_l, p_c^{ma}, \phi, T, k_l, v_l)$$

$$\rho_l = f(T, C_{Cl})$$

$$v_l = f(T, C_{Cl})$$

$$p_c^{ma} = f(\text{saturación})$$

Es decir, la mayoría de las variables implicadas en el proceso dependen de la concentración de cloruros, tanto libres como combinados, por lo que al aumentar éstos aumenta la saturación. No obstante, como se puede observar, la saturación presenta un valor cercano a la unidad.

Teniendo en cuenta las distintas expresiones de presión capilar (2.69 a 2.72) y que inicialmente el hormigón se encuentra saturado de agua en los poros, $\phi_l = \phi$, la expresión anterior queda reducida a

$$\phi_l \frac{\partial(\rho_l)}{\partial t} + \rho_l \frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} = 0$$

Por otro lado, la densidad varía con la temperatura (°C) y con la concentración de cloruros libres de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\rho_l = 1000 - 1000 \frac{(T + 288.9414)(T - 3.9863)^2}{508929.2(T + 68.12963)} + \rho_l^0 \varepsilon \frac{M_{NaCl}}{M_{Cl}} C_{Cl}$$

donde ρ_l^0 es la densidad del agua dulce a 20°C que toma un valor de 998.2 kg/m³, ε es el coeficiente de correlación con un valor de 6.46·10⁻⁴ m³/kg [Boudafel y col 99], y M_{NaCl} y M_{Cl} son las masas molares del cloruro sódico y del cloro, respectivamente. Finalmente, C_{Cl} es la concentración de iones cloruros en kg/m³ de solución.

Si observamos las dos expresiones anteriores, cualquier variación en la densidad por la acción de la concentración de cloruros o por la temperatura producirá una variación en la fracción de volumen de agua en los poros, ϕ_l . Por otro lado, y teniendo en cuenta su propia definición, la fracción de volumen, ϕ_l no puede tomar un valor superior a la porosidad, ϕ , lo que supone una restricción a las expresiones anteriores. Una vez se produce la variación de la fracción de

volumen, la saturación deja tomar valor la unidad, y la variación de la densidad y fracción de volumen deja de tomar un valor nulo, es decir, $\phi_l \frac{\partial(\rho_l)}{\partial t} + \rho_l \frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} \neq 0$.

El significado físico de este proceso cuando el hormigón tiene saturados sus poros de agua, tenemos que tomarlo de la propia definición de la fracción de volumen de la fase líquida, ϕ_l , que indica que es el volumen de agua en los poros por volumen de hormigón. Por lo tanto, el aumento de la densidad de la solución, ρ_l , se debe a que aparece en su seno partículas de cloruro sódico, que ocupan un volumen que no está ocupado por el agua, así que se produce la disminución de fracción de volumen de la fase líquida. Otro fenómeno que también influye es la temperatura, que puede aumentar o disminuir la densidad del agua haciendo variar de esta forma la fracción de volumen.

Si observamos las curvas de densidad se puede constatar el efecto del incremento de cloruros en la zona cercana a la frontera, que hace que aumente la densidad para un tiempo de 180 días. Cuando se inicia el proceso de secado la disminución de los iones cloruro provoca que la densidad disminuya lentamente.

Presión capilar y viscosidad

Para la expresión de Brooks (2.69), la presión capilar presenta una relación directa con el grado de saturación, figura 5.12. Como puede observarse, esta presión aumenta al disminuir el grado de saturación, lo cual es lógico ya que cuando la saturación es menor se produce una mayor succión en la entrada de agua de agua en los poros.

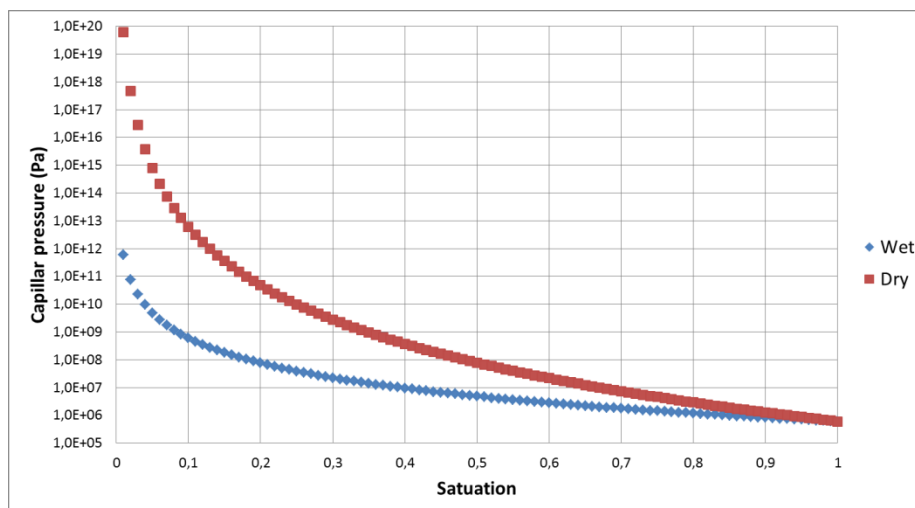
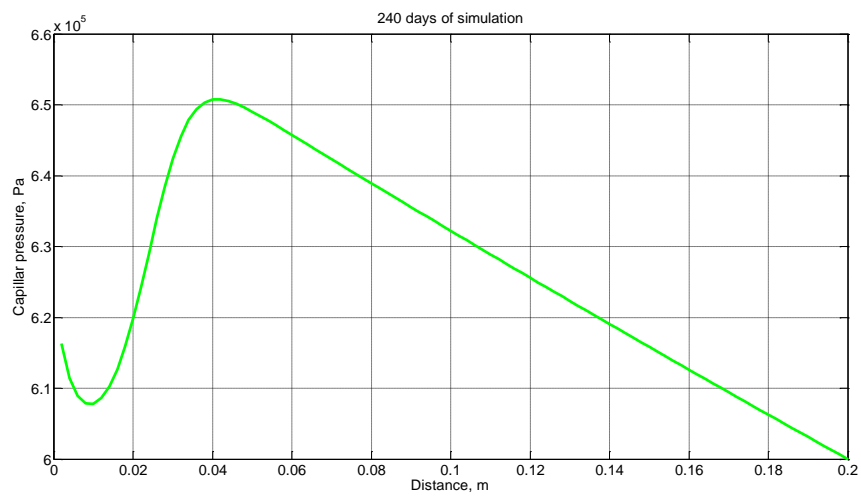
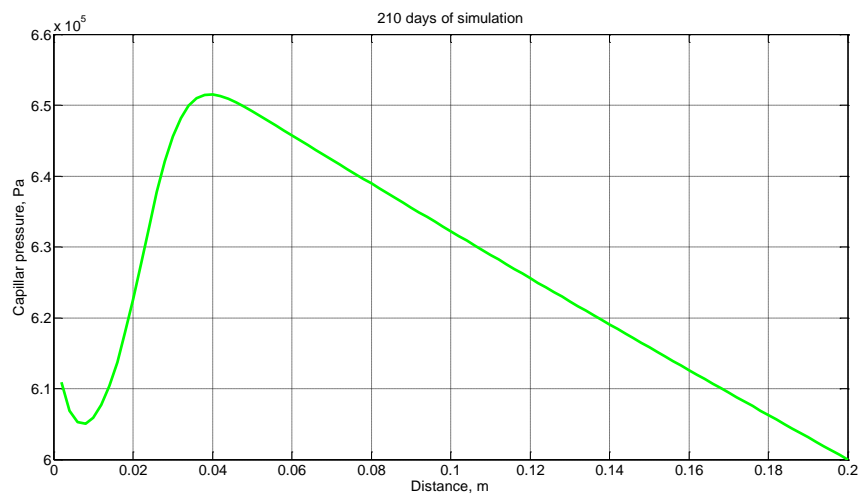
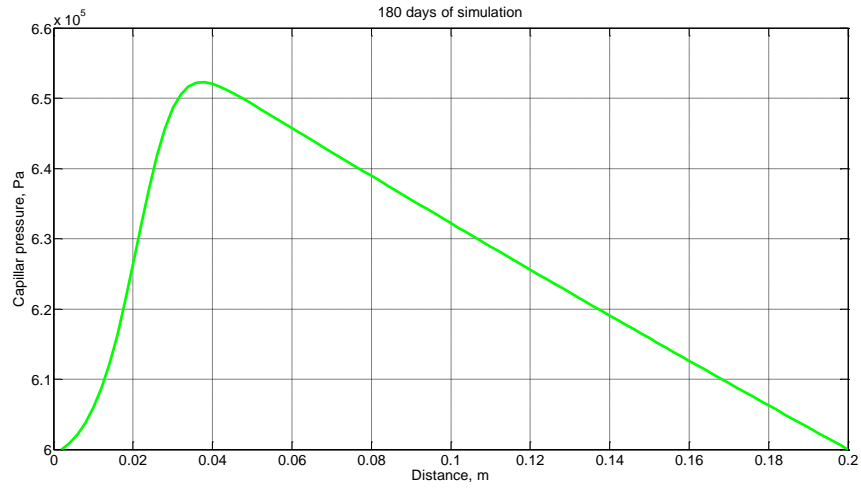


Figura 5.12. Distribución de la presión capilar con la saturación de agua en los poros

A continuación se muestra la evolución de las variables de la presión capilar y viscosidad a lo largo de la superficie del hormigón.

Capítulo 5. Simulación y resultados

Para el alto grado de saturación en los poros, como se aprecia en las [figuras 5.13](#), la presión capilar es baja y no presenta unas grandes diferencias en la distribución espacial en los poros.



Capítulo 5. Simulación y resultados

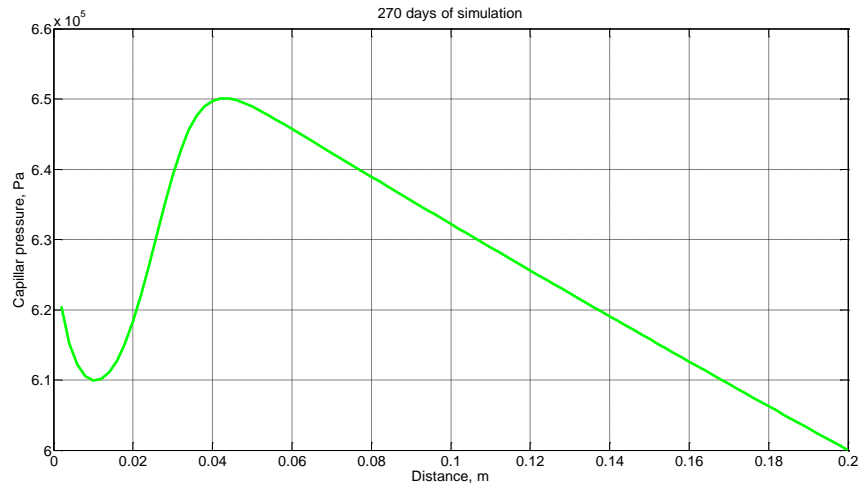
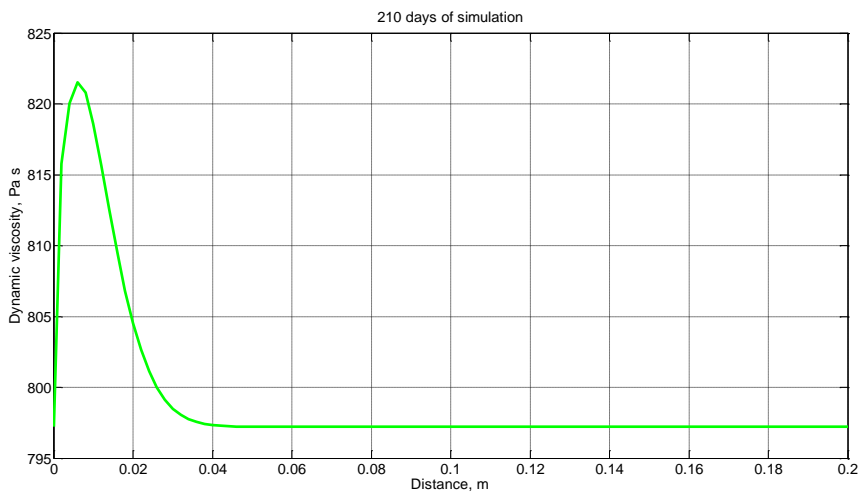
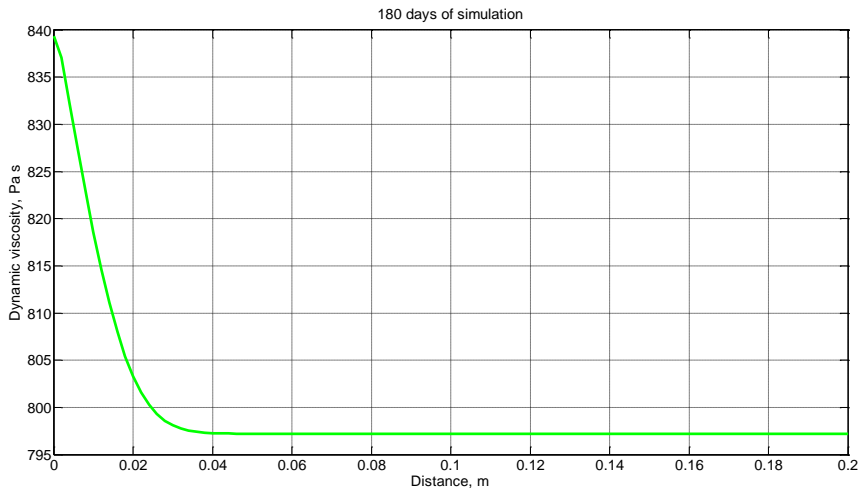


Figura 5.13. Presión capilar a los 180, 210, 240 y 270 días (proceso de mojado-secado), material 1



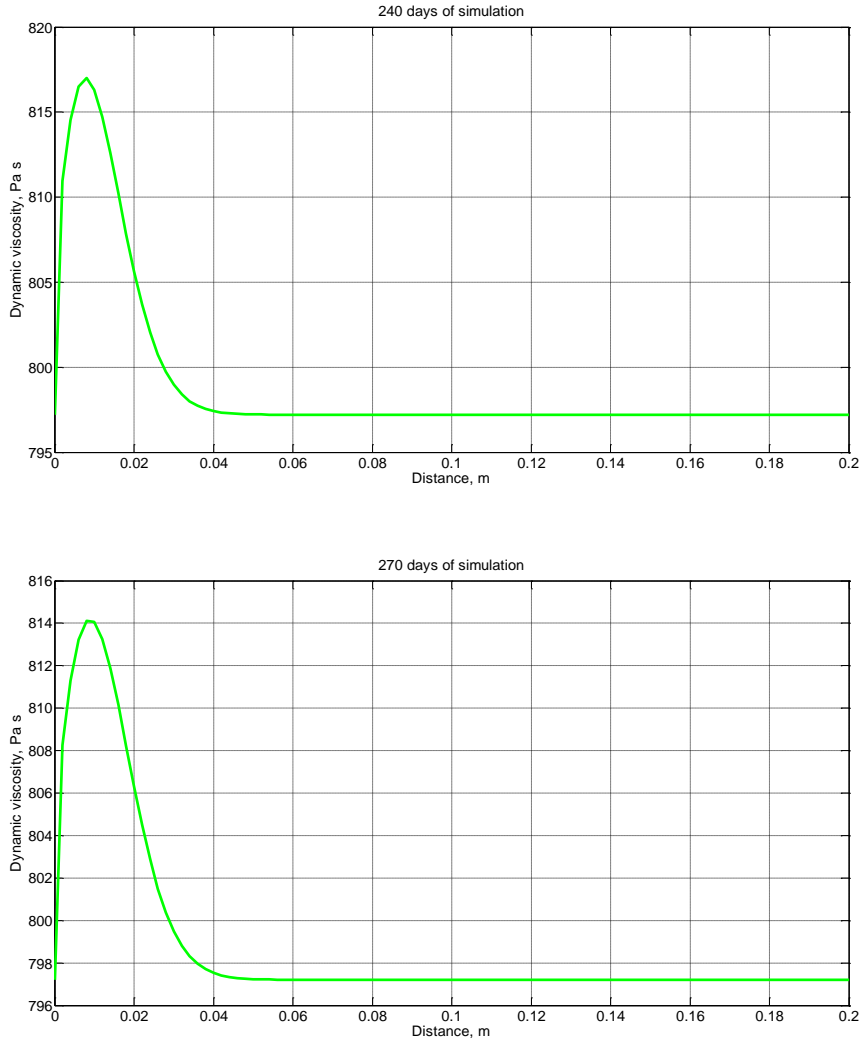


Figura 5.14. Viscosidad a los 180, 210, 240 y 270 días (proceso de mojado-secado), material 1

De las expresiones de la concentración de cloruros y de la fracción de volumen,

$$\frac{\partial C_{t,c}}{\partial t} + \nabla \cdot (D_c C_{f,s} \nabla \phi_l) + \nabla \cdot \left[\left(\frac{k C_{f,s}}{v_l \phi_l} \right) \left(\frac{\partial p_c}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c}{\partial T} \nabla T \right) \right] = \nabla \cdot (D_c \nabla C_{f,c})$$

$$\phi_l \frac{\partial (\rho_l)}{\partial t} + \rho_l \frac{\partial (\phi_l)}{\partial t} = \rho_l \nabla \cdot \left[\frac{k_l}{v_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \right) \right] + \frac{k_l}{v_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \right) \nabla \cdot [\rho_l]$$

el principal efecto que tiene la presión capilar sobre ambas ecuaciones se debe a su variación respecto de las variables ϕ_l , ϕ y T. Así, para la expresión de Brooks, $p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T) =$

$\Psi_1(T) \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{-a_1}$ con $\Psi_1(T) = \text{cte}$, las derivadas vendrían dadas por:

$$\frac{dp_c^{ma}}{dT}(\phi_l, \phi, T) = 0$$

$$\frac{dp_c^{ma}}{d\phi_l}(\phi_l, \phi, T) = - \frac{a_1 \Psi_1(T)}{\phi} \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{-(a_1+1)}$$

$$\frac{dp_c^{ma}}{d\phi}(\phi_l, \phi, T) = \frac{a_1 \Psi_1(T) \phi_l}{\phi^2} \left(\frac{\phi_l}{\phi}\right)^{-(a_1+1)}$$

Para el material de estudio y dado que la permeabilidad toma un valor prácticamente constante al ser la saturación cercana siempre a la unidad ($k_l = 2.7 \cdot 10^{-21} m^2$), en la siguiente tabla podemos ver el efecto de la expresión $FPC = \left(\frac{kC_{f,s}}{v_l \phi_l}\right) \left(\frac{\partial p_c}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c}{\partial T} \nabla T\right)$ sobre las ecuaciones de la difusión de cloruros y de la fracción de volumen en algunos puntos para 210 días:

Posición (m)	$C_{f,s}$ (kg/m ³ solución)	ϕ_l	ϕ	v_l (Pa·s)	$\frac{dp_c^{ma}}{d\phi_l}$	$\frac{dp_c^{ma}}{d\phi}$	FPC
0.002	8.821	0.1099	0.1106	815.8	-6658898.4	6616753.5	$-1.76 \cdot 10^{-13}$
0.006	11.46	0.1100	0.1103	821.5	-6486122.5	6468481.2	$1.58 \cdot 10^{-16}$
0.020	3.526	0.1103	0.1116	804.5	-6888795.7	6808549.8	$1.02 \cdot 10^{-13}$
0.030	0.623	0.1105	0.1132	798.5	-7501097.4	7322184.3	-

Tabla 5.23. Valores de las variables y expresiones implicadas en las ecuaciones de concentración de cloruros y fracción de volumen

De acuerdo con estos datos se ve que el efecto de la presión capilar y la viscosidad sobre las expresiones de difusión de cloruros y fracción de volumen es prácticamente despreciable para el caso estudiado puesto que el valor de la función FPC toma valores prácticamente nulos.

Si los comparamos con otros sumandos de la expresión de difusión de cloruros podemos determinar claramente su influencia. Veamos la siguiente tabla:

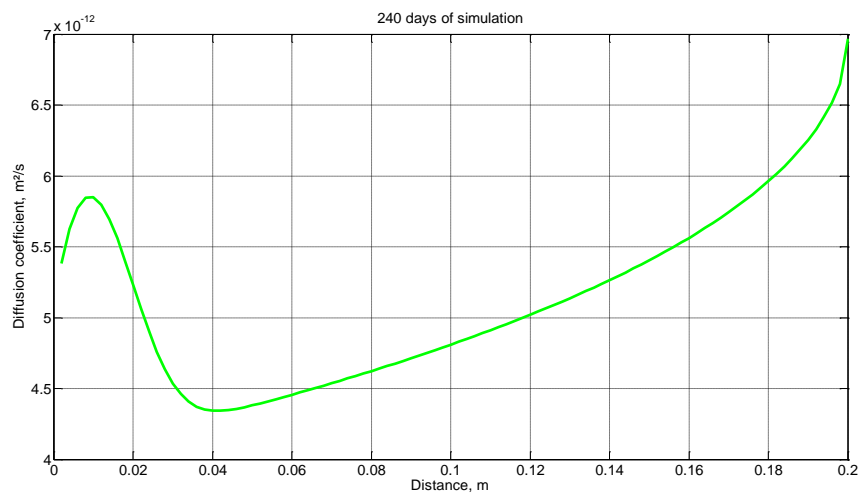
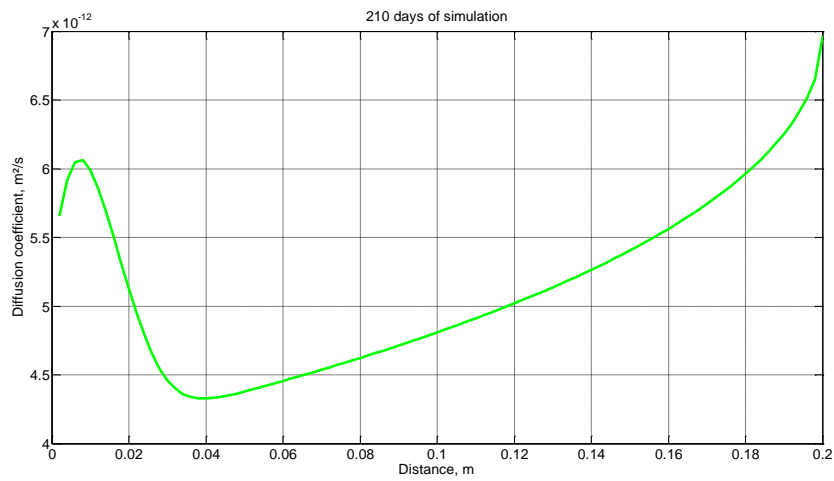
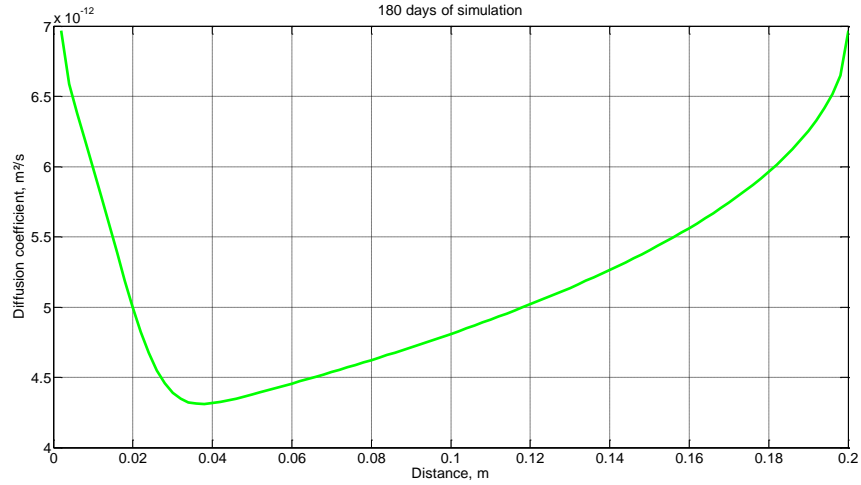
Posición (m)	$C_{f,s}$ (kg/m ³ solución)	ϕ_l	D_c (m ² /s)	$D_c \nabla C_{f,c}$	FPC	$\nabla \cdot (D_c \nabla C_{f,c})$	∇FPC
0.002	8.821	0.1099	$5.66 \cdot 10^{-12}$	$3.73 \cdot 10^{-9}$	$-1.76 \cdot 10^{-13}$	$-1.97 \cdot 10^{-7}$	$4.41 \cdot 10^{-11}$
0.006	11.460	0.1100	$6.05 \cdot 10^{-12}$	$-3.43 \cdot 10^{-9}$	$1.58 \cdot 10^{-16}$	$1.52 \cdot 10^{-8}$	$-7.28 \cdot 10^{-12}$
0.020	3.526	0.1103	$5.13 \cdot 10^{-12}$	$-1.48 \cdot 10^{-9}$	$1.02 \cdot 10^{-13}$	-	-
0.030	0.623	0.1105	$4.46 \cdot 10^{-12}$	-	-	-	-

Tabla 5.24. Valores de las variables implicadas en las ecuaciones de concentración de cloruros y fracción de volumen

En ella, el término ∇FPC es despreciable frente al término $\nabla \cdot (D_c \nabla C_{f,c})$, puesto que existe una relación entre ambos superior a 1000. Además, cabe destacar el significado del signo negativo del mismo, que indica que el desplazamiento de los cloruros es hacia la frontera. Así, el principal efecto de la presión capilar para el caso estudiado es su influencia sobre la entrada o salida de agua en la frontera del hormigón armado.

Coeficiente de difusión

Este coeficiente, el de mayor influencia en el proceso de difusión de cloruros se estudia por separado. A continuación, se muestran figuras de su distribución a distintos días.



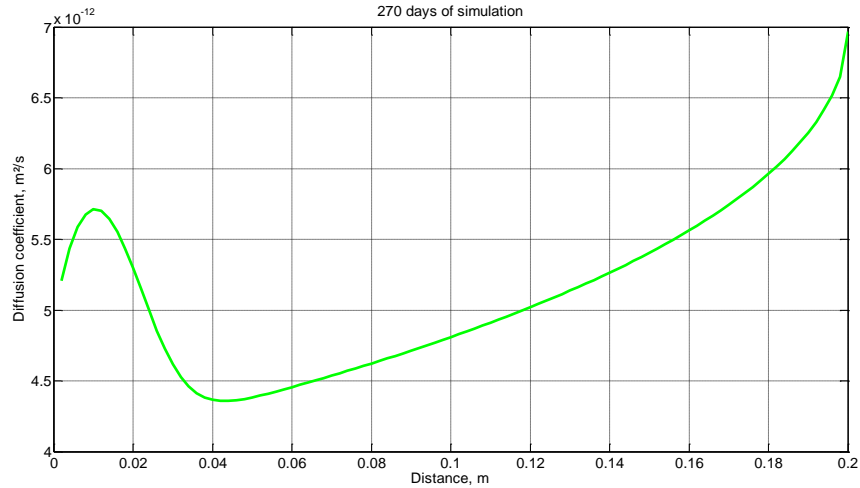


Figura 5.15. Coeficiente de difusión a los 180, 210, 240 y 270 días (proceso de mojado-secado), material 1

Este coeficiente depende de la saturación y de los cambios de temperatura

$$D_c = D_{exp} \sqrt{\frac{\phi}{\phi_l}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{\frac{1}{e}} \right)^{e^2} \right] \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]\right),$$

Estudiamos primero el efecto de la saturación por ser el más influyente, dejando para más adelante el estudio de la influencia de la temperatura. Como puede observarse, los pequeños cambios en la saturación, comprendida en un rango entre 0.97 y 1, tienen un relativo efecto sobre el coeficiente de difusión, ya que su valor varía entre $4.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ y $7.0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Esto es, una ratio de 1.63 entre el valor máximo y mínimo. Esta diferencia afecta considerablemente a la difusión de los iones cloruro en el interior del hormigón armado. Además, como puede observarse la curva de distribución del coeficiente de difusión es un reflejo de la curva de distribución de la saturación.

Aprovechando la tabla desarrollada para el estudio de la influencia de la presión capilar, podemos determinar la influencia del coeficiente de difusión sobre el resto de variables. Así, desarrollando matemáticamente la expresión del transporte de cloruros se tiene que:

$$\frac{\partial C_{t,c}}{\partial t} = \nabla(D_c \phi_l \nabla C_{f,s}) - \nabla \left[\left(\frac{k C_{f,s}}{v_l \phi_l} \right) \left(\frac{\partial p_c}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c}{\partial T} \nabla T \right) \right]$$

Dado que en la nueva expresión esta variable se encuentra en un solo término se puede estudiar su influencia. La siguiente tabla muestra el valor de cada uno de los sumandos.

Posición (m)	$C_{f,s}$ (kg/m ³ solución)	ϕ_l	D_c (m ² /s)	$\phi_l \nabla C_{f,s}$	$D_c \phi_l \nabla C_{f,s}$	FPC	$\nabla(D_c \phi_l \nabla C_{f,s})$	∇FPC
0.002	8.821	0.1099	$5.66 \cdot 10^{-12}$	72.51	$4.10 \cdot 10^{-10}$	$-1.76 \cdot 10^{-13}$	$-1.97 \cdot 10^{-7}$	$4.41 \cdot 10^{-11}$
0.006	11.46	0.1100	$6.05 \cdot 10^{-12}$	-62.34	$-3.77 \cdot 10^{-10}$	$1.58 \cdot 10^{-16}$	$1.52 \cdot 10^{-8}$	$-7.28 \cdot 10^{-12}$
0.02	3.526	0.1103	$5.13 \cdot 10^{-12}$	-32.02	$-1.64 \cdot 10^{-10}$	$1.02 \cdot 10^{-13}$	-	-
0.03	0.6232	0.1105	$4.46 \cdot 10^{-12}$	-	-	-	-	-

Tabla 5.25. Valores de las variables implicadas en las ecuaciones de concentración de cloruros

El término $\nabla \left[\left(\frac{kC_{f,s}}{v_l \phi_l} \right) \left(\frac{\partial p_c}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c}{\partial T} \nabla T \right) \right]$ de dicha tabla es despreciable frente al término $\nabla(D_c \phi_l \nabla C_{f,s})$, puesto que existe una relación entre ambos superior a tres órdenes de magnitud. Por tanto, el parámetro D_c muestra su importancia por partida doble. Por un lado, regula la rapidez de entrada de iones cloruros al interior del hormigón y, por otro, establece el peso de la expresión $D_c \phi_l \nabla C_{f,s}$. El factor $\phi_l \nabla C_{f,s}$ tiene un valor absoluto máximo cercano a 100, ya que viene determinado por la diferencia de concentración entre una celda y su adyacente. Cuando los valores de concentración de cloro en el interior del hormigón son cercanos a los de la frontera este factor decrece, puesto que la diferencia de concentración entre las celdas es menor. Estos valores son independientes de D_c , y por tanto del tipo de hormigón. Sin embargo, D_c puede variar de $1 \cdot 10^{-12}$ a $1 \cdot 10^{-10}$ m²/s en función del tipo de hormigón, lo que podría modificar el valor de $D_c \phi_l \nabla C_{f,s}$ hasta en 100 veces.

5.2.1.2 Curvas de evolución

Una vez se ha estudiado el efecto de las principales variables implicadas en el proceso de secado-mojado, para una mejor ilustración de los fenómenos descritos anteriormente, se presentan las curvas de evolución temporal de las dichas variables.

En primer lugar, las [figuras 5.16](#) y [5.17](#) muestran la concentración de cloruros libres (kg/m³ de hormigón) y cloruros combinados, respectivamente, en posiciones típicas del medio: a 0.2 cm, a 1.8 cm y a 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales. En la primera posición (0.2 cm, cerca de la frontera) se observa que la concentración de ambos tipos de cloruros va creciendo durante el periodo de mojado (entrada de cloruro) hasta alcanzar un valor prácticamente asintótico de aproximadamente 2 kg/m³ de hormigón para cloruros libres y de 7.4 kg/m³ de hormigón para cloruros combinados. En la segunda posición (1.8 cm, más retirada de la frontera) la concentración crece monótonamente (entrada de cloro) pero sin alcanzar el nivel de saturación, incluso más allá del intervalo de mojado. Más lejos (4.8 cm), la concentración apenas cambia (el proceso de difusión no alcanza esa región). El hecho de que las curvas de cloro libre y ligado de cada figura se intersecten justo al cabo de 270 días es circunstancial, en este punto deberían cruzarse y seguir cada una su tendencia.

Una vez se inicia el proceso de secado (180 días), en la posición de 0.2 cm la concentración de ambos cloruros cae monótonamente; los cloruros en torno a esta posición se difunden tanto hacia el interior (en menor grado) como hacia el exterior (en mayor grado por el mayor gradiente de concentración global). A 1.8 cm, como hemos mencionado, apenas se aprecia el efecto frontera y, mucho menos, a 4.8 cm. En teoría, por encima de 270 días, las curvas de concentración de la [figura 5.16](#) seguirían descendiendo hasta hacer los gradientes muy homogéneos terminando (muy lentamente) por crear un escenario de salida de cloro hacia la frontera en todo el dominio.

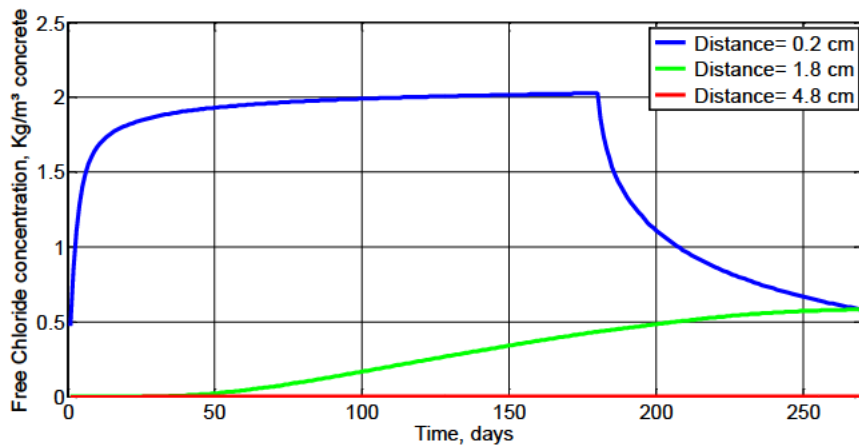


Figura 5.16. Concentración de cloruros libres (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

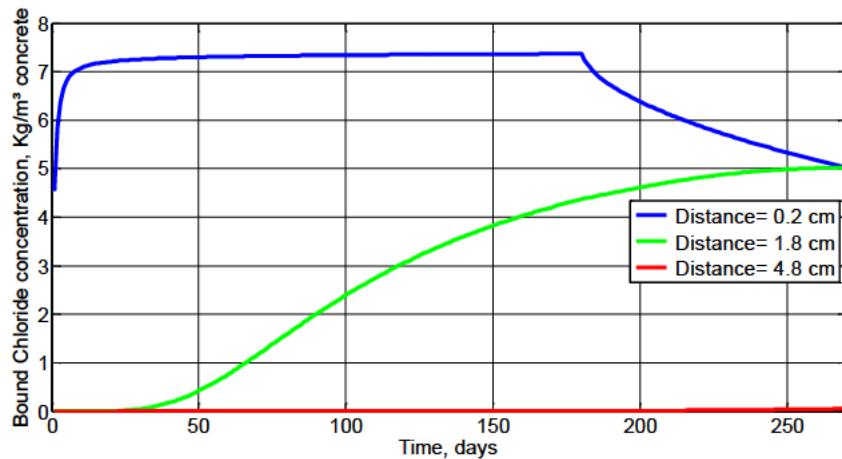


Figura 5.17. Concentración de cloruros combinados (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

Si bien se trata de cambios muy poco apreciables, como hemos visto en las figuras anteriores, es interesante representar las evoluciones temporales de la porosidad y fracción de volumen

(figura 5.18) grado de saturación (figura 5.19) y densidad (figura 5.20) en las posiciones típicas estudiadas. Veamos la influencia de cada una de estas variables sobre el proceso de difusión.

Porosidad, fracción de volumen, saturación y densidad

La [figuras 5.18](#), [5.19](#), [5.20](#) y [5.21](#) muestran los perfiles de porosidad, fracción de volumen o contenido de solución en los poros, grado de saturación (cociente entre fracción de volumen y porosidad) y la densidad de la disolución para distintas posiciones.

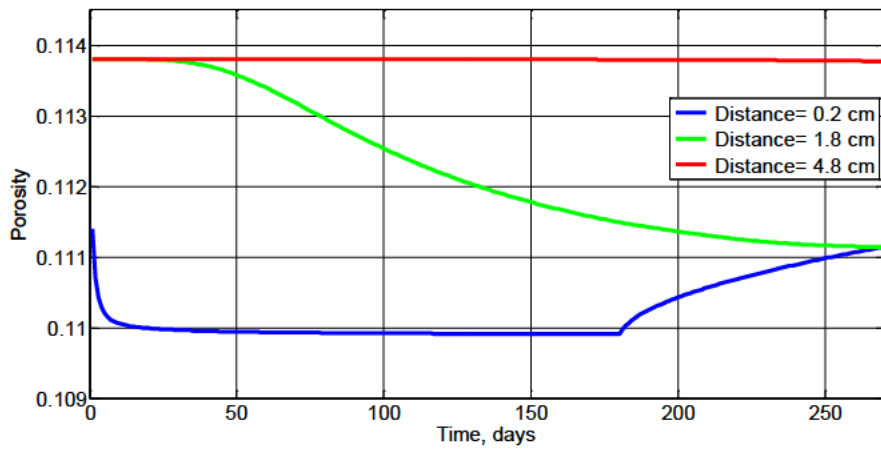


Figura 5.18. Porosidad a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

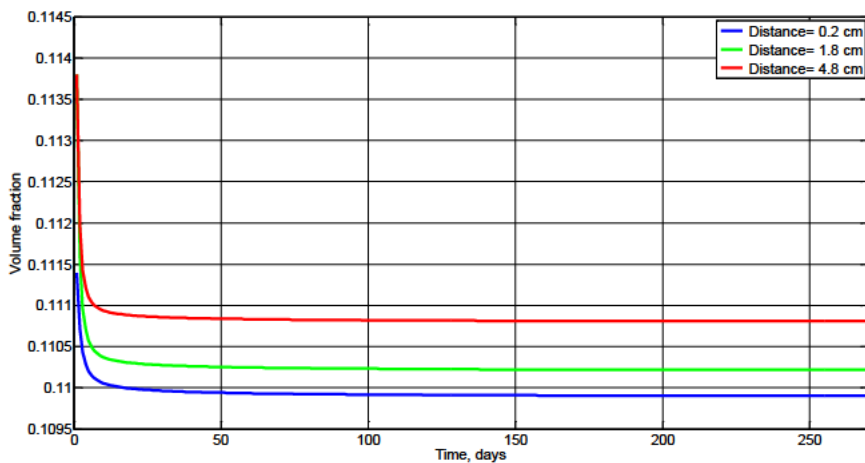


Figura 5.19. Fracción de volumen a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

La [figura 5.18](#) muestra que, para una distancia de 0.2 cm, la porosidad disminuye hasta alcanzar un valor asintótico debido a que también se produce un valor asintótico en las

concentraciones de cloruros libres y ligados. Sin embargo, una vez iniciado el proceso de secado, al disminuir la concentración de cloruros se produce un aumento de la porosidad. Para una distancia de 1.8 cm, se produce una disminución de la porosidad continuada y más suavizada que en el caso anterior ya que la entrada de cloruros ha sido más progresiva y no se ha visto afectada por el efecto del secado.

Por otro lado, la fracción de volumen (figura 5.19) disminuye levemente en todas las posiciones, siendo más acentuado este descenso cuanto más próximos nos encontramos de la frontera. Esto se debe a la entrada de cloruros y a su efecto sobre la densidad, viscosidad, etc.

Así, puede verse como la densidad (figura 5.20) aumenta al aumentar la entrada de cloruros a una distancia de 0.2 cm, para posteriormente disminuir por el descenso de la concentración. A una distancia de 1.8 cm se produce un aumento continuado de la densidad por la propia entrada de cloruros y finalmente a 4.8 cm prácticamente no varía porque la concentración de cloruros es próxima a un valor nulo. Cabe hacer mención especial a la fracción de volumen a una distancia de 4.8 cm, puesto que este caso no existe variación de la densidad y no se debería producir un cambio de la fracción de volumen. Este efecto se explicará más adelante cuando se hayan presentado las figuras del resto de variables implicadas.

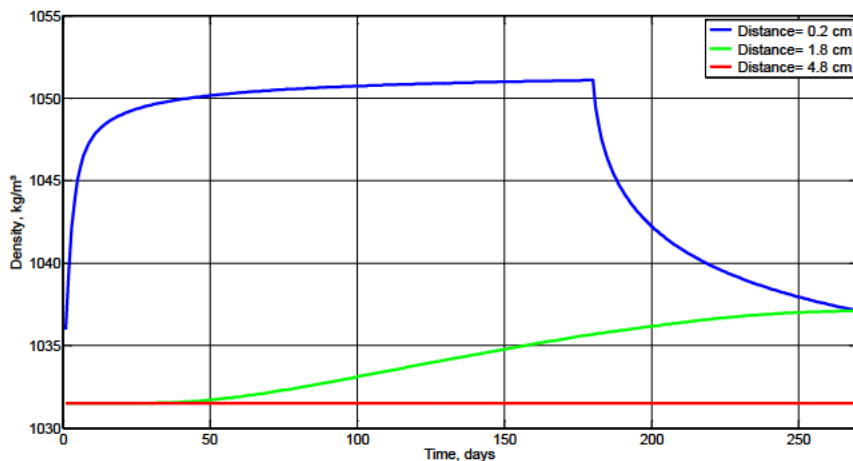


Figura 5.20. Densidad de la solución a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

En cuanto a la saturación (figura 5.21) observamos un efecto singular debido a lo explicado anteriormente sobre la fracción de volumen. Para una distancia de 4.8 cm se ha alcanzado un equilibrio de saturación a un valor inferior a la unidad debido a los procesos de difusión del agua al verse afectada por cambios en las distintas variables (densidad, viscosidad, etc.). Sin embargo, para una distancia de 1.8 cm la saturación al principio cae por debajo del valor de 4.8

cm, pero al aumentar el tiempo, debido a la disminución de la porosidad y al proceso de difusión del agua, este valor aumenta por encima de 4.8 cm. Finalmente, para una distancia de 0.2 la saturación presenta en el proceso de mojado un valor unidad debido a que se produce un gran descenso de la porosidad haciendo que los poros estén completamente saturados de agua. Cabe indicar que el valor máximo que puede tomar la fracción de volumen, dada por su propia definición, es el valor de la porosidad.

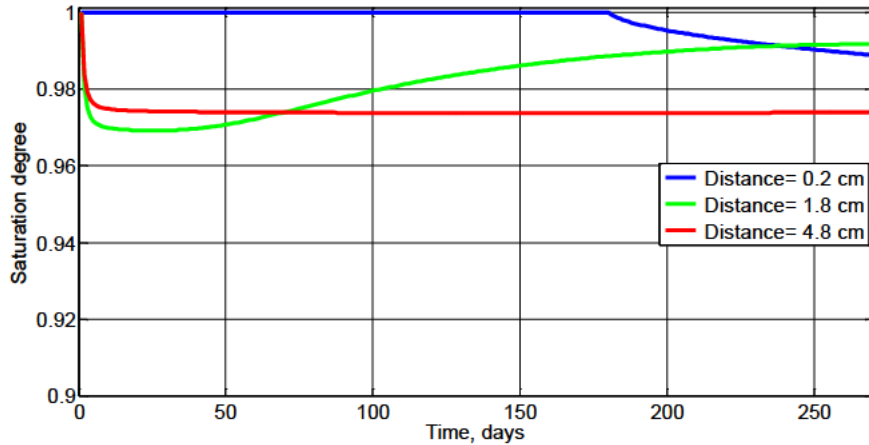


Figura 5.21. Grado de saturación a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

Presión capilar y viscosidad

A continuación se va estudiar la evolución a diferentes profundidades de la presión capilar y de la viscosidad.

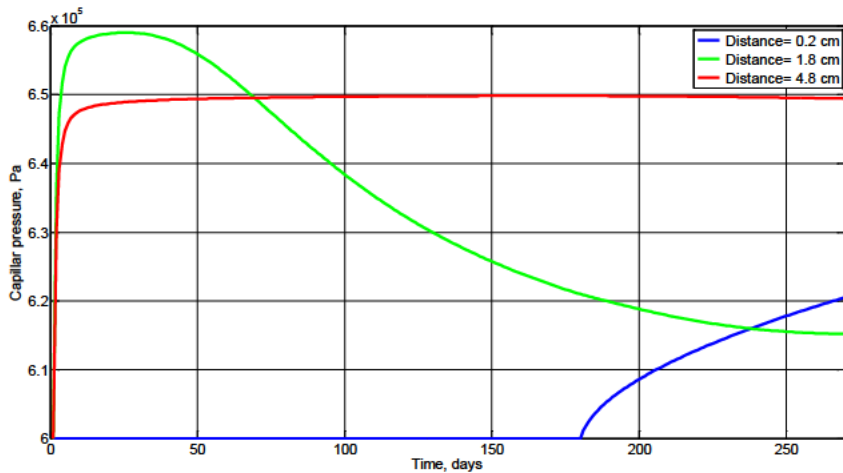


Figura 5.22. Evolución de la presión capilar a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

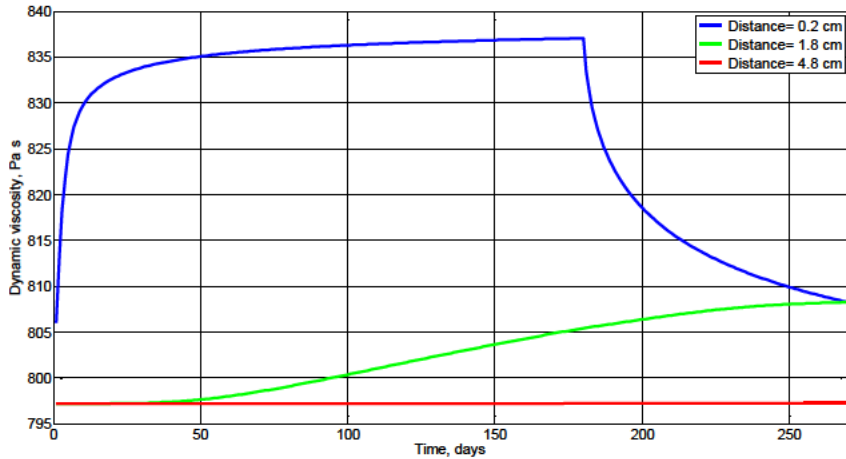


Figura 5.23. Evolución de la viscosidad a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

La curva de presión capilar es un reflejo del comportamiento de la saturación, sin embargo la curva de viscosidad presenta un comportamiento reflejo a la entrada de cloruros, por lo que a una distancia de 4.8 cm muestra un valor constante.

Una vez se ha simulado el comportamiento de todas las variables se procede a estudiar el comportamiento extraño reflejado por la fracción de volumen a una distancia de 4.8 cm. Si observamos la expresión que rige el comportamiento de esta variable,

$$\phi_l \frac{\partial(\rho_l)}{\partial t} + \rho_l \frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} = \rho_l \nabla \cdot \left[\frac{k_l}{\nu_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \right) \right] + \frac{k_l}{\nu_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial T} \nabla T \right) \nabla \cdot [\rho_l],$$

y teniendo en cuenta que la densidad y la viscosidad son constantes en este punto, la expresión anterior puede reducirse a

$$\frac{\partial(\phi_l)}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\frac{k_l}{\nu_l} \left(\frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c^{ma}}{\partial \phi} \nabla \phi \right) \right]$$

Como puede verse es la propia variación espacial de la porosidad, $\nabla \phi$, la que influye inicialmente sobre el resto de términos, $\frac{dp_c^{ma}}{d\phi_l}(\phi_l, \phi, T) = -\frac{a_1 \psi_1(T)}{\phi} \left(\frac{\phi_l}{\phi}\right)^{-(a_1+1)}$ y $\frac{dp_c^{ma}}{d\phi}(\phi_l, \phi, T) = \frac{a_1 \psi_1(T) \phi_l}{\phi^2} \left(\frac{\phi_l}{\phi}\right)^{-(a_1+1)}$, haciendo disminuir la fracción de volumen. Posteriormente, influye también la variación espacial de la variable ($\nabla \phi_l$).

Coefficiente de difusión

Dado que este coeficiente es el que mayor influencia tiene sobre el proceso de difusión de cloruros se ha decidido estudiar aparte. A continuación se muestra la figura de su evolución en distintos puntos.

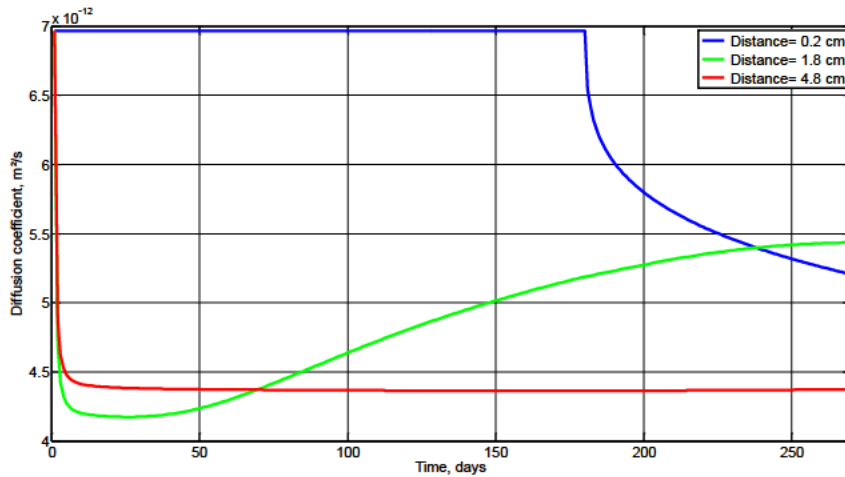


Figura 5.24. Evolución del coeficiente de difusión a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

El comportamiento del coeficiente de difusión (figura 5.24) es un reflejo de lo que le ocurre en la saturación, por lo que el valor a una distancia de 0.2 cm es constante debido a la explicación dada anteriormente. El coeficiente de difusión depende de dos variables, grado de saturación y temperatura. Así, para ver la influencia de cada una de ellas se va a proceder a variar una manteniendo la otra constante. Para estudiar la influencia de la temperatura se ha tomado la expresión

$$D_c = D_{exp} \sqrt{\frac{\phi}{\phi_1}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\phi_1}{\phi} \right)^{\frac{1}{e}} \right) \right]^{e-2} \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]\right)$$

y se le ha dado valor unidad al término $D_{exp} \sqrt{\frac{\phi}{\phi_1}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\phi_1}{\phi} \right)^{\frac{1}{e}} \right) \right]^{e-2}$, mostrándose la relación entre D_c y T en la siguiente figura.

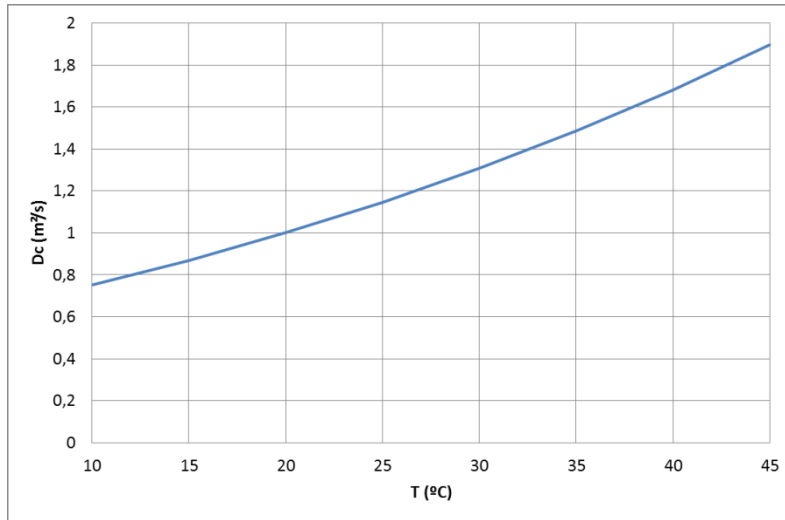


Figura 5.25. Relación del coeficiente de difusión con la temperatura

En el caso que nos atañe, el incremento de temperatura de 25°C a 30°C supondría un incremento en el coeficiente de difusión de 1.14 veces.

Por otro lado, para estudiar la influencia del grado de saturación sobre D_c se ha tomado una temperatura de 20°C, que hace que el término $\exp\left(-\frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right]\right)$ tome un valor unidad, y un valor unidad para D_{exp} , pudiéndose así establecer claramente su influencia

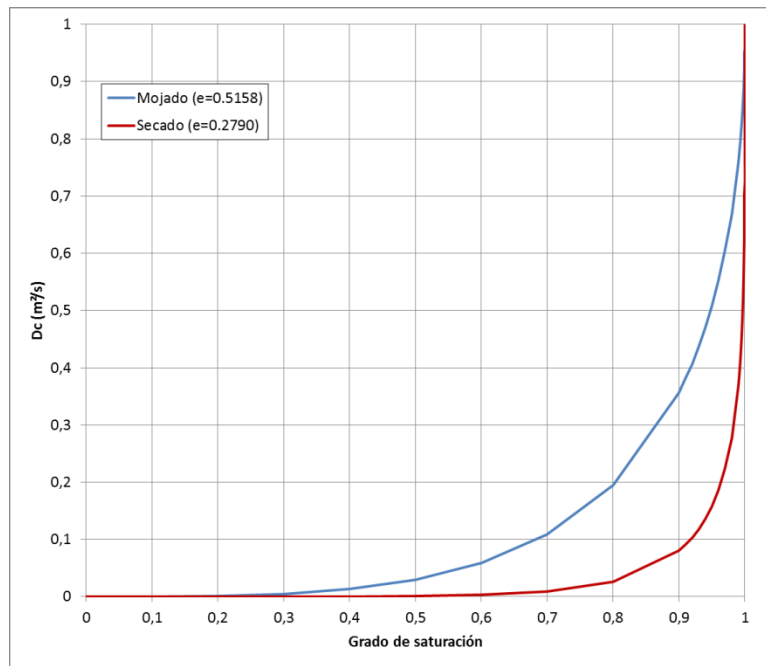


Figura 5.26. Relación del coeficiente de difusión con el grado de saturación

El grado de saturación puede hacer que D_c varíe entre un valor nulo hasta un valor máximo de D_{exp} . Si comparamos el efecto del ciclo de mojado o secado, nos encontramos que, para el de secado, D_c toma un valor prácticamente nulo hasta una saturación cercana a 0.8, sin embargo para el ciclo de mojado, el valor deja de ser nulo cerca de 0.4 unidades de saturación.

Los valores de e varían entre 0.5 y 0.6 para los ciclos de mojado, y entre 0.2 y 0.3 para los de secado [Fenaux 2012], lo que hace que nos encontremos con curvas similares a éstas para los distintos materiales.

Por tanto, si comparamos el peso que tiene tanto la temperatura como el grado de saturación sobre el coeficiente de difusión, encontramos que este último es el que más influencia tiene.

Estudio del ingreso total de distintas variable a través de la frontera

En la siguiente figura estudiamos la evolución temporal de los distintos tipos de cloro que atraviesan el material.

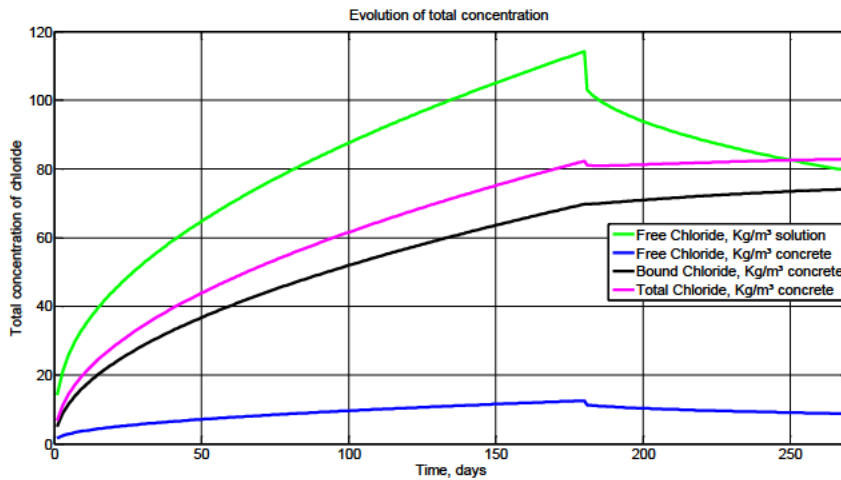


Figura 5.27. Cloro que cruza la frontera del hormigón, material 1

El cloro total (kg/m^3 de hormigón) que se encuentra en el interior del hormigón es la suma de los cloruros libres (kg/m^3 de hormigón) y ligados (kg/m^3 de hormigón). El cloro precipitado no se ha representado por ser nulo su valor en todo instante para el escenario propuesto.

Los valores de este cloro total crecen hasta que se inicia el proceso de secado (180 días), momento en que siguen la evolución ya explicada por las figuras anteriores.

La explicación (en parte) del fenómeno de aumento del cloro ligado que sigue al periodo de secado se debe a la forma de las isotermas, particularmente la de Langmuir asumida en este caso, [figura 5.28](#). Para esta dependencia, los valores de concentración de cloro libre se encuentran comprendidos entre 1 y 2, y las concentraciones de cloro combinado toman valores entre 6 y 7.2. Sin embargo, para valores de concentración de cloruros libres comprendidos entre 0 y 1 los cloruros combinados oscilan entre 0 y 6. Así, a la emergencia de los primeros iones de cloro libres le sigue una formación creciente de cloruros ligados fácilmente con el hormigón; pero éstos tienden a saturar el fenómeno de fijación dando lugar a que un crecimiento mayor de iones libres no produzca un crecimiento proporcional de cloruros ligados. Con todo, en la zona cercana a la frontera exterior se produce un descenso de la concentración de cloruros libres que hace disminuir proporcionalmente la concentración de cloruros combinados en dicha zona, mientras que en el interior del hormigón empiezan a aparecer zonas con concentraciones de cloruros libres pequeñas que producirán un aumento proporcional de cloruros ligados, superior en su conjunto a la pérdida producida en la zona cercana a la frontera.

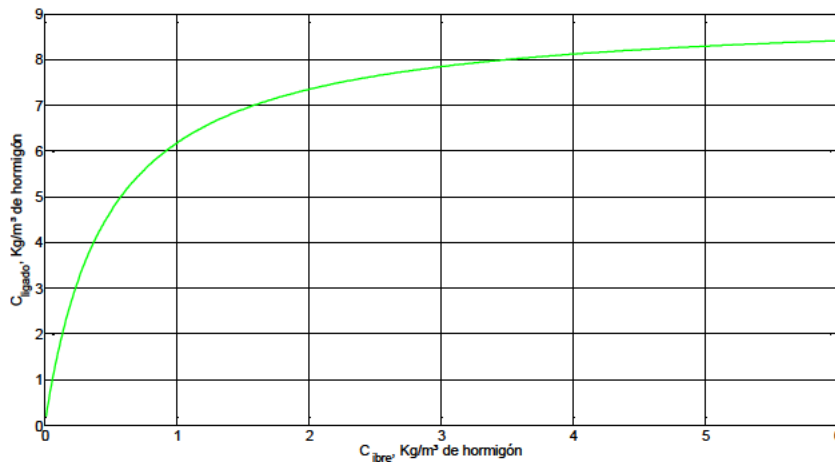


Figura 5.28. Isoterma de Langmuir, material 1

Para terminar, la [figura 5.29](#) muestra la evolución temporal de la porosidad y la fracción de volumen global en todo el medio. Su cociente (grado de saturación) se muestra en la [figura 5.30](#).

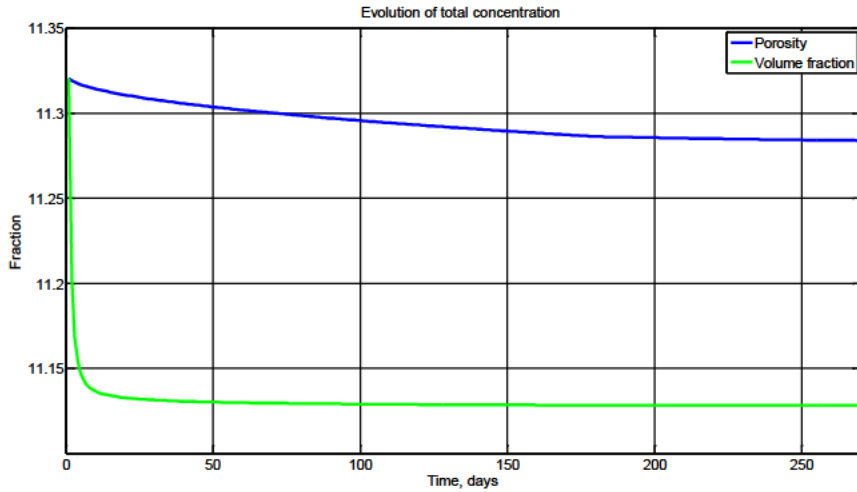


Figura 5.29. Evolución de la porosidad y la fracción de volumen globales, material 1

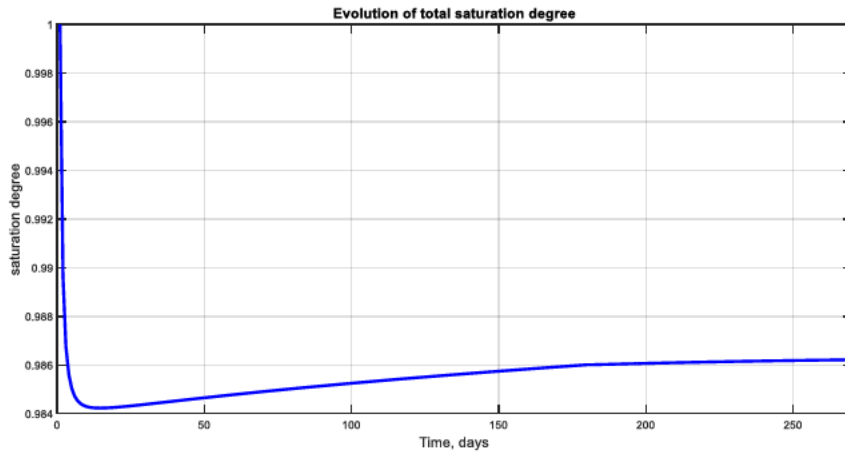


Figura 5.30. Evolución del grado de saturación global, material 1

La porosidad desciende cerca de la frontera exterior debido a la producción de sales por los cloruros ligados, mientras que la fracción de volumen experimenta una disminución suave hacia la misma frontera por la compleja influencia de todas las variables.

En cuanto a la saturación, debido a que es una combinación de los efectos de las variables anteriores, inicialmente sufre un descenso acentuado reflejo de la caída inicial de la fracción de volumen, para posteriormente recuperarse levemente debido a la disminución suave de la fracción de volumen y a la mayor caída de la porosidad.

5.2.2 Material 2

5.2.2.1 Curvas de distribución

Las siguientes figuras representan las distribuciones de cloruros correspondiente al último día de mojado (día 180) y a distintas edades durante el proceso de secado (210, 240 y 270 días).

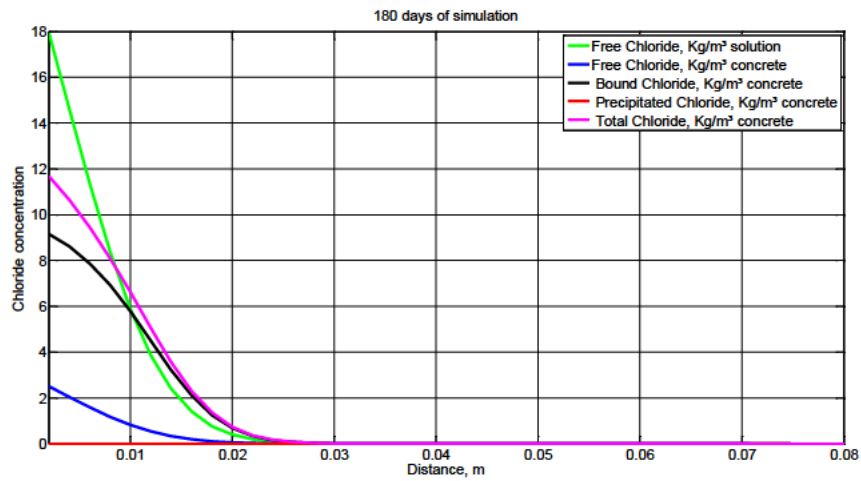


Figura 5.31. Concentración de cloruros a los 180 días del proceso de mojado, material 2

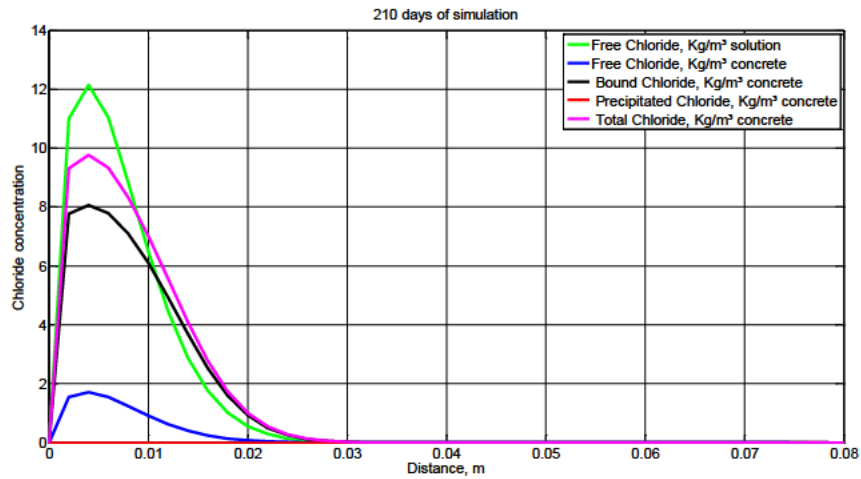


Figura 5.32. Distribución de la concentración de cloruros a los 210 días del proceso de mojado-secado para el material 2

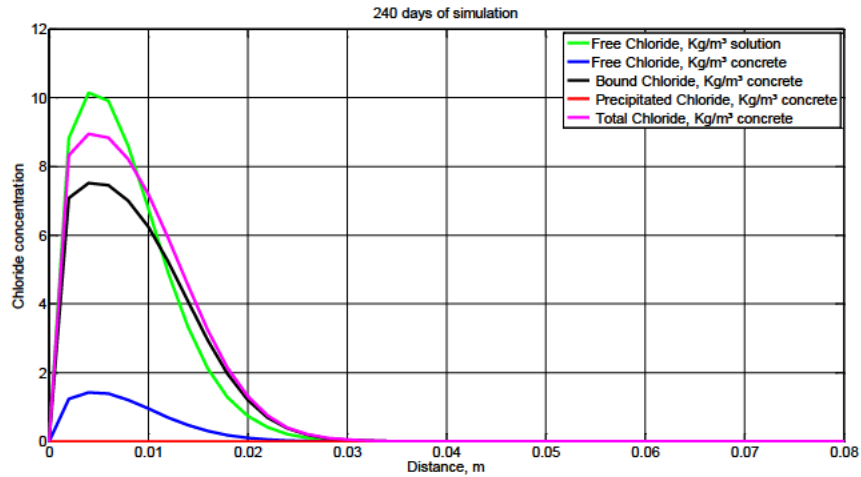


Figura 5.33. Distribución de la concentración de cloruros a los 240 días del proceso de mojado-secado para el material 2

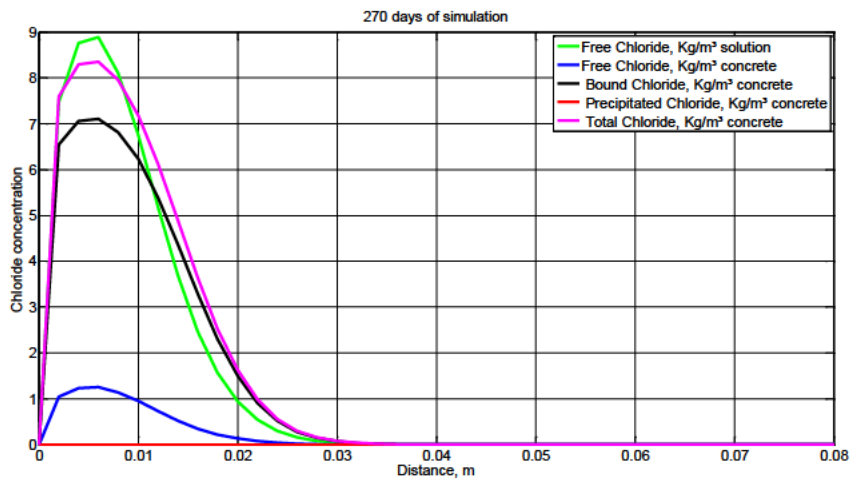


Figura 5.34. Distribución de la concentración de cloruros a los 270 días del proceso de mojado-secado para el material 2

La [figura 5.31](#) muestra el proceso de salida de cloruros de la estructura de hormigón. De acuerdo con la misma, el proceso de corrosión de la armadura (concentraciones de cloruros libres entre 0.6 y 1.2 kg/m³ de hormigón [[Xianming y col. 2012](#)]) se inicia hasta una distancia de 1.1 cm.

Como ocurría para el material 1, se observa que el tiempo necesario para disminuir la concentración de cloruros libres por debajo del umbral de inicio de corrosión es mayor. Recordamos aquí las dos direcciones en que se produce el movimiento de la concentración de cloruros, una de penetración más hacia el interior del hormigón y otra de desplazamiento hacia el exterior. Debido a este fenómeno se observa ([figuras 5.31](#) y [5.32](#)) que a una distancia de 2 cm la concentración de cloruros libres pasa de un valor de 0.397 kg/m³ de solución a los

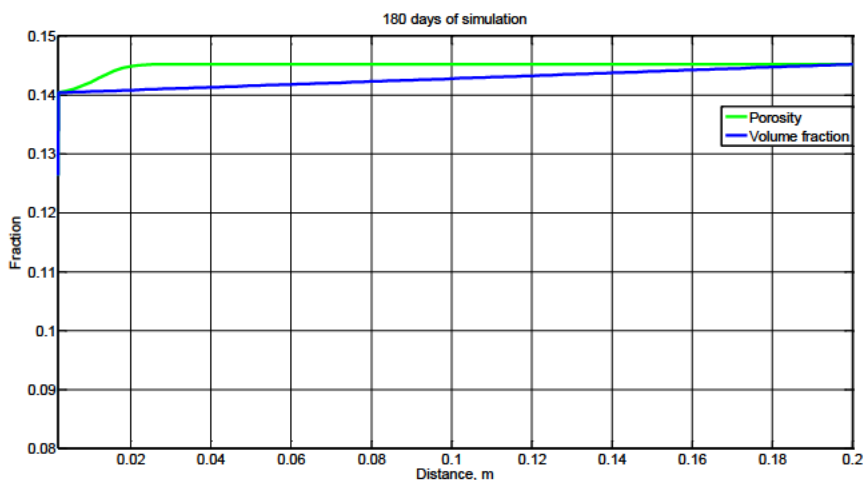
180 días a 0.558 kg/m^3 a los 210 días. Sin embargo, a una distancia de 0.4 cm disminuye de 14.6 kg/m^3 de solución a los 180 días a 12.4 kg/m^3 a los 210 días.

Si nos fijamos en los datos de la [tabla 5.26](#), donde se han seleccionado tres distancias diferentes a las que se produce el avance de los cloruros, podemos constatar el efecto de movimiento en las dos direcciones. Efectivamente, observamos que a 0.2 cm se produce un brusco descenso de las concentraciones debido a que los cloruros se difunden en ambas direcciones, hacia dentro del hormigón y hacia el exterior. A una distancia de 1 cm, se observa un leve incremento en las concentraciones para luego disminuir. En la posición más profunda (1.8 cm) la concentración vuelve a aumentar debido al efecto de la difusión de cloruros de las celdas adyacentes.

Posición (cm)	Tiempo de exposición (días)	Concentración de cloruros libres (kg/m^3 solución)	Concentración de cloruros libres (kg/m^3 hormigón)	Concentración de cloruros combinados (kg/m^3 hormigón)
0.2	180	17.930	2.517	9.163
	210	10.990	1.543	7.767
	240	8.817	1.238	7.079
	270	7.464	1.048	6.548
1	180	5.888	0.828	5.795
	210	6.489	0.912	6.104
	240	6.767	0.951	6.238
	270	6.740	0.948	6.226
1.8	180	0.767	0.108	1.246
	210	1.017	0.143	1.602
	240	1.287	0.181	1.961
	270	1.563	0.220	2.306

Tabla 5.26. Concentraciones de cloruros para distintos tiempos de exposición y distancias para el material 2

Las [figuras 5.35](#) y [5.36](#) muestran la distribución de la porosidad, fracción de volumen y saturación en los días 180, 210, 240 y 270, respectivamente.



Capítulo 5. Simulación y resultados

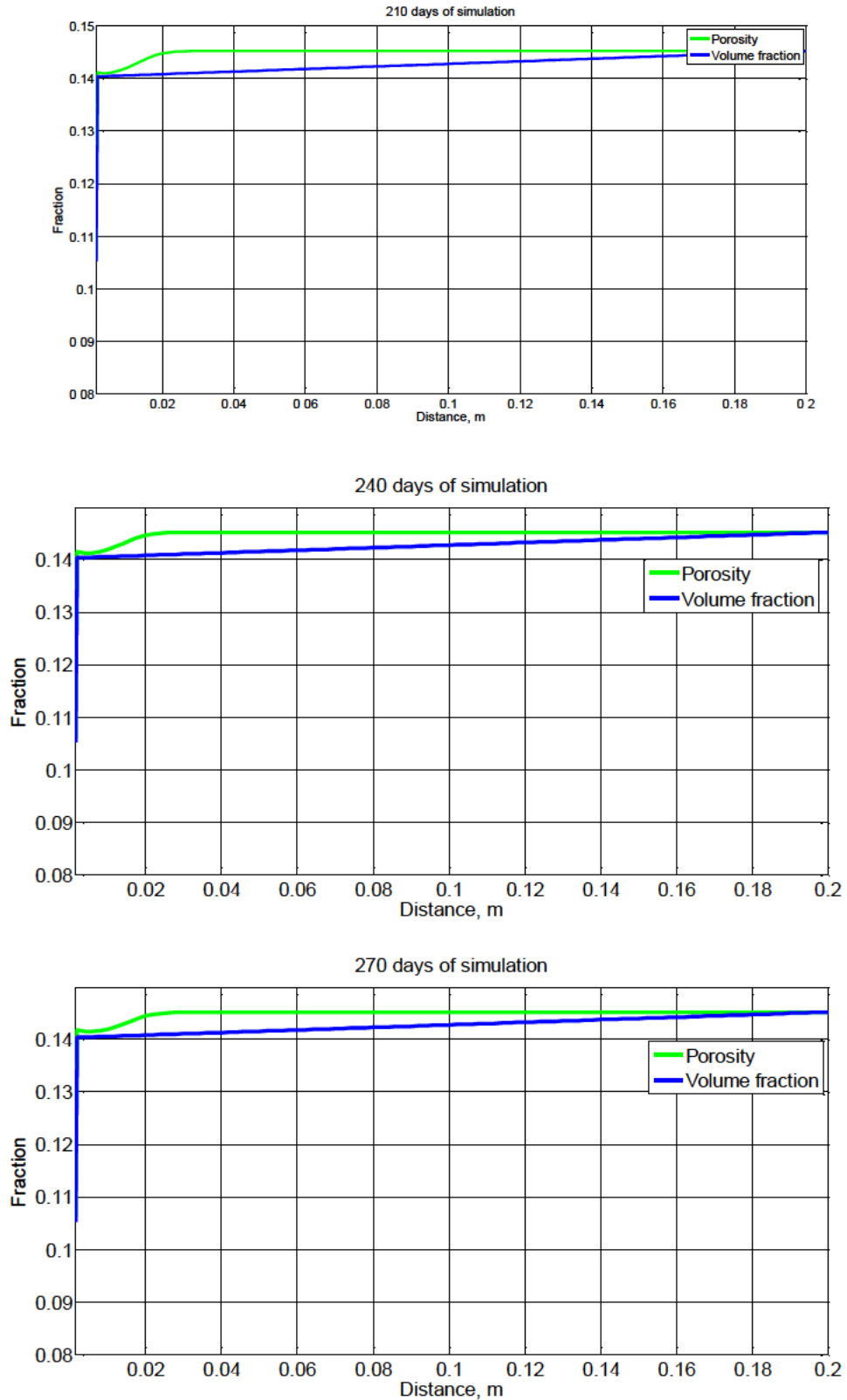
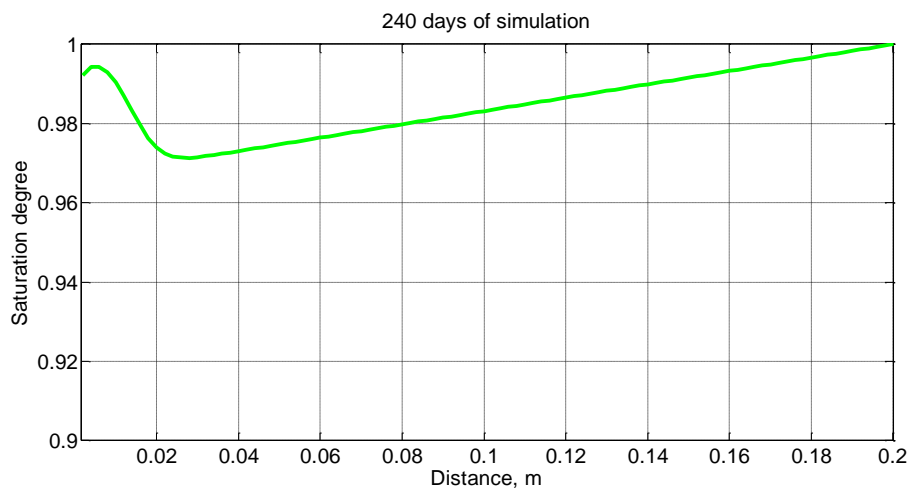
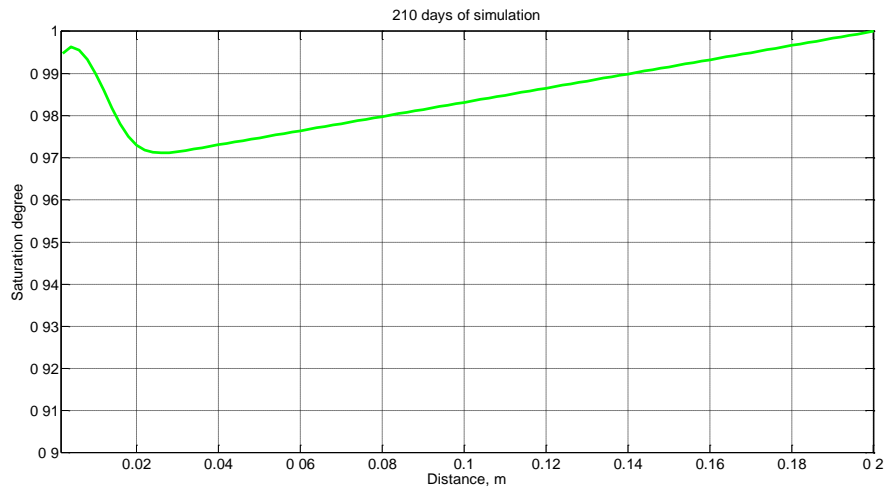
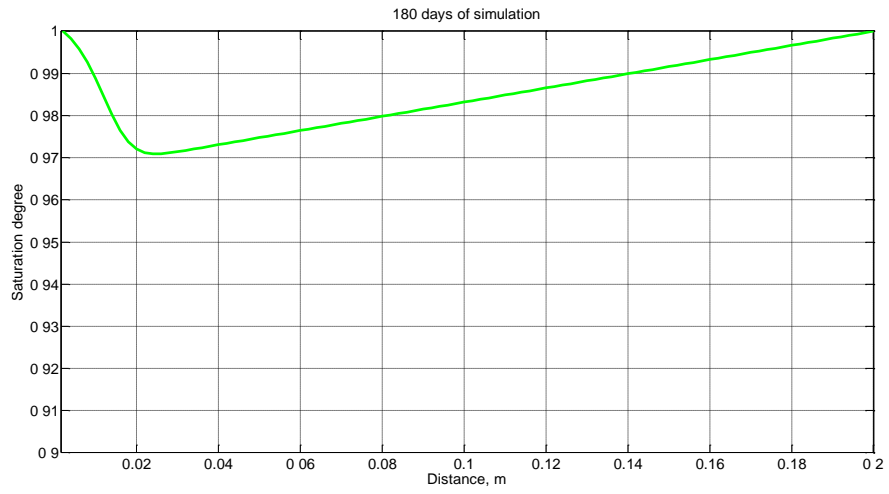


Figura 5.35. Distribución de la porosidad y fracción de volumen a los 180, 210, 240 y 270 días (proceso de mojado-secado), material 2

Capítulo 5. Simulación y resultados



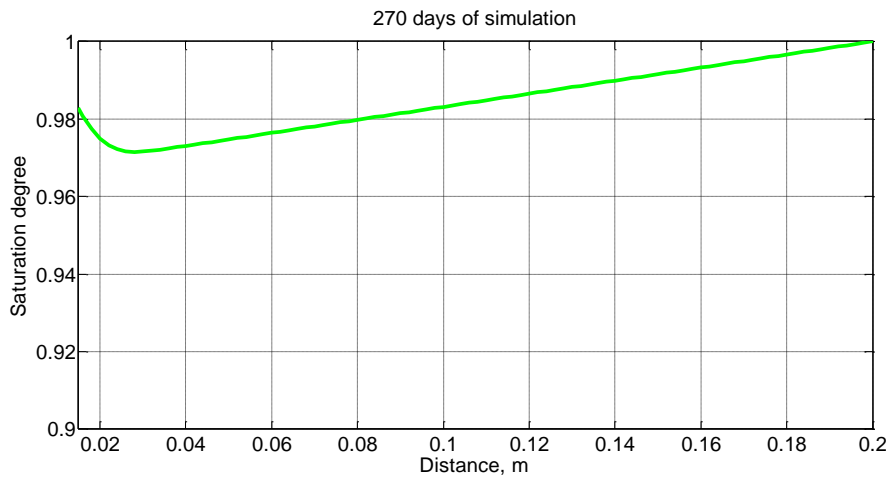


Figura 5.36. Distribución del grado de saturación a los 180, 210, 240 y 270 días (proceso de mojado-secado), material 2

En todas estas figuras observamos una disminución de la saturación con el tiempo, partiendo de un valor unidad de saturación en que la porosidad y la fracción de volumen igualan sus valores. Este curioso efecto, lógico para el proceso de secado por la evaporación del agua en los poros, no lo es tanto para el proceso de mojado, y puede explicarse a través de la expresión [2.94](#) para el cálculo de la fracción de volumen tal y como se describe en el [apartado 5.2.1.1](#).

5.2.2.2 Curvas de evolución

En este apartado se presentan las curvas de evolución de las distintas variables implicadas en el proceso de mojado-secado para el material 2.

Las [figuras 5.37](#) y [5.38](#) representan la evolución de las concentraciones de cloruros libres y combinados a tres distancias diferentes: una cercana a la frontera (0.2 cm), otra en pleno proceso de difusión de cloruros (1.8 cm) y una última más profunda donde la entrada de cloruros es casi inapreciable (4.8 cm). Se puede observar que a la distancia de 0.2 cm se ha producido un proceso en entrada de cloruros hasta alcanzar un valor aproximado y prácticamente asintótico de 2.5 kg/m^3 de hormigón para cloruros libres (9 kg/m^3 de hormigón para cloruros combinados). Sin embargo, a la distancia de 1.8 cm existe todavía entrada de cloruros procedentes de las celdas adyacentes. Cuando comienza el proceso de secado, a 0.2 cm se observa una caída de la concentración de cloruros debida al desplazamiento de los

mismos, tanto hacia el interior del hormigón como hacia el exterior debido a la evaporación. En cambio, a una distancia de 1.8 cm no se aprecia la evaporación ya que aún se está dando un proceso de aumento de cloruros.

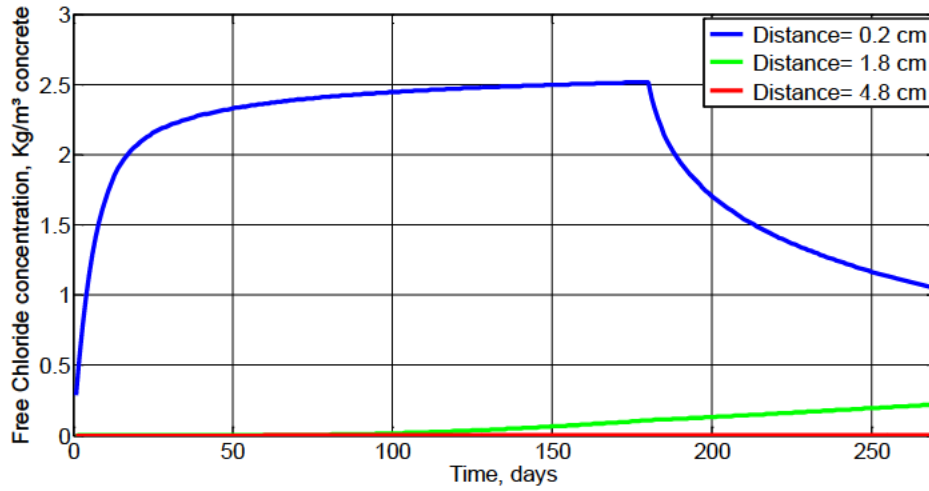


Figura 5.37. Evolución de la concentración de cloruros libres (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales para el material 2

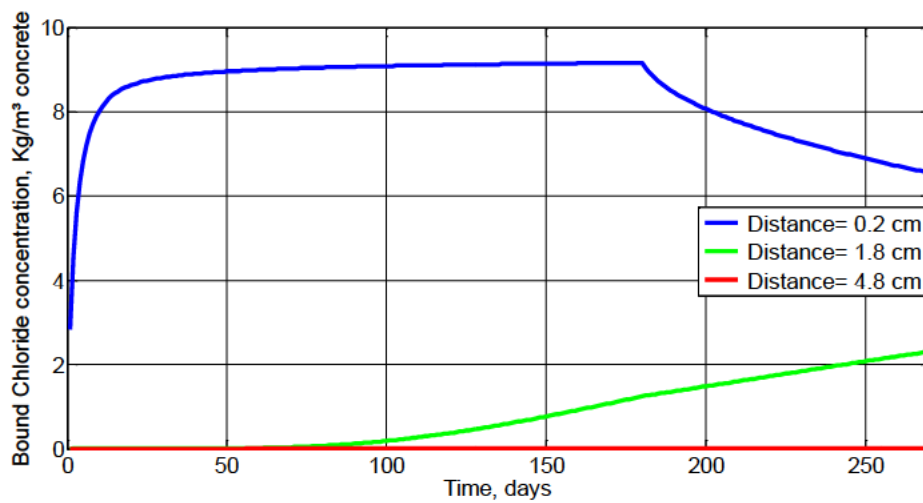


Figura 5.38. Evolución de la concentración de cloruros combinados (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales para el material 2

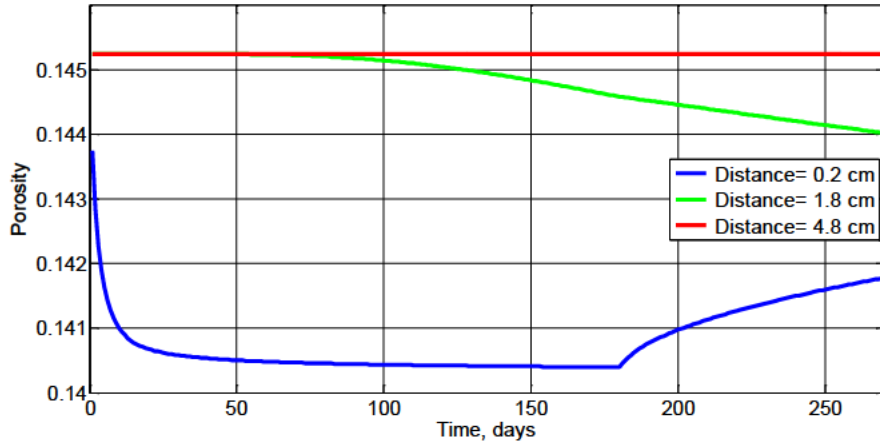


Figura 5.39. Evolución de la porosidad a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales para el material 2

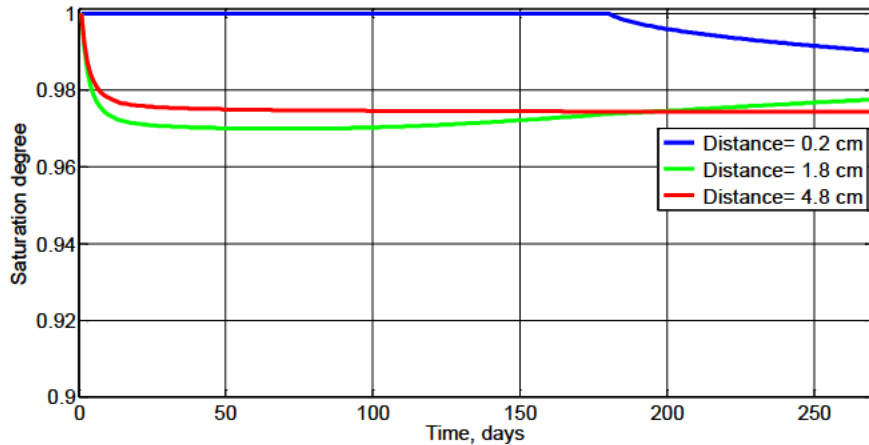


Figura 5.40. Evolución del grado de saturación a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales para el material 2

La [figura 5.41](#) muestra las curvas de evolución de la concentración total de cloruros totales en el interior del hormigón (kg/m^3 de hormigón), de la concentración total de cloruros libres (kg/m^3 de hormigón), de la concentración total de cloruros ligados (kg/m^3 de hormigón) y, finalmente, de la concentración total de cloruros libres (kg/m^3 de solución). La concentración de cloruros precipitados (kg/m^3 de hormigón) se ha obviado por ser nula en todo momento.

En las cuatro curvas se da un aumento de las concentraciones mientras se está en el periodo de mojado. En cuanto comienza el secado se observan dos tendencias diferentes, un decrecimiento de los cloruros libres (tanto expresados en kg/m^3 de hormigón como expresados en kg/m^3 de solución), y un aumento de los cloruros combinados y los cloruros

totales, estos últimos arrastrados por la tendencia de los cloruros ligados. La explicación a este efecto es similar a la descrita en la [sección 5.2.1.2](#) para el material 1.

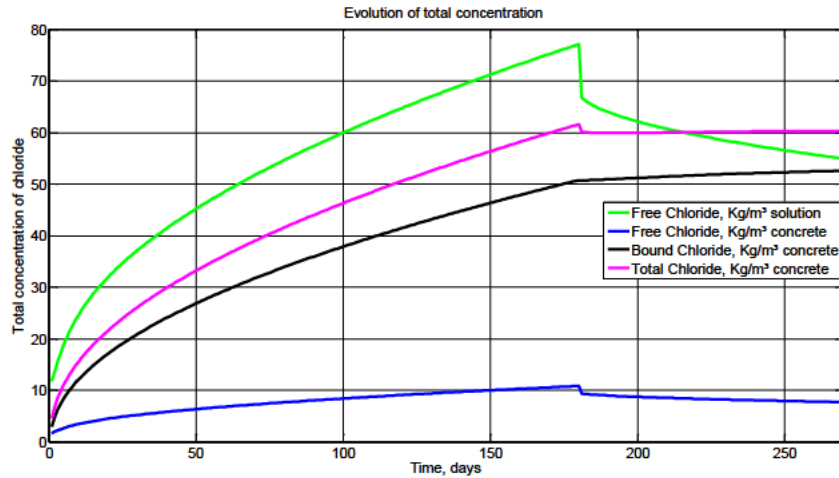


Figura 5.41. Concentración total que atraviesa la frontera de cloruros totales (Kg/m^3) de hormigón, Material 2

Por último, la [figura 5.42](#) muestra la evolución de la suma total de la porosidad y la fracción de volumen. Se observa, por un lado, un descenso constante de la porosidad debido al aumento en la concentración de cloruros ligados; por otro, la fracción de volumen muestra un ligero decrecimiento debido al cambio de todas las variables que le afectan (como se ha explicado en el [apartado 5.2.1.1](#)).

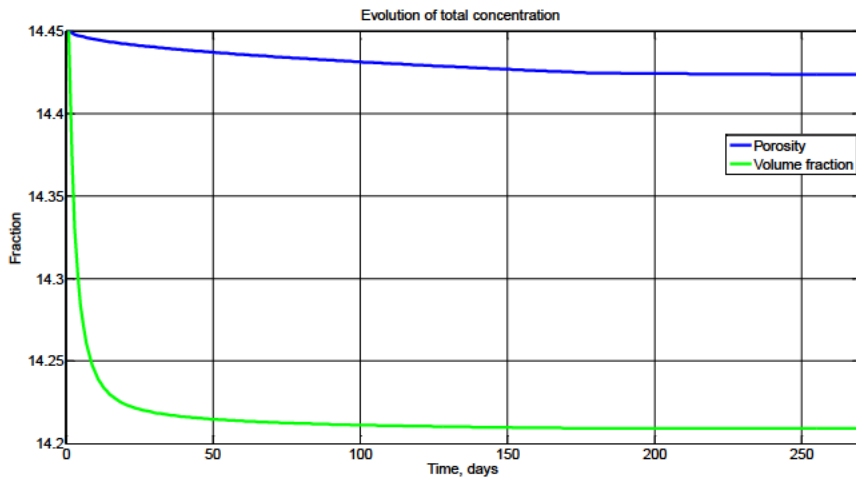


Figura 5.42. Evolución de la suma total de la porosidad y la fracción de volumen del hormigón en el material 2

5.2.3 Comparación de los materiales ante los procesos de mojado y secado

Si recordamos, la principal diferencia entre los materiales 1 y 2 es que el último contiene en su composición cenizas volantes, material puzolánico que mejora la durabilidad del hormigón en tanto en cuanto da lugar a un esqueleto más compacto, menos poroso y más tortuoso.

Estudiando las gráficas obtenidas para los materiales 1 y 2 sometidos a procesos de mojado y secado observamos lo siguiente:

- Distribución de la concentración de cloruros ([figuras 5.5 a 5.8](#) y [5.31 a 5.34](#)): Como era de esperar, la penetración de cloruros es más profunda en el material 1, pues se trata de un material menos compacto.
- Distribución de la porosidad y fracción de volumen ([figuras 5.9](#) y [5.35](#)): Ambos materiales tienen un comportamiento similar.
- Distribución del grado de saturación ([figuras 5.10](#) y [5.36](#)): En este caso, no se observa una diferencia sustancial entre ambos materiales.
- Evolución de la concentración de cloruros libres y combinados ([figuras 5.16 a 5.17](#) y [5.37 a 5.38](#)): Aquí encontramos dos efectos diferentes. Por un lado, a la distancia más cercana a la superficie, 0.2 cm, tenemos una mayor concentración de cloruros libres en el material 2. Sin embargo, a una distancia intermedia, 1.8 cm, la concentración de cloruros libres es inferior en este mismo material. Podemos explicar este hecho del siguiente modo: la porosidad inicial del material 2 es superior a la del material 1, por lo que la entrada de cloruros se produciría más rápido. En cambio, el coeficiente de difusión del material 1 es casi el doble que en el material 2, con lo que la salida de cloruros es también más rápida para el primero.
- Evolución de la porosidad ([figuras 5.18](#) y [5.39](#)): Aunque el valor de porosidad es algo superior en el material 2, la evolución de la misma es similar a la del material 1 tanto a 0.2 cm como a 4.8 cm. A la distancia intermedia de 1.8 cm, la caída de la porosidad con el tiempo es bastante más pronunciada en el material 1 que en el 2. La explicación reside en el hecho de que, aunque la tendencia para formar cloro combinado es ligeramente menor en el material 1 que en el 2, su coeficiente de difusión es prácticamente el doble, por lo que entran más cloruros que quedan ligados y, por tanto, disminuye más rápido la porosidad.
- Evolución del grado de saturación ([figuras 5.20](#) y [5.40](#)): El material 1 se satura más rápido que el material 2 a una distancia de 1.8 cm, mientras que no hay diferencias notables a las otras dos distancias. Esto se debe al efecto de los cloruros combinados en la porosidad y en el coeficiente de difusión.

5.3. ESTRUCTURA AÉREA EN AMBIENTE MARINO

Estudiamos en este apartado el comportamiento de los hormigones en una estructura expuesta a un ambiente marino y situada a una distancia considerable de la costa. Ambos materiales serán expuestos a las mismas condiciones de concentraciones aéreas salinas. La estructura es una muestra de 20 cm longitud de hormigón armado con una saturación inicial de agua en los poros de un 20%. En el sureste de España, la concentración aérea de sal marina oscila entre 0.5 y 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de solución [Meteoclima]. Varios autores establecieron la siguiente relación entre la concentración de sal marina en el aire y la velocidad del viento, [Gong 1997], [Tsunogai 1972] y [Kulkarni y col. 1982]:

$$C_{NaCl} = b \cdot e^{a_5 U_{10}}$$

donde C_{NaCl} es la concentración de cloruro sódico en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, U_{10} es la velocidad del viento medida a 10 m de altura y finalmente, a_5 y b son parámetros. Ajustando estos valores a las condiciones de la costa del sureste de España [Aemet], [Estación de contaminantes de CARM] y [Meteoclima] se obtienen los coeficientes a_5 y b , 0.26 s/m y 2.3047 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

Así, la [tabla 5.27](#) muestra los valores introducidos en la simulación para los dos materiales.

Mes	Humedad relativa (%)	Temperatura ambiente (°C)	Velocidad del viento (m/s)	Concentración de sal marina en la frontera ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ solución)	Concentración de cloruros en la frontera ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ solución)
1	71.7	11.6	1,46875	3,37641	2,05104
2	72.3	14.5	1,21428	3,16026	1,91973
3	66.4	15.8	1,35483	3,27788	1,99118
4	68.6	17.4	1,33333	3,25960	1,98008
6	61.2	21.4	1,22580	3,16974	1,92549
7	58.8	26.0	1,26666	3,20359	1,94605
8	65.9	27.4	1,17241	3,12604	1,89894
9	73.7	27.1	1,03225	3,01417	1,83099
10	71.5	24.4	1,20000	3,14854	1,91261
11	76.9	21.4	1,06451	3,03956	1,84641
12	65.2	15.8	1,20000	3,14854	1,91261

Tabla 5.27. Datos aplicados al proceso de estructura expuesta ambiente marino

Las estructuras de ambos materiales estarán sometidas a estas condiciones cambiantes cada mes durante 10 años. En cada mes del año se ha realizado la media de los valores obtenidos en las estaciones de medida de variables meteorológicas, considerándose que los valores se repiten anualmente.

5.3.1 Material 1

5.3.1.1 Curvas de distribución

A continuación se presentan las curvas de distribución en el material 1.

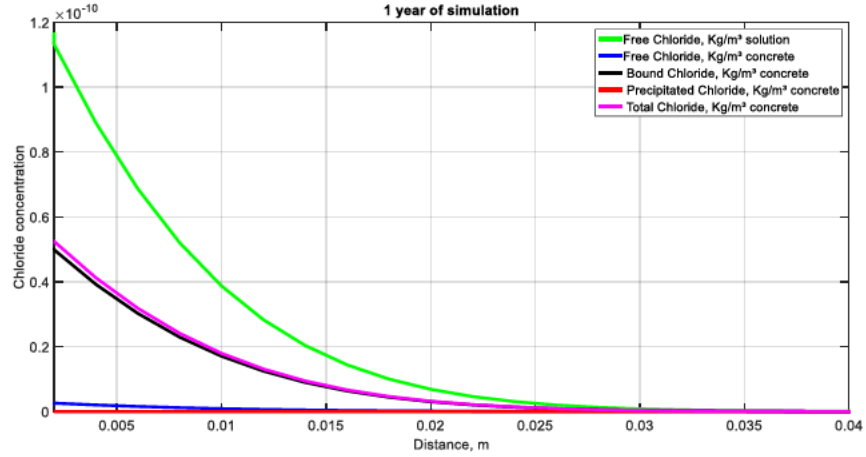


Figura 5.43. Concentración de cloruros al año de exposición aérea, material 1

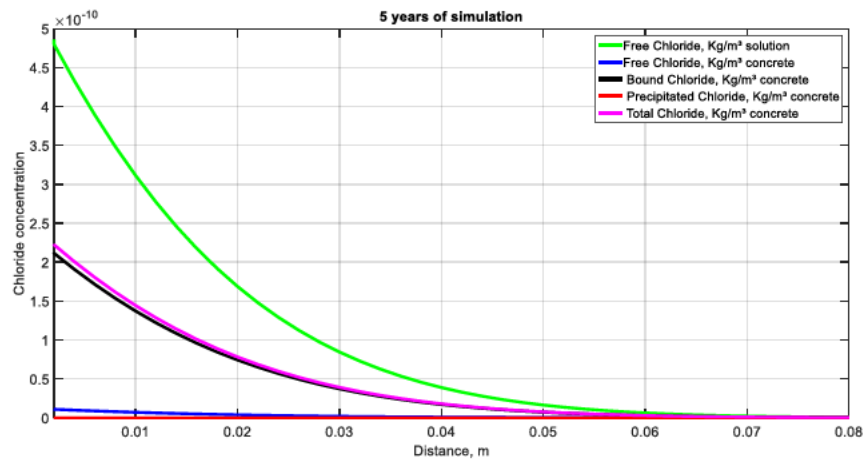


Figura 5.44. Concentración de cloruros a los 5 años de exposición aérea, material 1

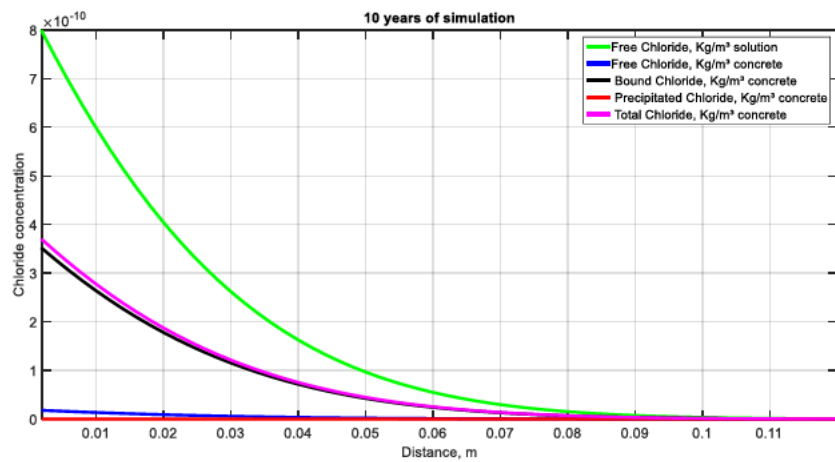


Figura 5.45. Concentración de cloruros a los 10 años de exposición aérea, material 1

Las figuras anteriores muestran el típico proceso de difusión de cloruros desde un ambiente aéreo con una concentración de cloruros pequeña en la frontera. Obviamente, las concentraciones que se obtienen son considerablemente inferiores a las obtenidas en un proceso de difusión cuando la estructura está sumergida. Puesto que los valores en la frontera son relativamente parecidos, alrededor de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de solución, la curva de distribución siempre muestra un aspecto similar. Dadas las concentraciones que se obtienen en el interior del hormigón, el proceso de corrosión necesitaría de bastantes años más de exposición para iniciar, salvo que durante estos años la estructura se viera sometida a un proceso de salpicadura que acelerara la difusión de cloruros, es decir, parte de la estructura se encontrara durante ciertos periodos sumergida en agua.

La siguiente tabla muestra el avance de la concentración de cloruros a distintas distancias de la frontera y a distintos tiempos:

Posición (cm)	Tiempo de exposición (años)	Concentración de cloruros libres (ng/m^3 solución)	Concentración de cloruros libres (ng/m^3 hormigón)	Concentración de cloruros combinados (ng/m^3 hormigón)
0.2	1	0.1132	0.00257	0.04989
	5	0.4798	0.01092	0.21140
	10	0.7962	0.01813	0.35090
1.2	1	0.0283	0.00064	0.01248
	5	0.2771	0.00630	0.12210
	10	0.5559	0.01265	0.24500
2	1	0.0068	0.00015	0.00302
	5	0.1687	0.00384	0.07435
	10	0.4048	0.00921	0.17840

Tabla 5.28. Concentraciones de cloruros para distintos tiempos de exposición y distancias para el material 1

A continuación se va a estudiar la influencia de cada una de las variables sobre el proceso de difusión

Porosidad, fracción de volumen, saturación y densidad

La [figura 5.46](#) muestra los perfiles de porosidad y fracción de volumen, la [figura 5.47](#) el grado de saturación y la [figura 5.48](#) la densidad de la disolución, todas ellas a distintos tiempos.

Capítulo 5. Simulación y resultados

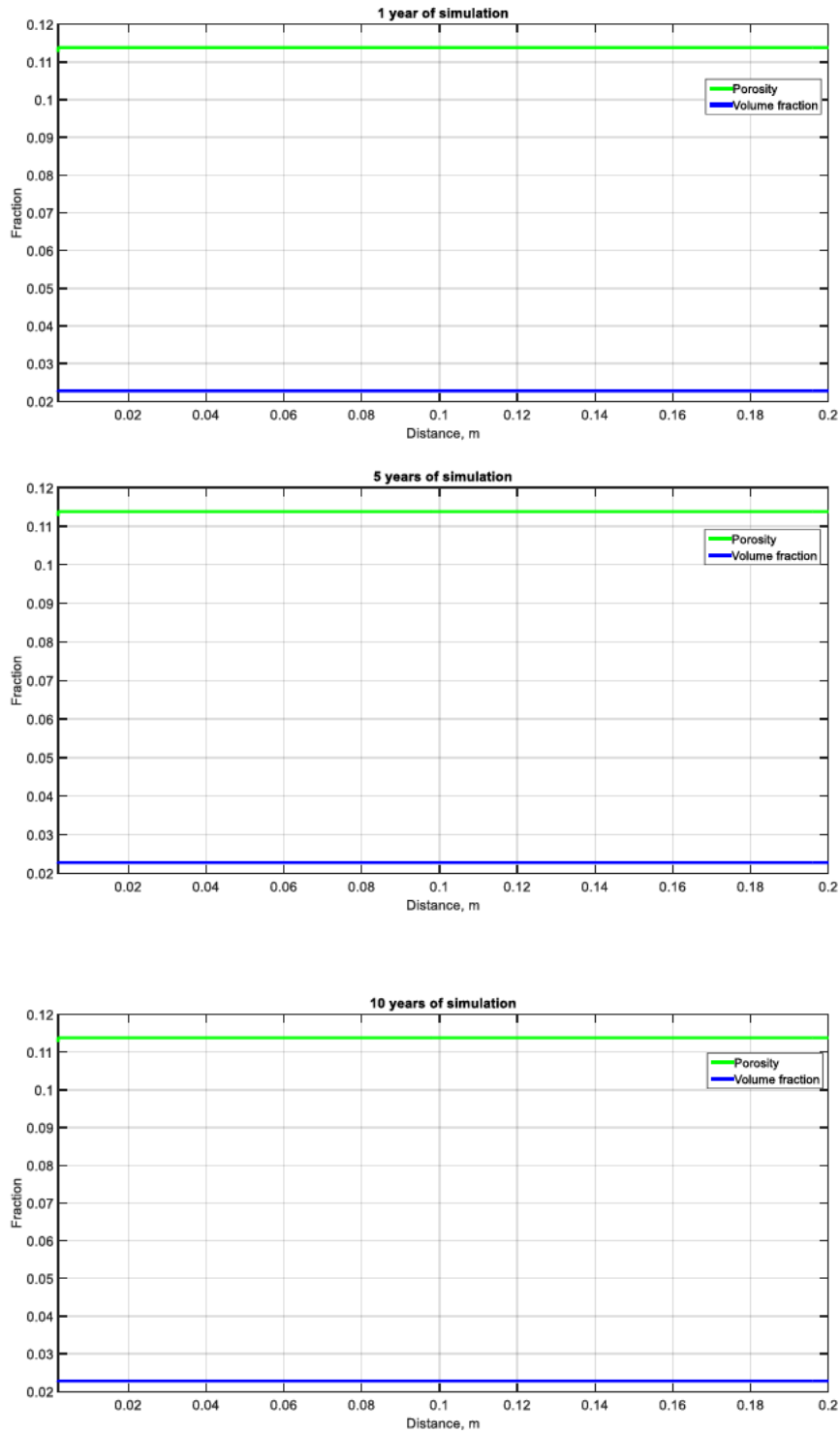


Figura 5.46. Porosidad y fracción de volumen a 1, 5 y 10 años (exposición aérea), material 1

Capítulo 5. Simulación y resultados

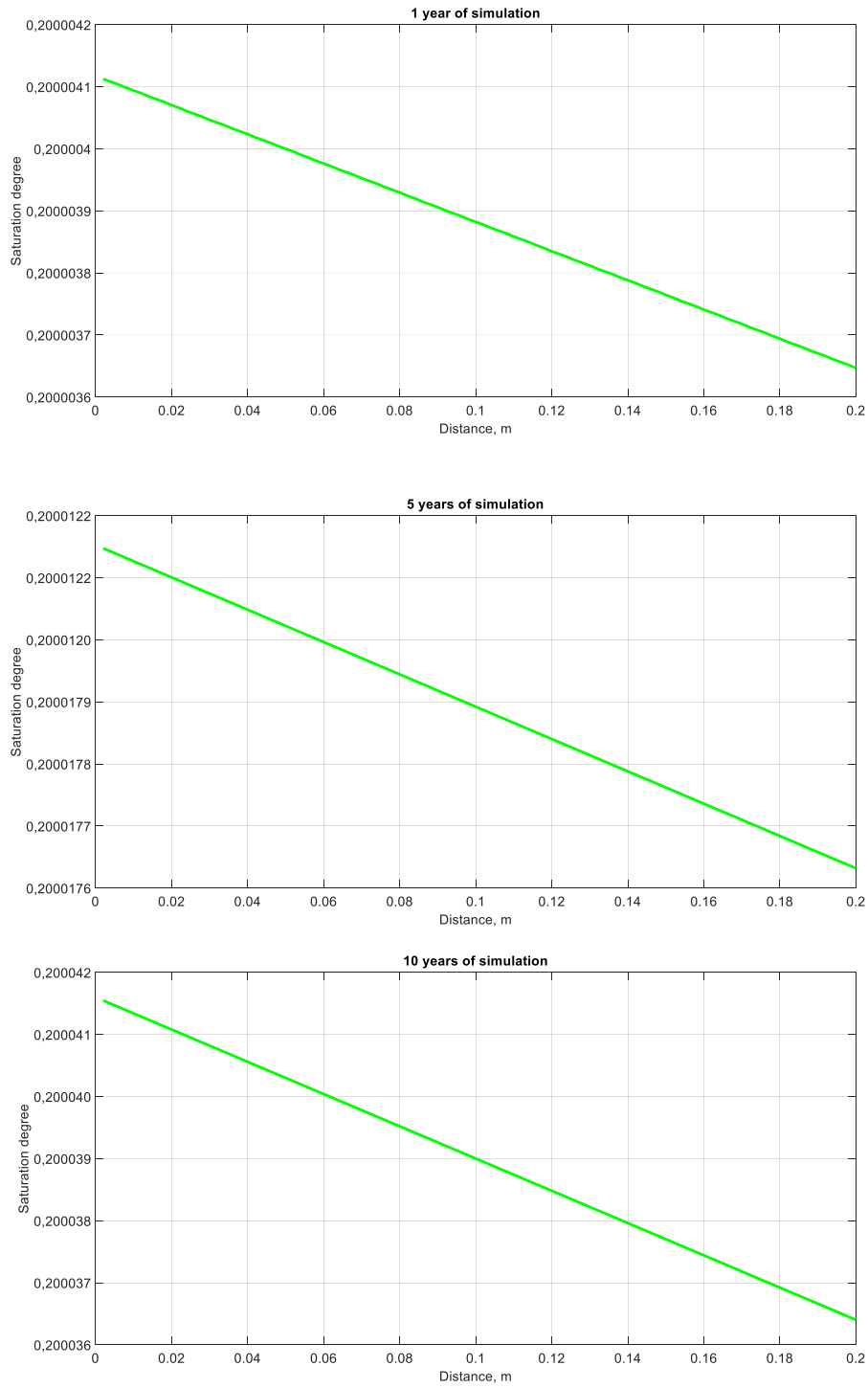


Figura 5.47. Grado de saturación a 1, 5 y 10 años (exposición aérea), material 1

Capítulo 5. Simulación y resultados

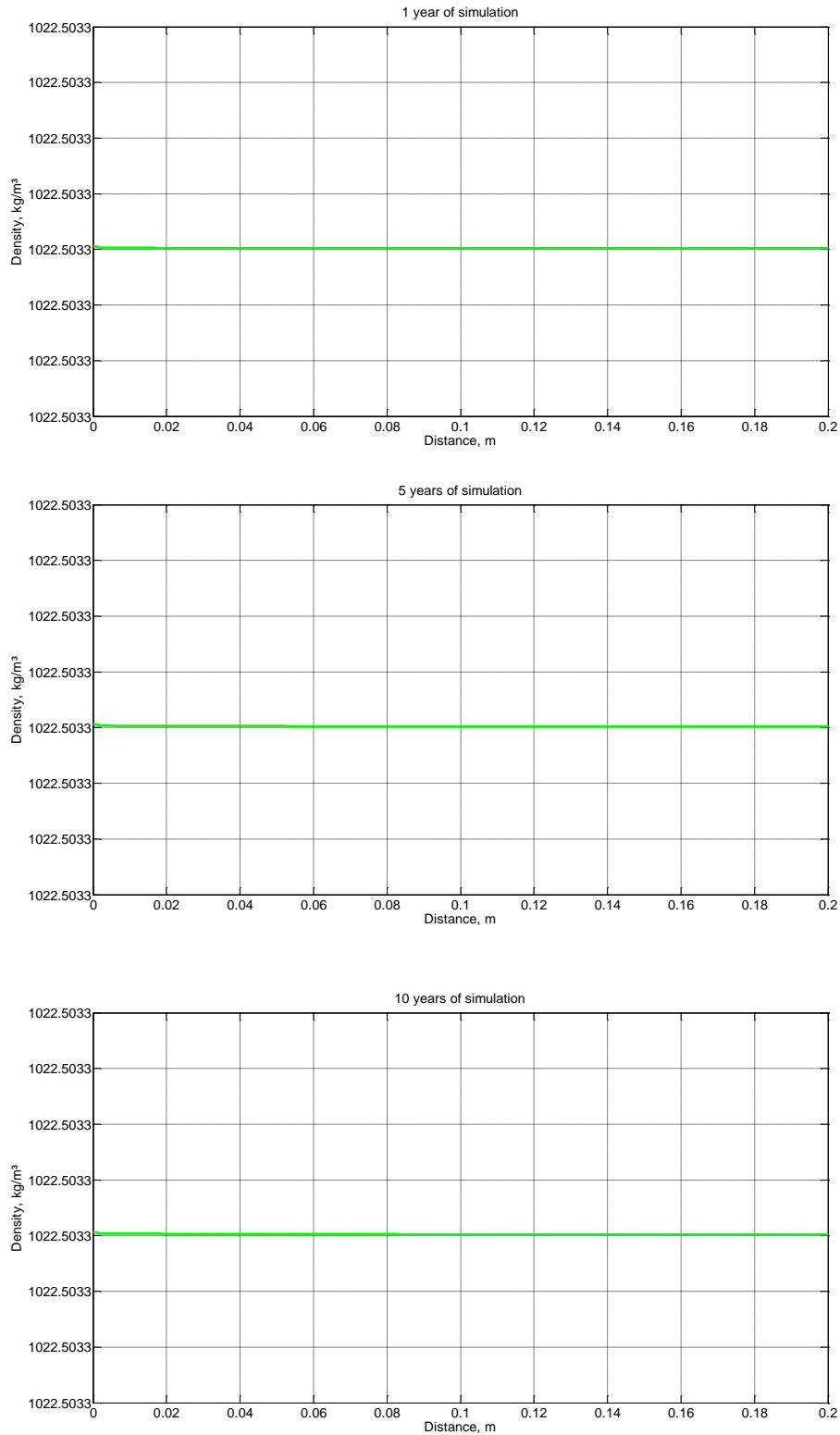


Figura 5.48. Densidad de la disolución a 1, 5 y 10 años (exposición aérea), material 1

En estas figuras puede observarse que la porosidad, la fracción de volumen de agua en los poros y la densidad permanecen prácticamente constantes, ya que las concentraciones de cloruros ligados que hacen disminuir la porosidad son muy pequeñas y la entrada de agua en

los poros se produce muy lentamente por la humedad relativa del ambiente. No obstante, puede observarse un ligero aumento de la saturación en los poros. Este fenómeno cumple con la relación de ecuaciones y lo explicado para el caso anterior, donde se especificaba que estas variables dependían en gran medida de la entrada de cloruros en el medio.

Presión capilar y viscosidad

Para la expresión de Brooks, la presión capilar presenta una relación directa con el grado de saturación, [figura 5.49](#). Como puede observarse, ésta aumenta al disminuir el grado de saturación, lo cual es lógico ya que cuando la saturación es menor se produce una mayor succión.

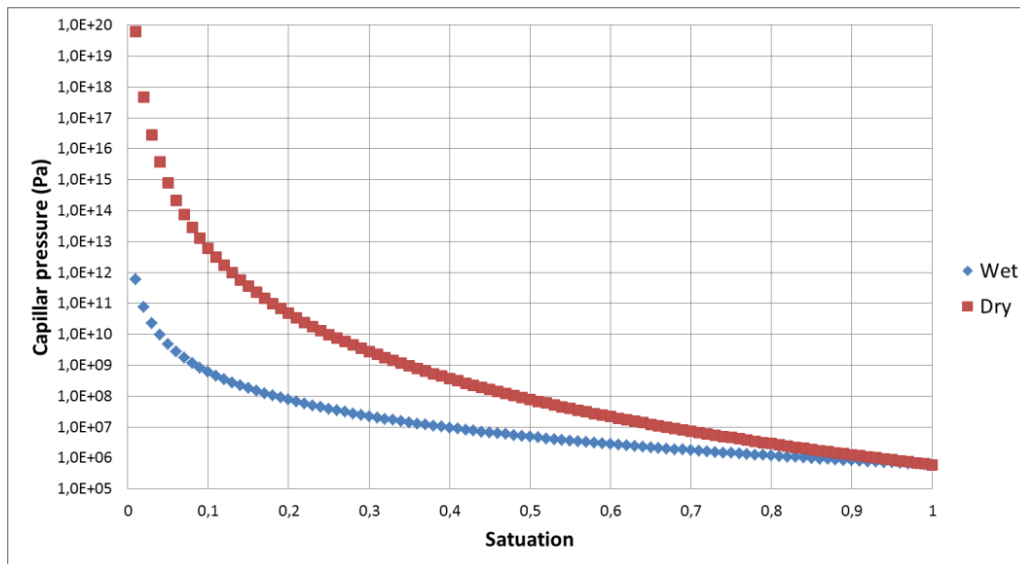


Figura 5.49. Distribución de la presión capilar con la saturación de agua en los poros

La distribución de las variables presión capilar y viscosidad se muestra a continuación. En las figuras se observa que, dado el bajo grado de saturación en los poros, la presión capilar es relativamente alta y no presenta grandes diferencias en su distribución espacial en los poros. En cuanto a la viscosidad, presenta un valor prácticamente constante debido a su relación con la concentración de cloruros.

Capítulo 5. Simulación y resultados

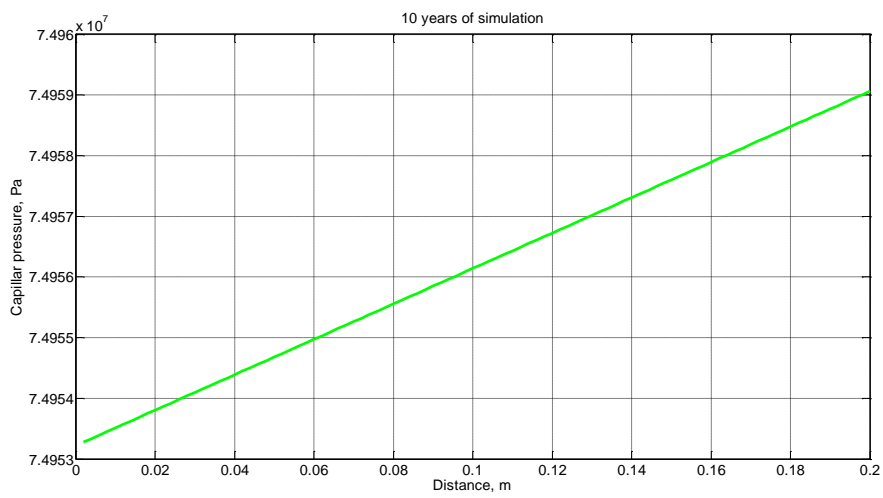
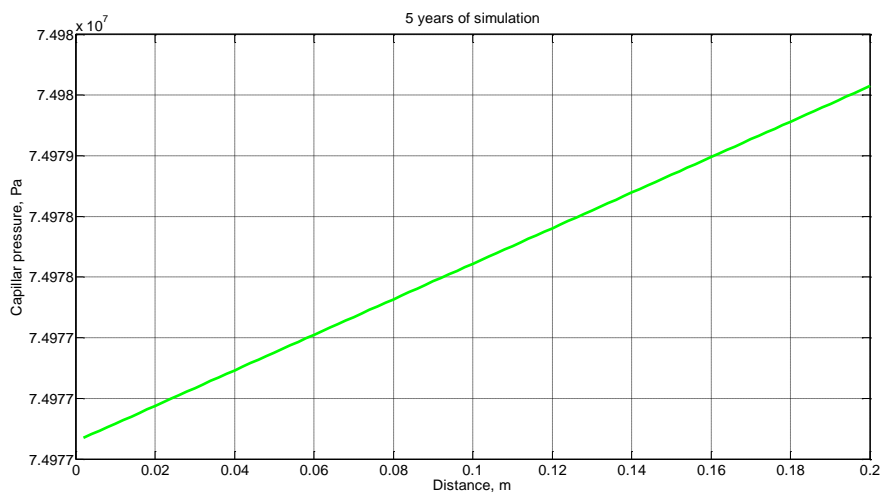
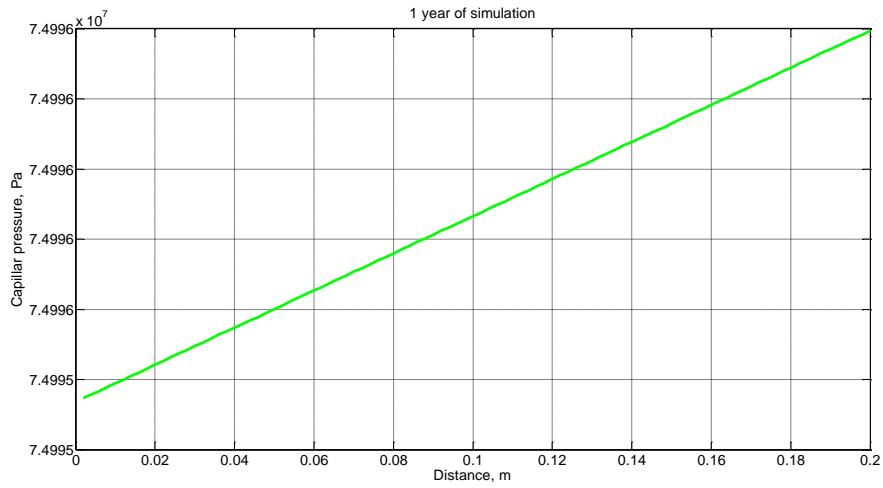


Figura 5.50. Presión capilar a 1, 5 y 10 años (exposición aérea), material 1

Capítulo 5. Simulación y resultados

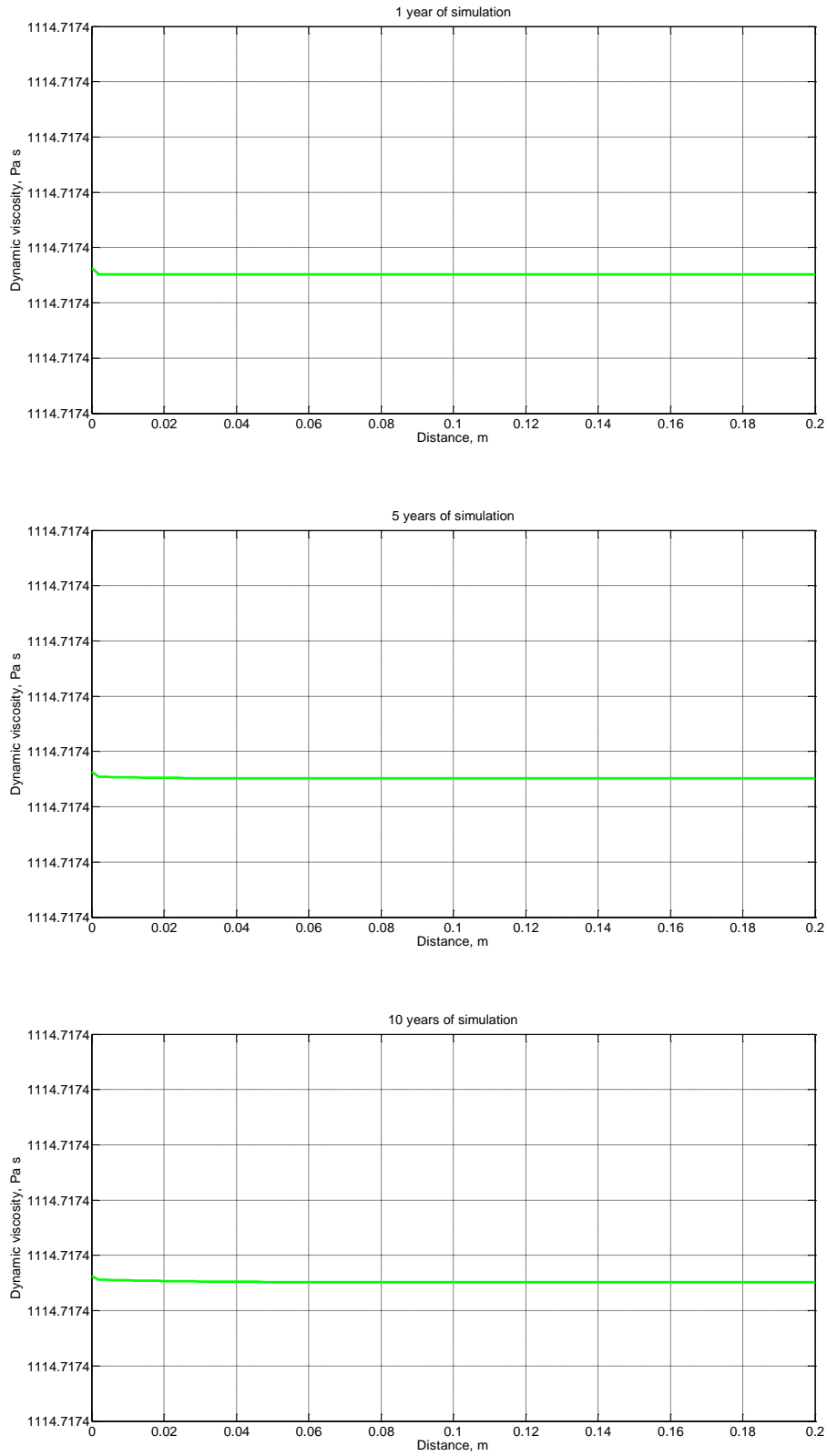


Figura 5.51. Viscosidad a 1, 5 y 10 años (exposición aérea), material 1

Podemos comprobar a través de las siguientes ecuaciones cómo el principal efecto que tiene la presión capilar sobre las expresiones de la concentración de cloruros y de la fracción de volumen es el de las variables ϕ_l , ϕ y T . Así, para la expresión de Brooks,

$$p_c^{ma}(\phi_l, \phi, T) = \Psi_1(T) \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{-a_1}$$

con $\Psi_1(T) = \text{cte}$, las derivadas vendrían dadas por:

$$\frac{dp_c^{ma}}{dT}(\phi_l, \phi, T) = 0$$

$$\frac{dp_c^{ma}}{d\phi_l}(\phi_l, \phi, T) = - \frac{a_1 \Psi_1(T)}{\phi} \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{-(a_1+1)}$$

$$\frac{dp_c^{ma}}{d\phi}(\phi_l, \phi, T) = \frac{a_1 \Psi_1(T) \phi_l}{\phi^2} \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{-(a_1+1)}$$

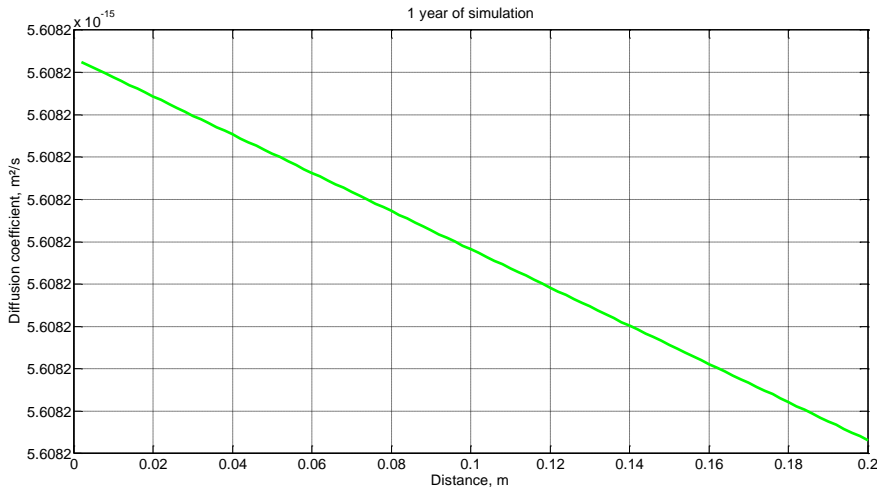
Para el material de estudio y dado que la permeabilidad toma un valor prácticamente constante al ser la saturación cercana siempre a 0.2 ($k_l = 6.4 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2$), si estudiamos el efecto de la presión capilar observamos que, como $\nabla\phi_l \approx 0$ y $\nabla\phi \approx 0$, la expresión

$$FPC = \left(\frac{kC_{f,s}}{v_l \phi_l} \right) \left(\frac{\partial p_c}{\partial \phi_l} \nabla\phi_l + \frac{\partial p_c}{\partial \phi} \nabla\phi + \frac{\partial p_c}{\partial T} \nabla T \right)$$

tomará un valor prácticamente nulo. Por tanto, el principal efecto de la presión capilar es la entrada o salida de agua en la frontera del hormigón.

Coefficiente de difusión

El coeficiente de difusión es, de todas las variables, la que mayor influencia tiene sobre el proceso de penetración de cloruros. A continuación, se muestran las figuras de su distribución para distintos días.



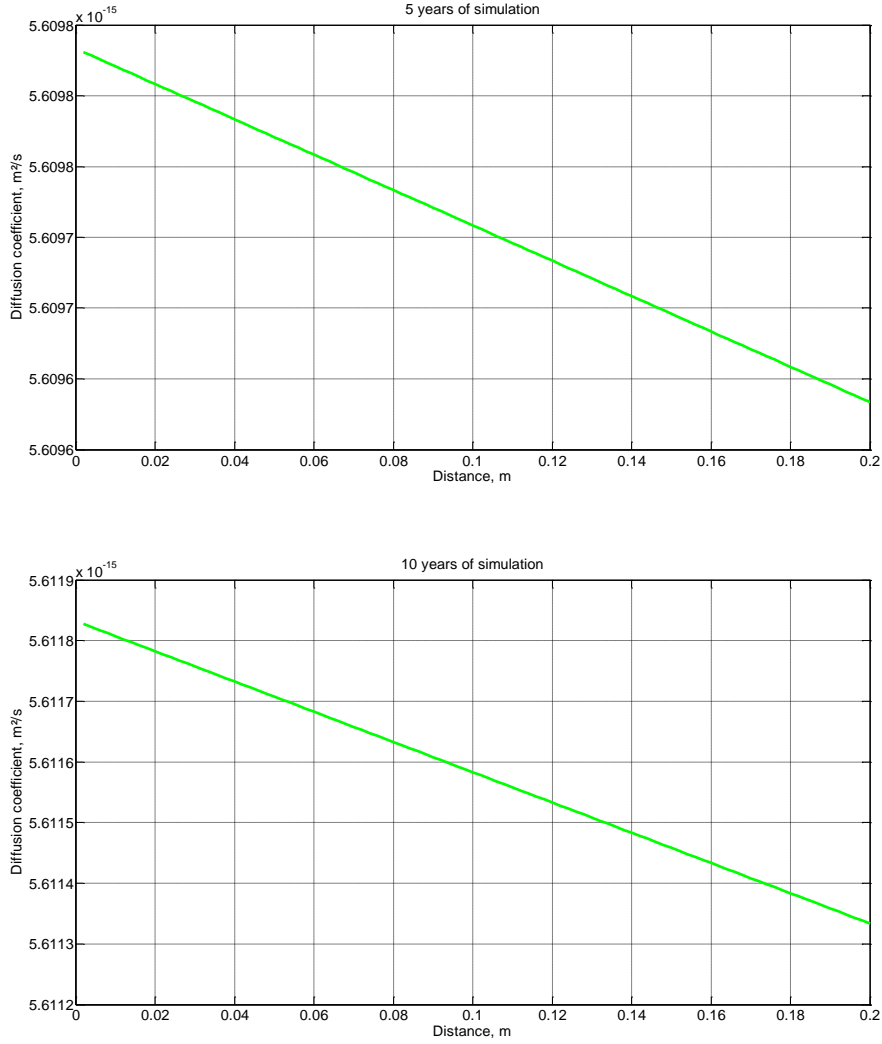


Figura 5.52. Coeficiente de difusión a 1, 5 y 10 años (exposición aérea), material 1

La expresión del coeficiente de difusión es

$$D_c = D_{exp} \sqrt{\frac{\phi}{\phi_l}} \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\phi_l}{\phi} \right)^{\frac{1}{e}} \right)^2 \right] \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \right),$$

es decir, depende de la saturación y de la temperatura. Como puede observarse, dado que la saturación permanece prácticamente constante, el valor de este coeficiente es aproximadamente $5.61 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, presentando un leve incremento con el paso de los años. Su efecto sobre la penetración de cloruros, teniendo en cuenta que $\nabla\phi_l \approx 0$ y $\nabla\phi \approx 0$, es el más importante:

$$\frac{\partial C_{t,c}}{\partial t} = \nabla(D_c \phi_l \nabla C_{f,s}) - \nabla \left[\left(\frac{k C_{f,s}}{v_l \phi_l} \right) \left(\frac{\partial p_c}{\partial \phi_l} \nabla \phi_l + \frac{\partial p_c}{\partial \phi} \nabla \phi + \frac{\partial p_c}{\partial T} \nabla T \right) \right] \xrightarrow{\nabla\phi_l \approx 0 \text{ y } \nabla\phi \approx 0} \frac{\partial C_{t,c}}{\partial t} = \nabla(D_c \phi_l \nabla C_{f,s})$$

5.3.1.2 Curvas de evolución

Las figuras presentadas en este apartado muestran la evolución con el tiempo de las distintas variables implicadas en el proceso de exposición aérea de las estructuras en el medio marino. En las [figuras 5.53](#) y [5.55](#) se presenta la evolución de las concentraciones de cloruros libres y combinados a distintas distancias, una cercana a la frontera (0.2 cm), otra en pleno proceso de difusión de cloruros (1.8 cm) y una última donde es prácticamente inapreciable la entrada de cloruros (4.8 cm).

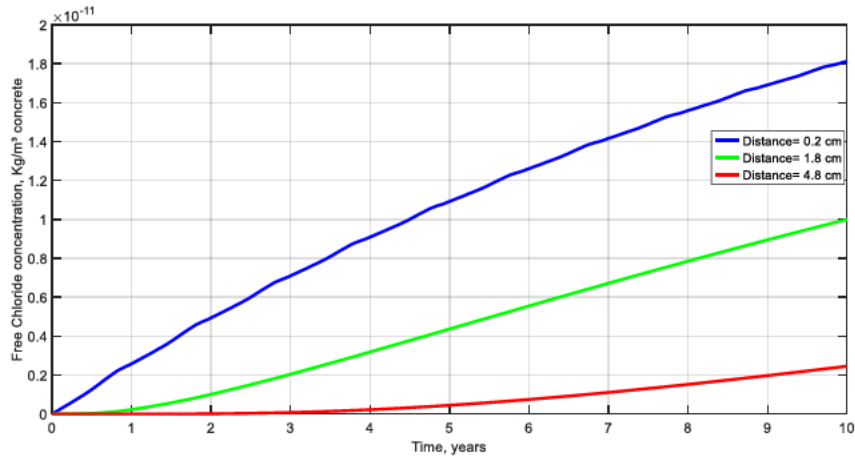


Figura 5.53. Concentración de cloruros libres (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 1

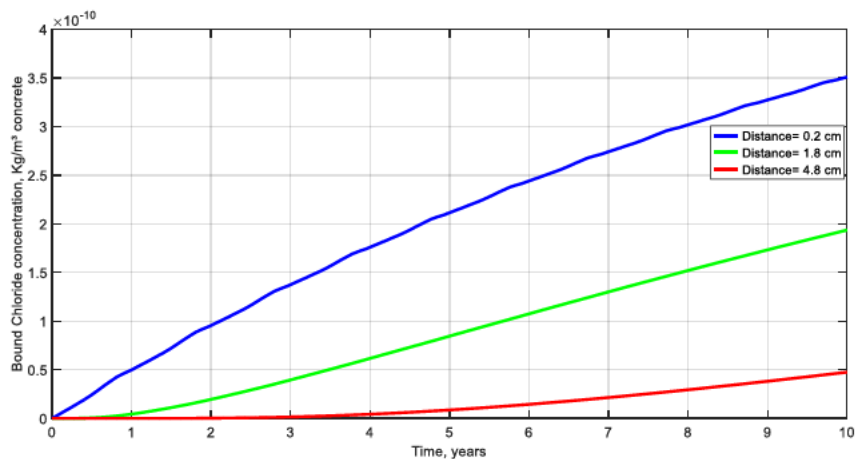


Figura 5.54. Concentración de cloruros ligados (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 1

Ambas figuras muestran un proceso de entrada de cloruros a todas las profundidades, observándose para la distancia cercana a la frontera unas leves fluctuaciones que son reflejo de las condiciones cambiantes en el contorno. Por otro lado, como se observa en la [figura 5.54](#), al ser concentraciones tan pequeñas de cloruros, la porosidad se mantiene prácticamente

constante. Además, la saturación sólo muestra pequeños aumentos como reflejo de la entrada de agua en los poros.

Porosidad, fracción de volumen, saturación y densidad

Las [figuras 5.55](#) a [5.58](#) muestran los perfiles de porosidad, fracción de volumen o contenido de solución en los poros, grado de saturación (cociente entre fracción de volumen y porosidad) y la densidad de la disolución para distintas posiciones.

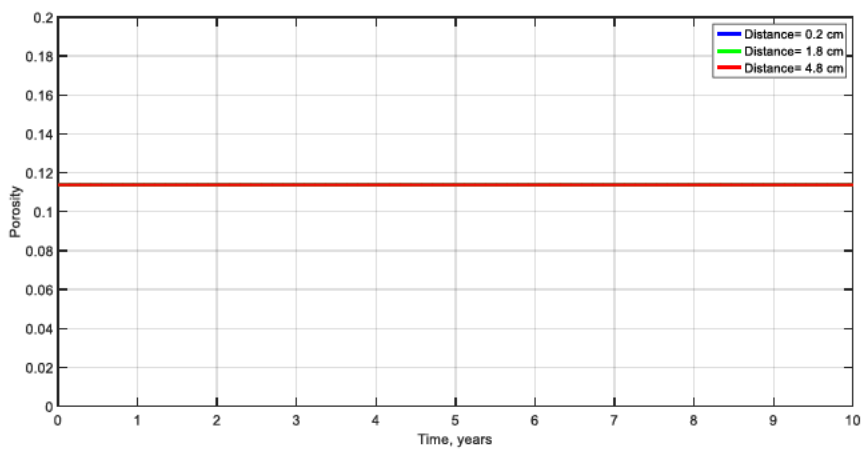


Figura 5.55. Porosidad a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 1

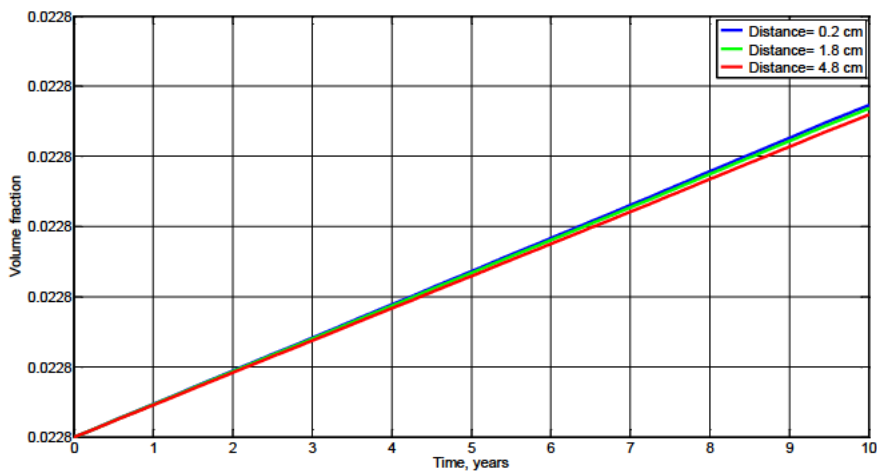


Figura 5.56. Fracción de volumen a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 1

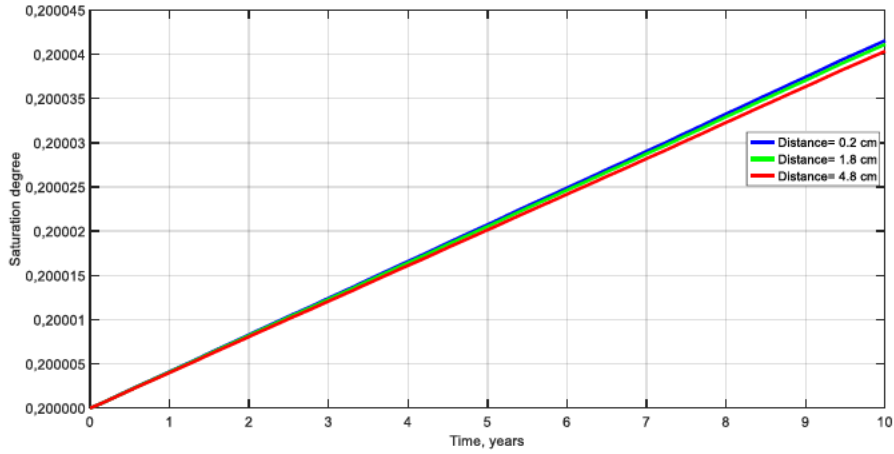


Figura 5.57. Grado de saturación a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

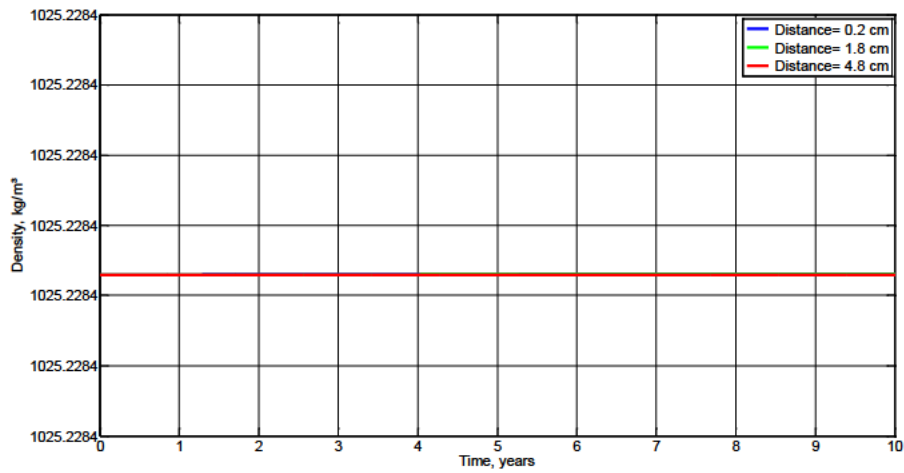


Figura 5.58. Densidad de la solución a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

Todas las variables presentan valores prácticamente constantes, solo produciéndose un ligero aumento de la fracción de volumen y, por tanto, de la saturación.

Presión capilar y viscosidad

Estudiaremos a continuación la evolución en distintos puntos de la presión capilar y la viscosidad.

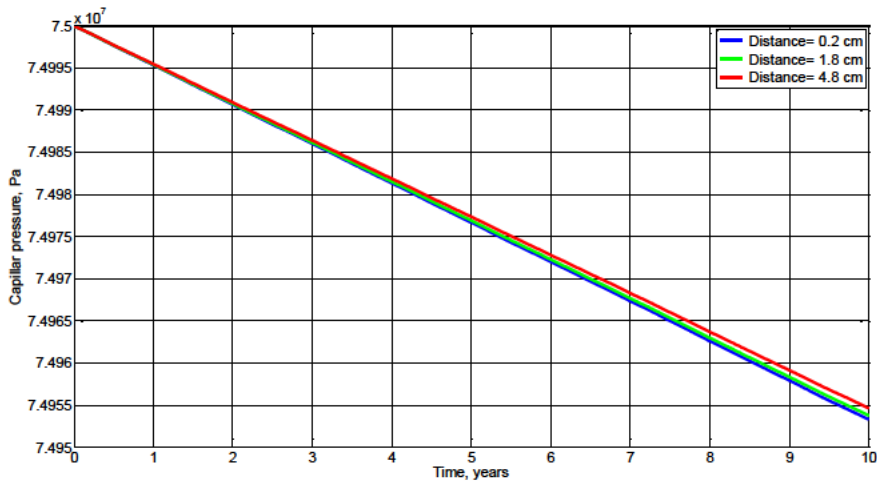


Figura 5.59. Evolución de la presión capilar a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

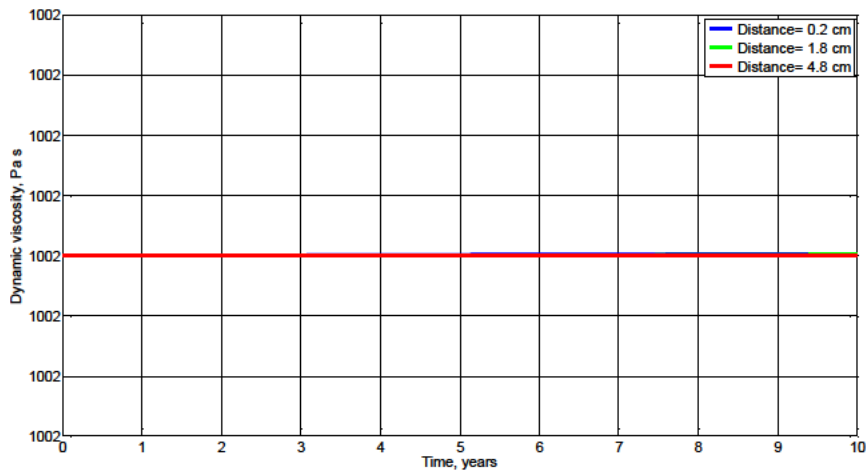


Figura 5.60. Evolución de la viscosidad a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

La curva de presión capilar es un reflejo del comportamiento de la saturación, sin embargo la curva de viscosidad presenta un comportamiento reflejo a la entrada de cloruros, por lo que a al haber una concentración muy pequeña de éstos, la viscosidad tiene un valor prácticamente constante.

Coefficiente de difusión

Su evolución en distintos puntos del hormigón se muestra en la siguiente figura. El coeficiente de difusión es un reflejo de lo que le ocurre a la saturación y a la temperatura, variables que inciden en el leve aumento de este coeficiente.

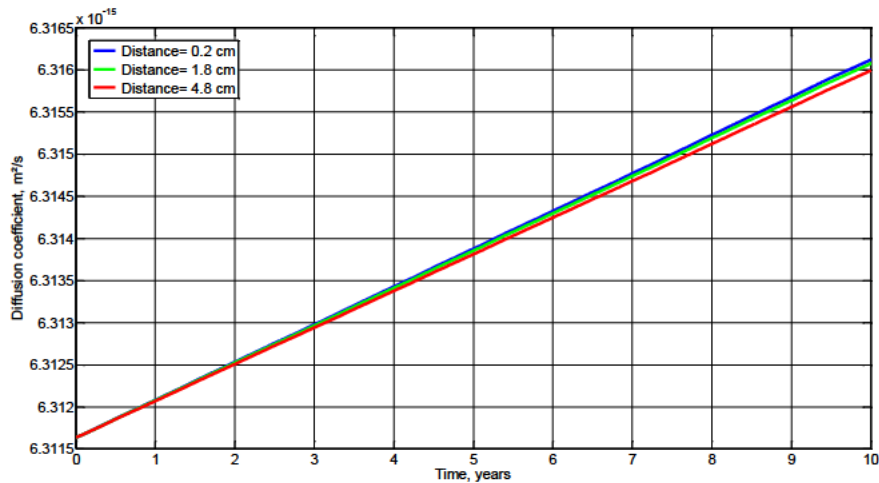


Figura 5.61. Evolución del coeficiente de difusión a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, material 1

Estudio del ingreso total de distintas variable a través de la frontera

La [figura 5.62](#) muestra la evolución de la concentración de cloruros totales (kg/m^3 de hormigón), suma de cloruros libres, precipitados y ligados, que se encuentra en el interior del hormigón. No se ha incluido la concentración de cloruros precipitados (kg/m^3 de hormigón) puesto que es nula en todo momento.

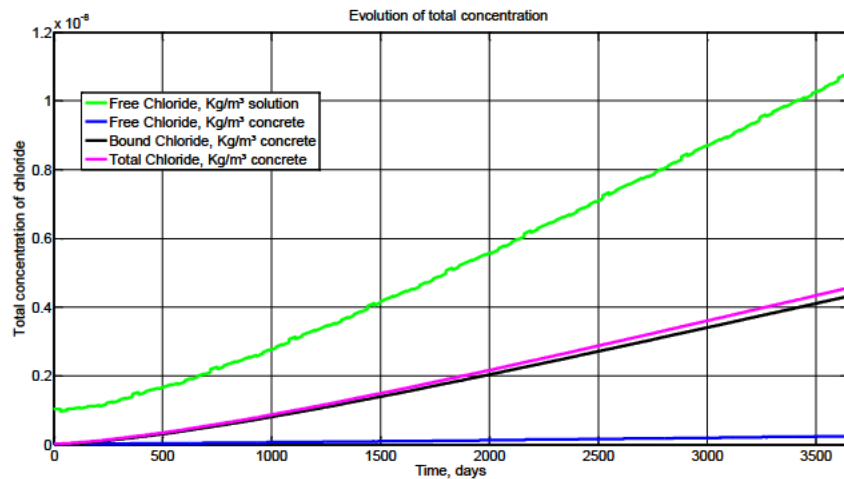


Figura 5.62. Concentración total que atraviesa la frontera para los distintos tipos de cloruros (kg/m^3 de hormigón), material 1

Como se puede apreciar, el valor aumenta para todas las especies de cloruros observándose en todas ellas los efectos de tener las condiciones de contorno cambiantes cada mes.

Finalmente, la [figura 5.63](#) muestra la evolución de la suma total de la porosidad y la fracción de volumen. La porosidad presenta prácticamente un valor constante debido al pequeño valor de la concentración de cloruros ligados.

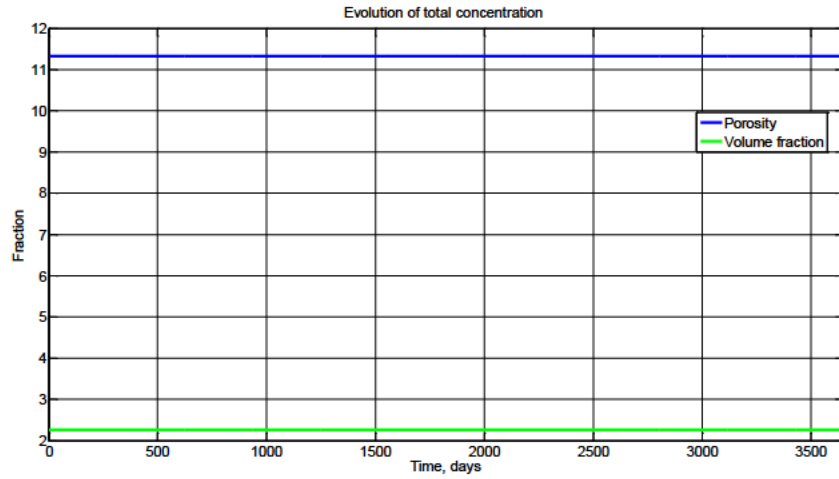


Figura 5.63. Suma total de la porosidad y la fracción de volumen del hormigón, material 1

5.3.2 Material 2

5.3.2.1 Curvas de distribución

A continuación, se presentan las curvas de distribución de concentraciones en el material 2.

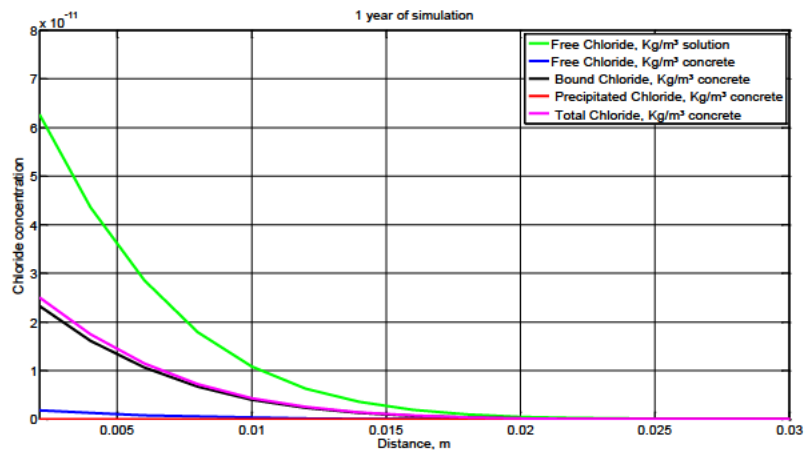


Figura 5.64. Concentración de cloruros a 1 año de exposición aérea, material 2

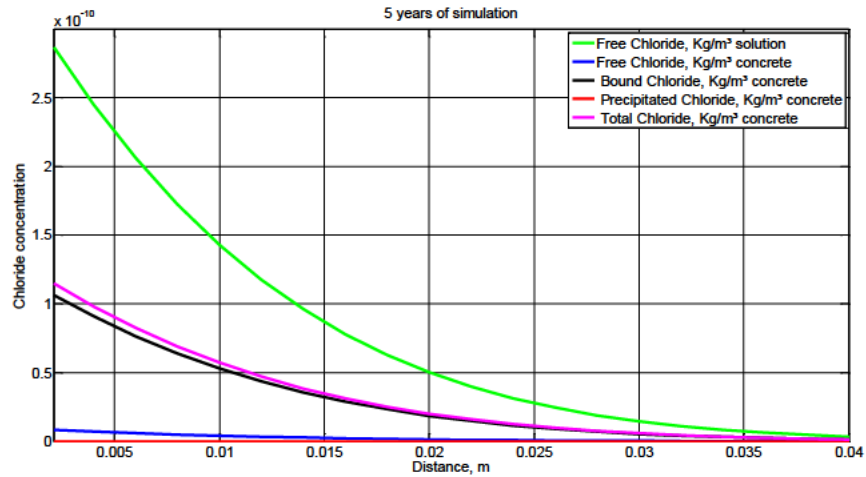


Figura 5.65. Concentración de cloruros a los 5 años de exposición aérea, material 2

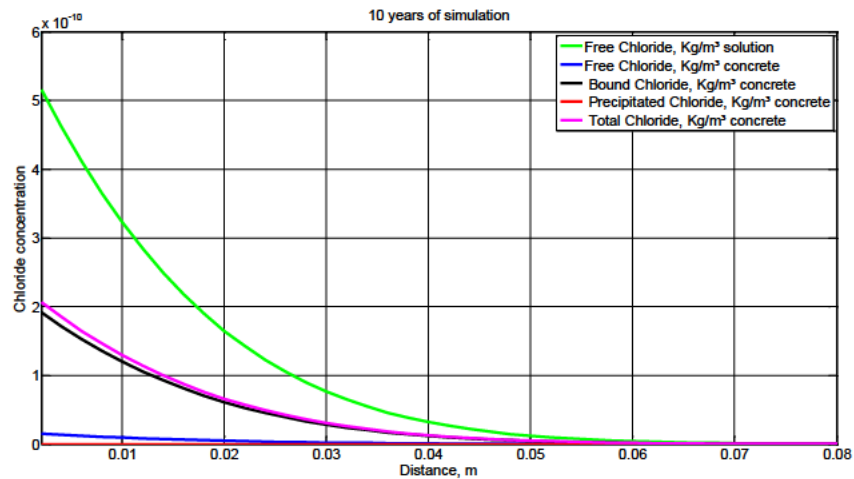


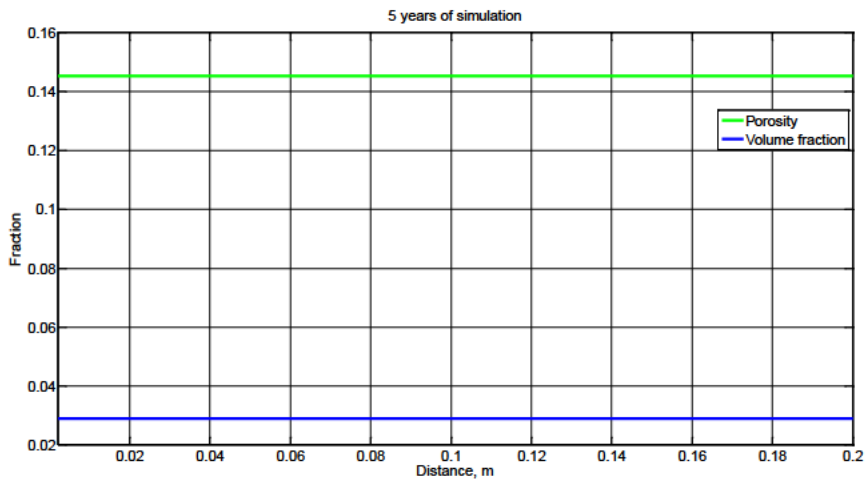
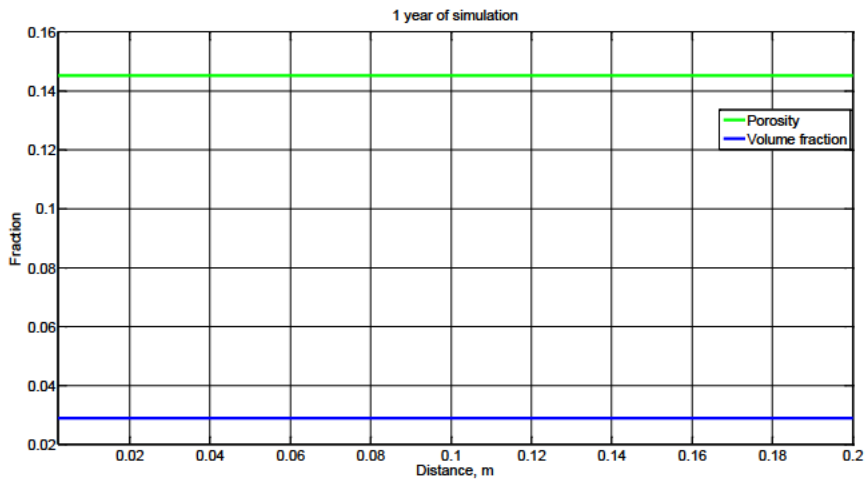
Figura 5.66. Concentración de cloruros a los 10 años de exposición aérea, material 2

Como en el material 1, las concentraciones que se obtienen son pequeñas respecto a las obtenidas en un proceso de difusión con estructura sumergida. La curva de distribución muestra un aspecto parecido a todas las edades, puesto que los valores en la frontera son relativamente similares, alrededor de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ solución. La [tabla 5.29](#), muestra el avance de la concentración de cloruros a distintas distancias de la frontera y a distintos tiempos de exposición.

Posición (cm)	Tiempo de exposición (años)	Concentración de cloruros libres (ng/m ³ solución)	Concentración de cloruros libres (ng/m ³ hormigón)	Concentración de cloruros combinados (ng/m ³ hormigón)
0.2	1	0.06366	0.00184	0.02363
	5	0.28890	0.00839	0.10720
	10	0.51700	0.01502	0.19190
1.2	1	0.00631	0.00018	0.00234
	5	0.11750	0.00341	0.04362
	10	0.28410	0.00825	0.10550
2	1	0.00050	0.00001	0.00018
	5	0.05022	0.00145	0.00186
	10	0.16460	0.00478	0.06111

Tabla 5.29. Concentraciones de cloruros para distintos tiempos de exposición y distancias para el material 2

Las [figuras 5.67](#) y [5.68](#) muestran la distribución de la porosidad, fracción de volumen y saturación a distintas edades:



Capítulo 5. Simulación y resultados

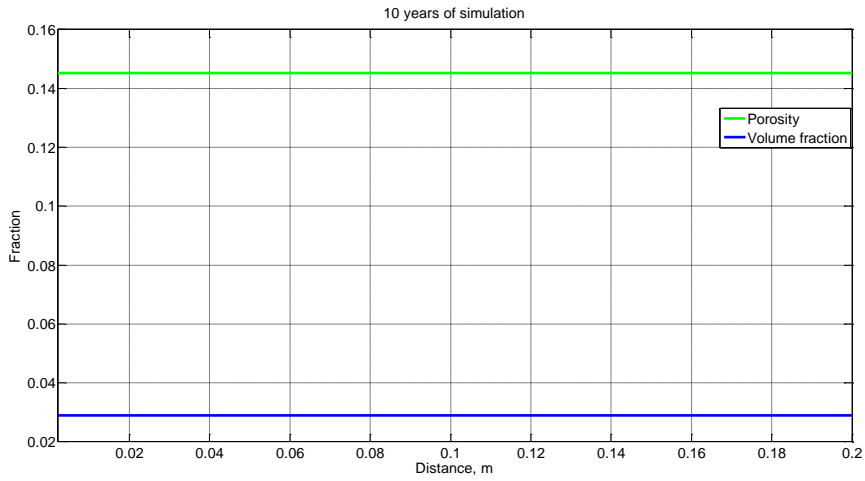
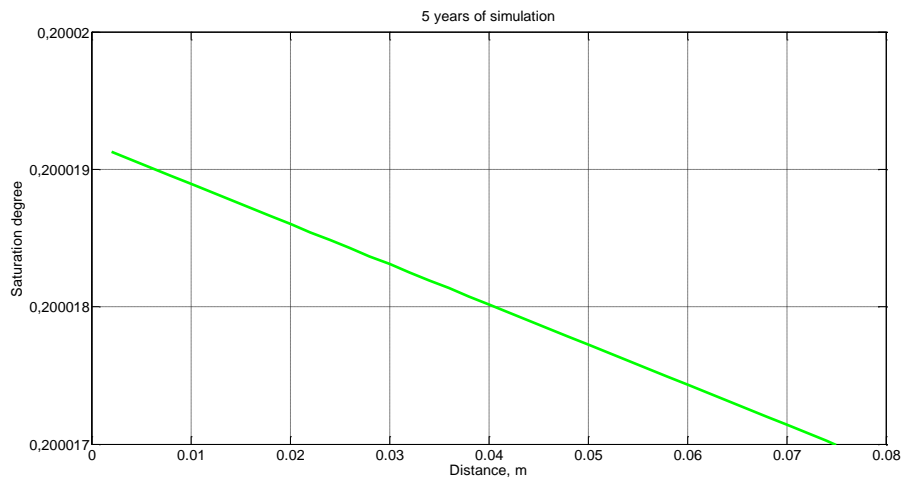
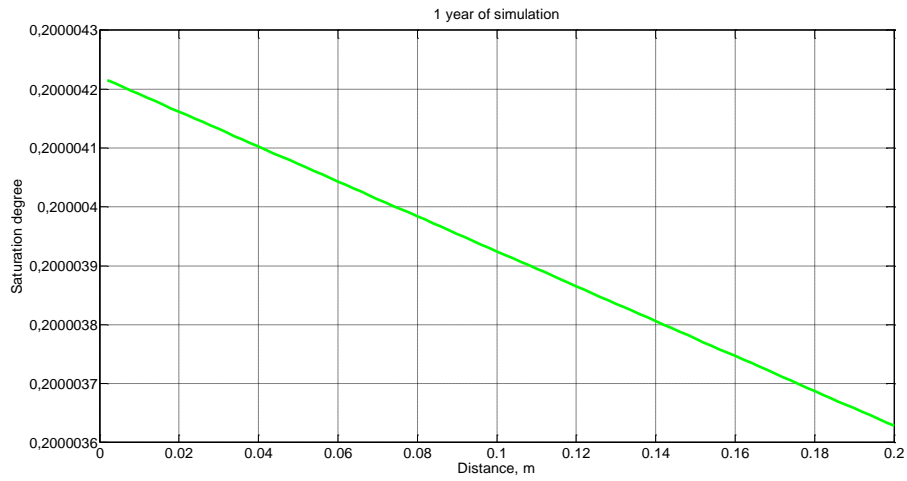


Figura 5.67. Porosidad y fracción de volumen a los 1, 5 y 10 años de exposición aérea, material 2



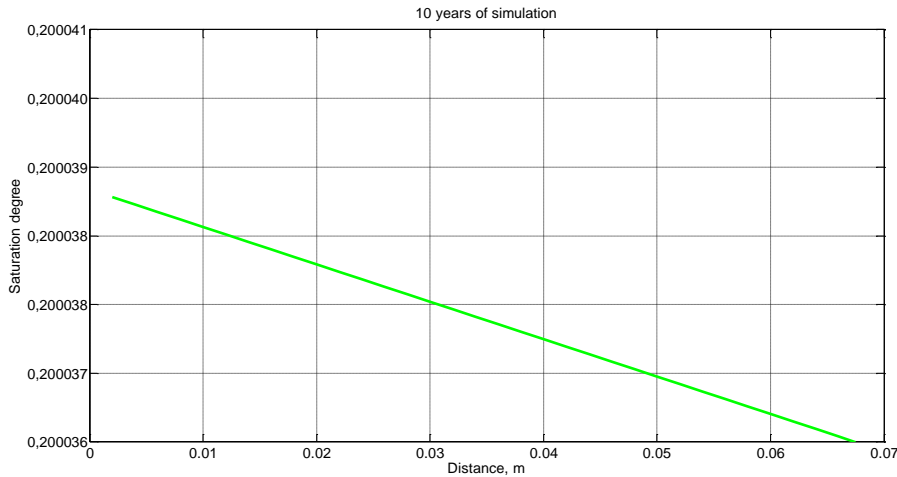


Figura 5.68. Grado de saturación a los 1, 5 y 10 años de exposición aérea, material 2

Observamos en las figuras anteriores como, tanto la porosidad como la fracción de volumen de agua en los poros, permanece prácticamente constante debido a las pequeñas concentraciones de cloruros en el hormigón. Además, la entrada de agua en los poros es muy lenta debido a la humedad relativa del ambiente. No obstante, puede observarse un ligero aumento de la saturación en los poros.

5.3.2.2 Curvas de evolución

Las [figuras 5.69](#) y [5.70](#) muestran la evolución de las concentraciones de cloruros libres y combinados a distintas distancias, 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm, donde es prácticamente inapreciable la entrada de cloruros. Durante el proceso de entrada se observan, para la distancia cercana a la frontera, unas leves fluctuaciones que son reflejo de las condiciones cambiantes en el contorno. Por otro lado, al ser concentraciones tan pequeñas de cloruros, la porosidad se mantiene prácticamente constante ([figura 5.71](#)). Además, la saturación sólo muestra pequeños aumentos como reflejo de la entrada de agua en los poros ([figura 5.72](#)).

Capítulo 5. Simulación y resultados

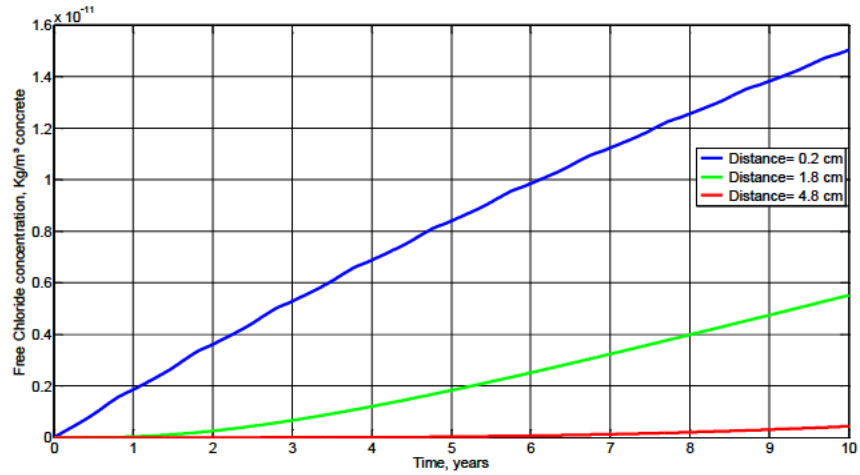


Figura 5.69. Concentración de cloruros libres (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 2

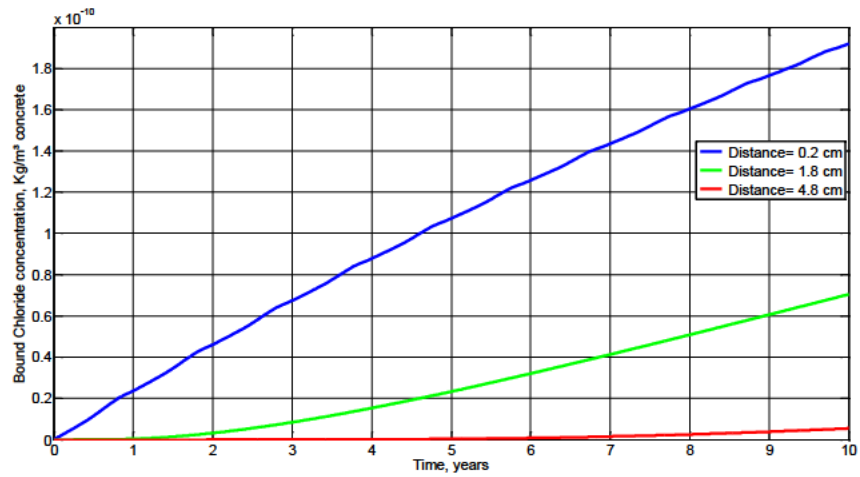


Figura 5.70. Concentración de cloruros ligados (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 2

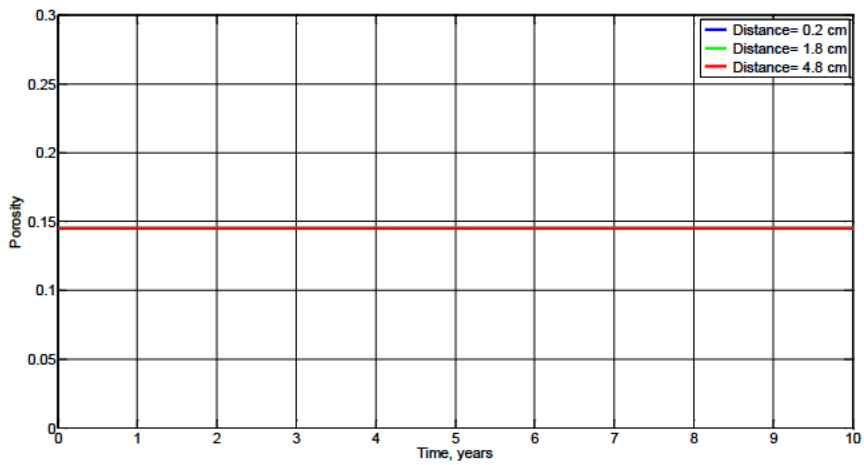


Figura 5.71. Porosidad a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 2

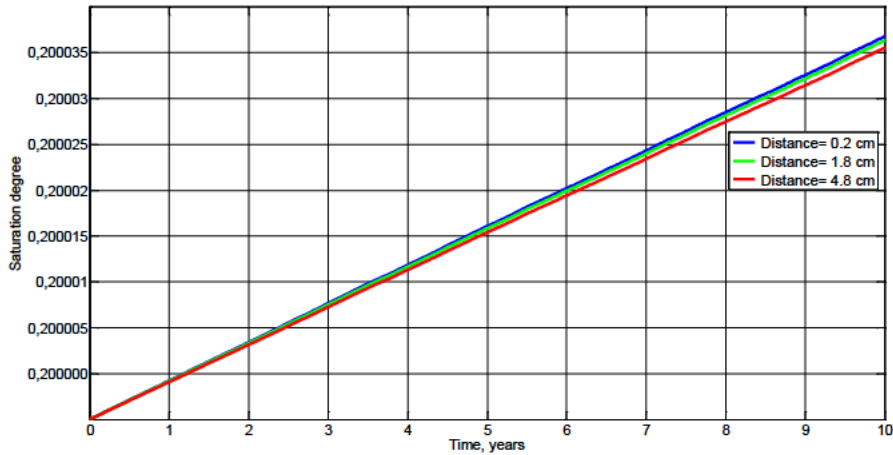


Figura 5.72. Grado de saturación a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 2

La [figura 5.73](#) muestra la evolución de la concentración total de cloruros (kg/m^3 de hormigón), cloruros libres (kg/m^3 de hormigón y kg/m^3 de solución) y cloruros ligados (kg/m^3 de hormigón). La concentración de todas las especies de cloruros va aumentando con el tiempo, pudiéndose apreciar en todas las curvas, pero sobre todo en la de cloruros libres (kg/m^3 de solución), el efecto de las condiciones de contorno cambiantes a lo largo del año.

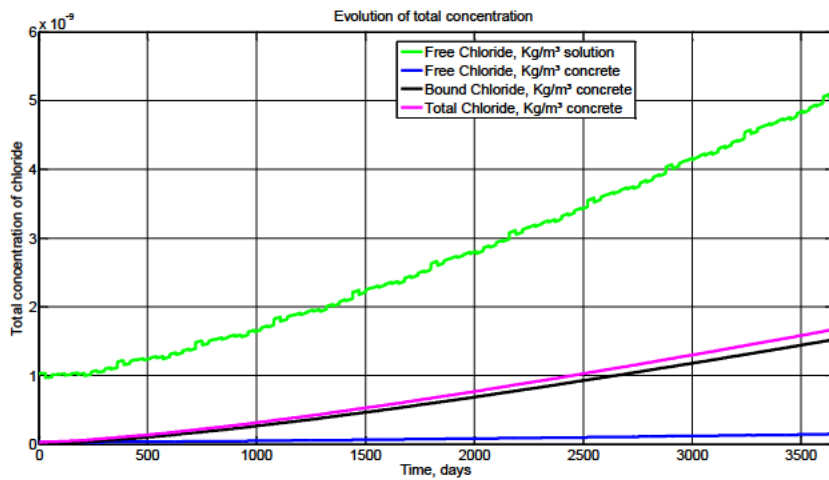


Figura 5.73. Concentración total que atraviesa la frontera para los distintos tipos de cloruros (kg/m^3 de hormigón), material 2

Por último, la [figura 5.74](#) muestra la evolución de la suma total de la porosidad, que se mantiene prácticamente constante debido al valor tan bajo de la concentración de cloruros.

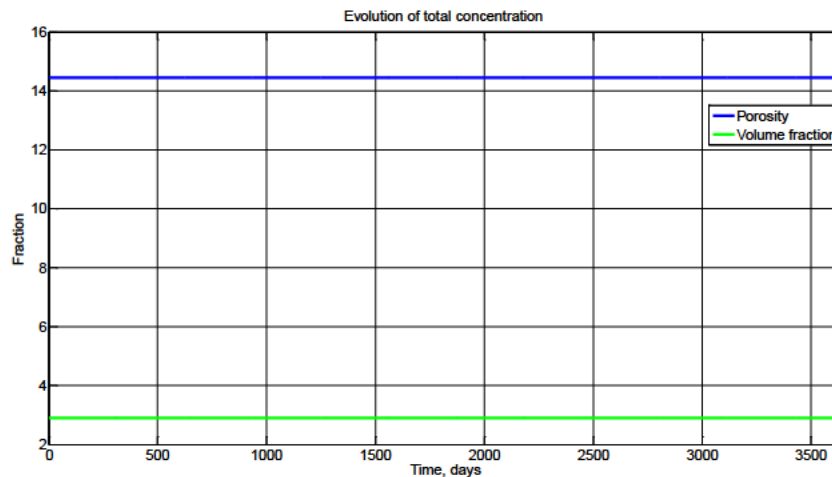


Figura 5.74. Suma total de la porosidad y la fracción de volumen del hormigón, material 2

5.3.3 Comparación de los materiales ante el proceso de exposición aérea

Estudiando las gráficas obtenidas para los materiales 1 y 2 observamos lo siguiente:

- Distribución de la concentración de cloruros ([figuras 5.43 a 5.45](#) y [5.65 a 5.66](#)). Como era de esperar, la penetración de cloruros es más profunda en el material 1, pues se trata de un material menos compacto.
- Distribución de la porosidad y fracción de volumen ([figuras 5.46 y 5.67](#)): No se observan diferencias significativas entre ambos materiales.
- Distribución del grado de saturación ([figuras 5.47 y 5.68](#)). El grado de saturación de los dos materiales presenta la misma evolución y valores muy similares.
- Evolución de la concentración de cloruros libres y combinados ([figuras 5.53 a 5.54](#) y [5.69 a 5.70](#)). Los dos materiales siguen una evolución similar, penetrando el cloro más en el interior en el material 2.
- Evolución de la porosidad ([figuras 5.55 y 5.71](#)). Aunque el valor de porosidad es algo superior en el material 2, la evolución de la misma es similar a la del material 1.
- Evolución del grado de saturación ([figuras 5.57 y 5.72](#)). No existen diferencias notables entre ambos materiales.
- Evolución de la concentración total ([figuras 5.62 y 5.73](#)). Aunque la evolución es la misma en ambos materiales, la concentración total de cloruros es bastante más elevada en el material 1 que en el 2.

- Evolución total de la porosidad y la fracción de volumen ([figuras 5.63](#) y [5.74](#)). En ambos materiales se mantiene la porosidad y la fracción de volumen constante a lo largo del tiempo, siendo los valores del material 2 algo superiores a los del 1.

5.4. ZONAS INUNDABLES

Dedicamos este apartado al estudio del comportamiento de los hormigones simulando zonas inundables. En este escenario, la estructura, inicialmente saturada, se encuentra sumergida en el agua del mar (19.455 kg/m^3 solución de cloruros libres, [[Fenaux 2013](#)]) y sometándose posteriormente a ambientes marinos en ciclos alternativos de 90 días (cada uno) durante 360 días. La concentración de cloruros en ambiente marino, tomada de [[Blanchard 1984](#)], oscila entre 20 y $30 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de sal marina. Dada la proximidad de la estructura al mar en los ciclos donde la estructura no está sumergida se ha tomado un valor de $30 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de sal marina, lo que corresponde a un valor de $18.22 \cdot 10^{-9} \text{ kg/m}^3$ de solución de cloruros libres. Ambos materiales serán expuestos a las mismas condiciones en el proceso de inundación.

Variable	Primer ciclo: 90 días sumergida en el mar	Segundo ciclo: 90 días en ambiente marino	Primer ciclo: 90 días sumergida en el mar	Segundo ciclo: 90 días en ambiente marino
Longitud de la estructura (m)	0.2	0.2	0.2	0.2
Humedad relativa (%)	100	30	100	40
Temperatura ambiente (°C)	25	30	30	25
Concentración de cloruros en la frontera (kg/m^3 solución)	19.455	$18.22 \cdot 10^{-9}$	19.455	$18.22 \cdot 10^{-9}$

Tabla 5.30. Datos aplicados al proceso de inundaciones

5.4.1 Material 1

5.4.1.1 Curvas de distribución

Las [figuras 5.75](#) a [5.78](#) muestran las curvas de distribución a lo largo del material durante el proceso.

Capítulo 5. Simulación y resultados

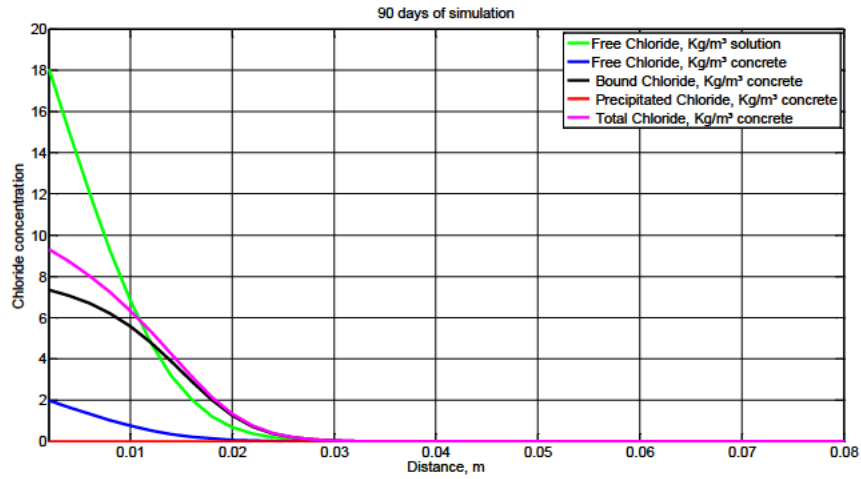


Figura 5.75. Concentración de cloruros a los 90 días del proceso de inundación, material 1

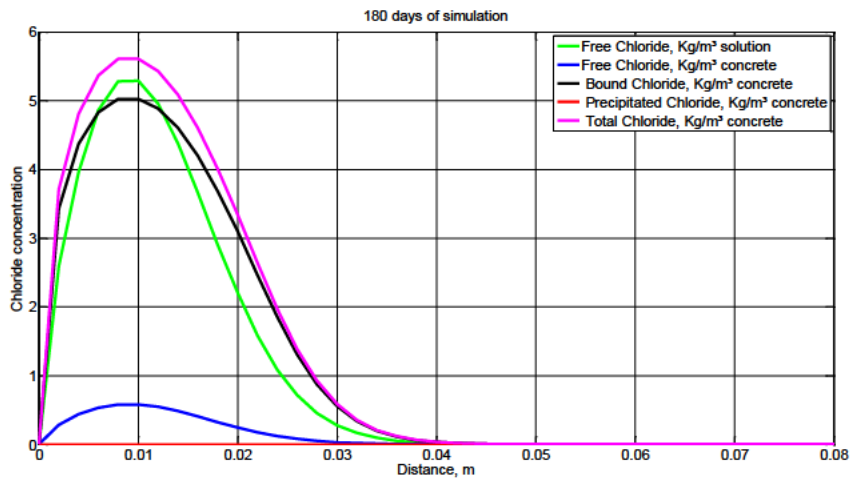


Figura 5.76. Concentración de cloruros a los 180 días del proceso de inundación, material 1

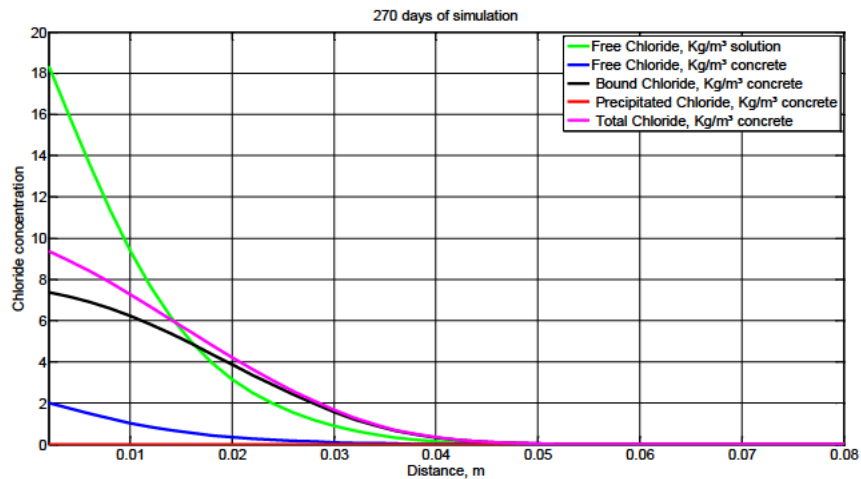


Figura 5.77. Concentración de cloruros a los 270 días del proceso de inundación, material 1

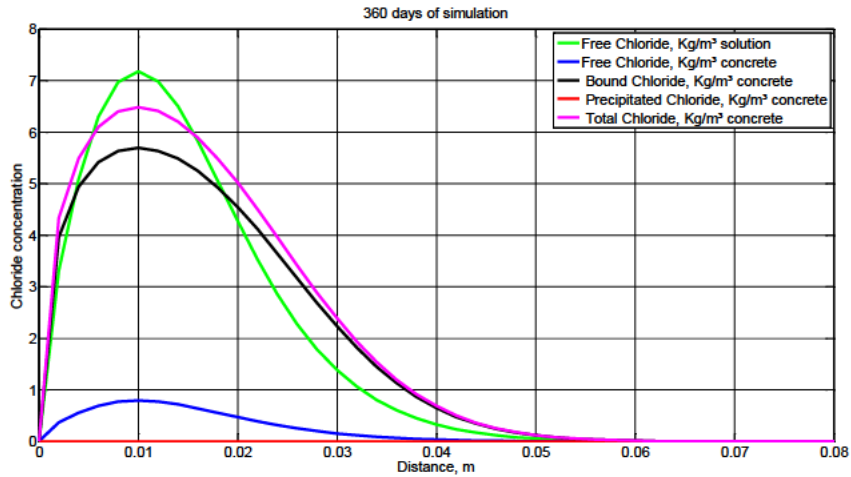


Figura 5.78. Concentración de cloruros a los 360 días del proceso de inundación, material 1

En la primera figura, [figura 5.75](#), observamos la entrada y difusión habitual de cloruros, con concentraciones lo suficientemente altas de cloruros libres para que se inicie el proceso de corrosión de la armadura hasta una distancia de 1.1 cm, ya que en esta posición se alcanza el valor umbral de 0.6 kg/m^3 hormigón de cloruros libres, [[Comité Euro-International d'Beeton 1985](#)], [[RILEM Committee 60-CSG 1987](#)], [[Liu 1996](#)], [[Liu y Weyers 1998](#)], [[Hartt y col. 2004](#)] y [[Xianming y col. 2012](#)]. Como la estructura no se encuentra sumergida, en la figura siguiente, [figura 5.76](#), se observa que los cloruros comienzan a salir de la estructura de hormigón. Se ha adoptado un tiempo suficiente para que toda la estructura se encuentre finalmente por debajo del umbral de cloruros libres de 0.6 kg/m^3 hormigón. Recordamos aquí que el movimiento de la concentración de cloruros en este proceso se produce en dos direcciones. Cuando se recupera nuevamente el proceso de inundación, ya se alcanza el umbral de cloruros libres de 0.6 kg/m^3 hormigón a los 1.5 cm. Finalmente, en el último proceso de exposición aérea de la estructura, este umbral se desplaza hasta 1.7 cm aunque se produzca la salida de iones cloruros por la frontera, ya que parte de estos iones se desplazan hacia dentro de la estructura.

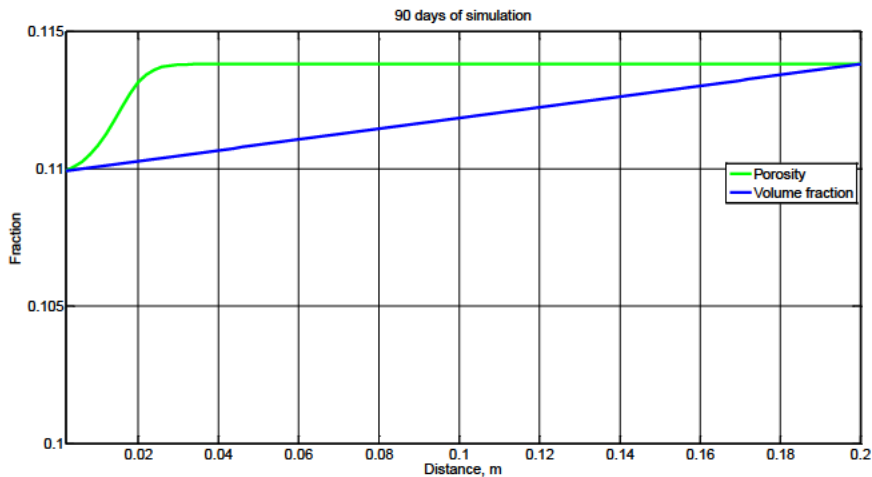
En la siguiente tabla, [tabla 5.31](#), se muestra la concentración de cloruros libres y combinados a diferentes tiempos de exposición y posiciones. Se han escogido tres posiciones diferentes, una cercana a la superficie, otra intermedia y una última lo suficientemente profunda para que la concentración de cloruros no varíe demasiado.

Posición (cm)	Tiempo de exposición (días)	Concentración de cloruros libres (kg/m ³ solución)	Concentración de cloruros libres (kg/m ³ hormigón)	Concentración de cloruros combinados (kg/m ³ hormigón)
0.2	90	18.040	1.982	7.338
	180	2.590	0.285	3.428
	270	18.320	2.014	7.360
	360	3.316	0.365	3.969
1.2	90	4.808	0.529	4.812
	180	4.958	0.546	4.882
	270	7.645	0.842	5.828
	360	6.983	0.769	5.637
2	90	0.682	0.075	1.254
	180	2.2	0.243	3.095
	270	3.157	0.348	3.867
	360	4.274	0.471	4.549

Tabla 5.31. Concentraciones de cloruros para distintos tiempos de exposición y distancias para el material 1

Como se puede observar, en la posición 0.2 cm, se produce un acusado descenso de las concentraciones debido a que los cloruros se difunden en la dos direcciones, hacia dentro del hormigón y hacia el exterior cuando la estructura se encuentra expuesta a un ambiente aéreo. A una distancia intermedia, 1.2 cm, se produce un incremento en las concentraciones para luego decaer. Por último, para una distancia de 2 cm, la concentración se ve incrementada debido al efecto de la difusión de cloruros de las celdas adyacentes. Cabe destacar, que en cada ciclo en el que la estructura se encuentra sumergida se produce un incremento superior de entrada de iones cloruros de los que salen al estar en ambiente aéreo.

Las [figuras 5.79](#) y [5.80](#) muestran la porosidad, fracción de volumen y saturación para el último día de cada uno de los ciclos (90, 180, 270 y 360 días).



Capítulo 5. Simulación y resultados

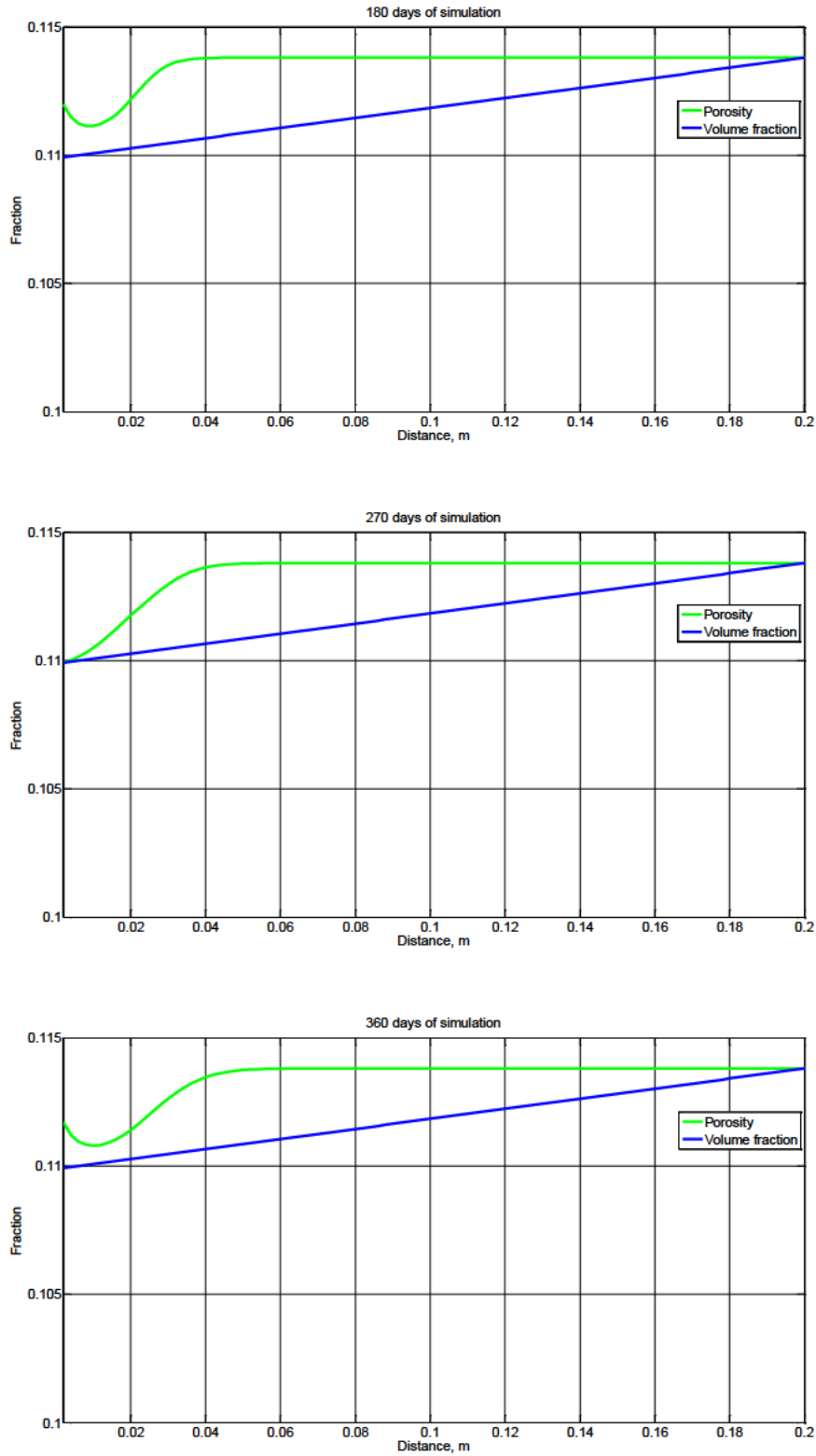
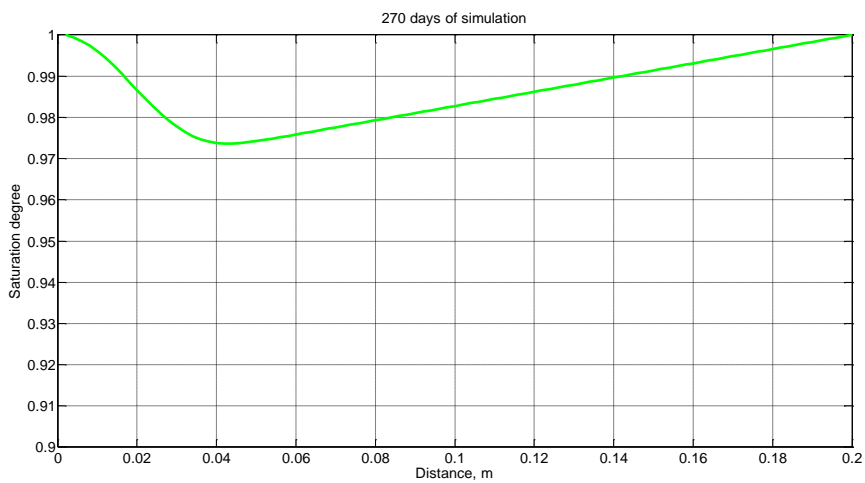
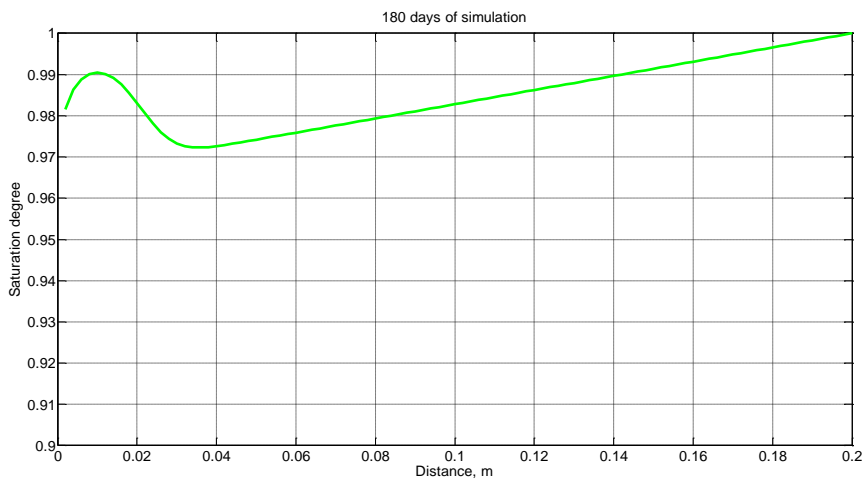
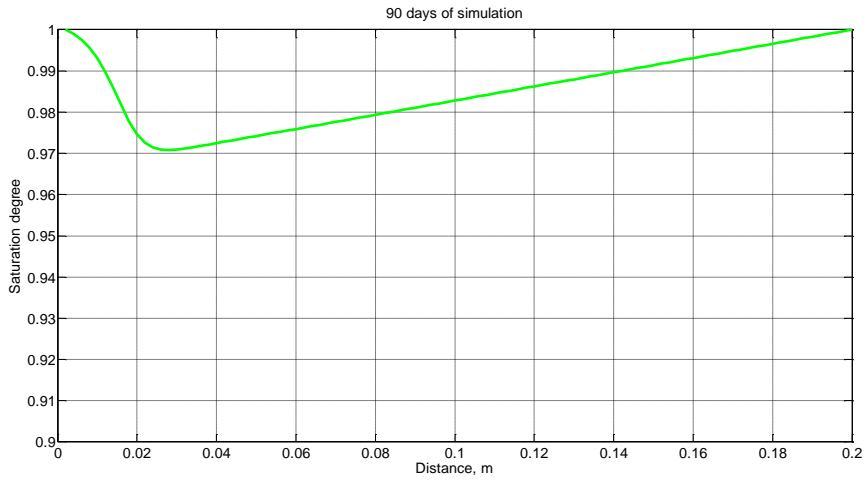


Figura 5.79. Porosidad y fracción de volumen a los 90, 180, 270 y 360 días del proceso de inundación, material 1

Capítulo 5. Simulación y resultados



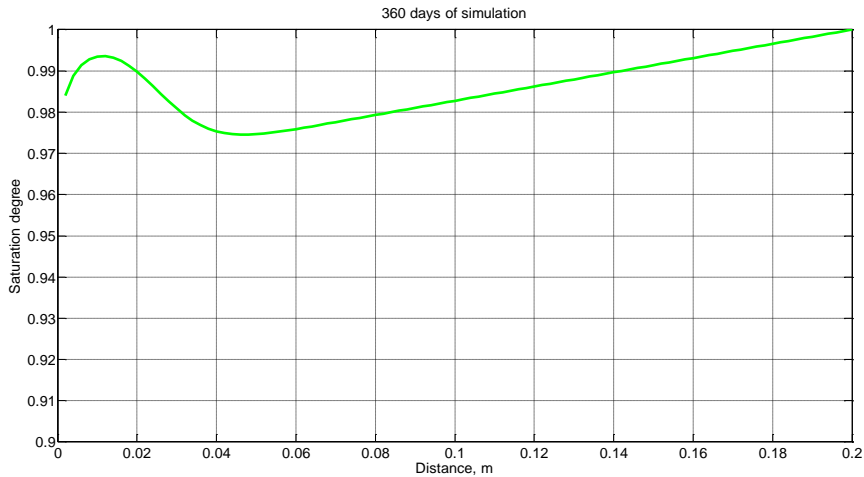


Figura 5.80. Grado de saturación a los 90, 180, 270 y 360 días del proceso de inundación, material 1

En todas las figuras se observa una disminución de la saturación con el tiempo. Se trata de un efecto normal si tenemos en cuenta que la estructura se encuentra en ambiente aéreo, pues hay evaporación de agua en los poros y se produce salida de cloruros hacia el exterior debido a que la concentración es superior a la del ambiente. Sin embargo, es un efecto curioso cuanto la estructura se encuentra sumergida que puede explicarse con ayuda de la expresión [2.94](#) para el cálculo de la fracción de volumen y las aclaraciones recogidas en el [apartado 5.2.1.1](#).

También, cuando la estructura está en ambiente aéreo, podemos observar que se produce un aumento de la porosidad en la zona cercana a la frontera debido a pérdida de iones cloruro tanto por su salida al ambiente exterior como por su difusión al interior del hormigón. En cuanto a la fracción de volumen de la fase líquida, vemos que ésta se ha visto afectada por los cambios producidos en las distintas variables dependientes de la concentración de cloruros libres que afectan a la expresión [2.94](#) que rige su comportamiento.

5.4.1.2 Curvas de evolución

Con objeto de constatar los efectos descritos en el apartado anterior, presentamos la evolución de las distintas variables implicadas en el proceso de inundación. En primer lugar, las [figuras 5.81](#) y [5.82](#) nos muestran la evolución de las concentraciones de cloruros libres y combinados a distancias 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm. Como ocurría en procesos de mojado-secado, a 0.2 cm, se puede observar un proceso en entrada de cloruros que alcanza un valor prácticamente asintótico de aproximadamente 2 kg/m^3 de hormigón para cloruros libres o de 7.3 kg/m^3 de hormigón para cloruros combinados. En cambio, a 1.8 cm de la superficie existe

todavía un proceso de entrada de cloruros procedentes de las celdas adyacentes. Una vez se inicia el proceso de exposición de la estructura al aire ambiente, a 0.2 cm se observa una caída de la concentración de cloruros debida al desplazamiento de los mismos, tanto hacia el interior del hormigón como hacia el exterior debido al proceso de evaporación, llegando a caer a valores inferiores a los de la posición de 1.8 cm. Por otro lado, a una distancia de 1.8 cm no se aprecia el proceso de evaporación ya que aún se está produciendo un proceso de aumento de cloruros. Cuando se produce nuevamente el proceso de hundimiento de la estructura en el agua del mar, la posición de 0.2 cm alcanza un valor ligeramente superior a 2 kg/m^3 de hormigón para cloruros libres. En la posición de 1.8 cm sigue creciendo la concentración de cloruros, pero disminuye la pendiente como efecto retardado del proceso de exposición aérea de la estructura, ya que a esta posición los iones cloruro proceden de las posiciones adyacentes. Nuevamente, en el proceso de exposición aérea se produce el efecto comentado anteriormente.

Todos estos procesos se reflejan en la porosidad y el grado de saturación, [figuras 5.83 y 5.84](#), mostrándose los ciclos de recuperación de la porosidad para la posición de 0.2 cm o el aumento del grado de saturación como efecto de la disminución de la porosidad y el aumento de la fracción de volumen de agua.

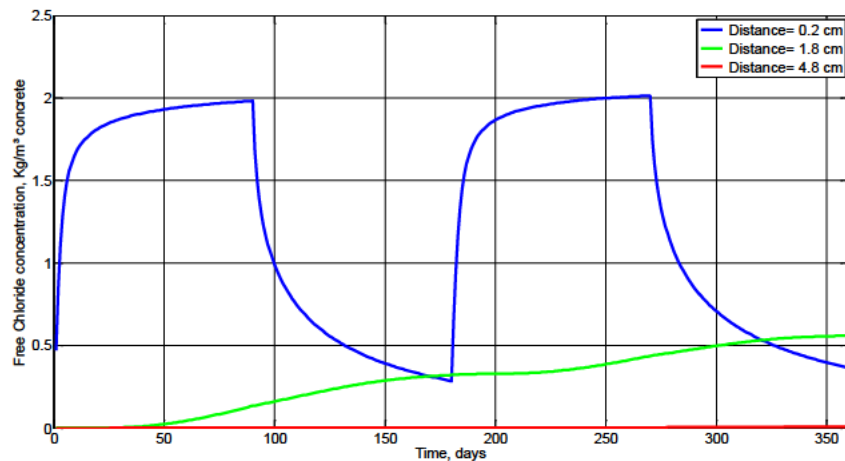


Figura 5.81. Concentración de cloruros libres (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 1

Capítulo 5. Simulación y resultados

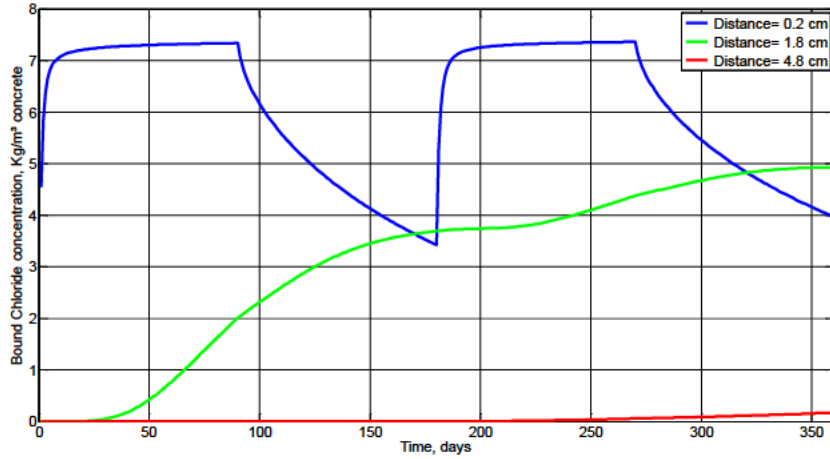


Figura 5.82. Concentración de cloruros ligados (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 1

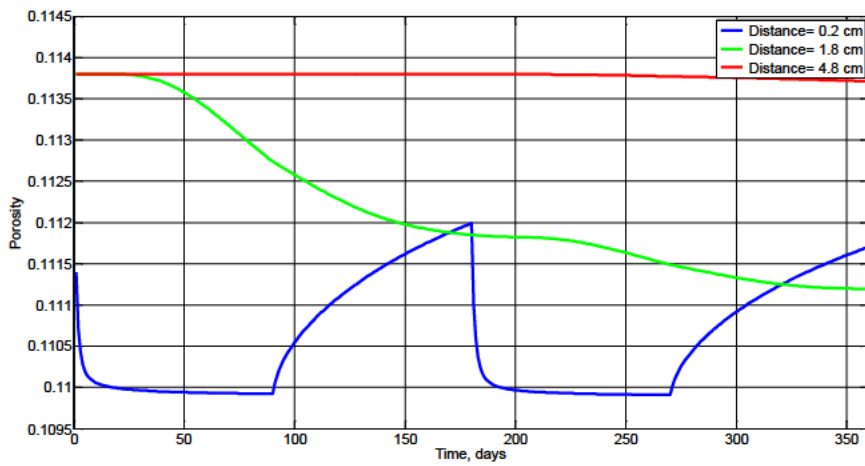


Figura 5.83. Porosidad a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 1

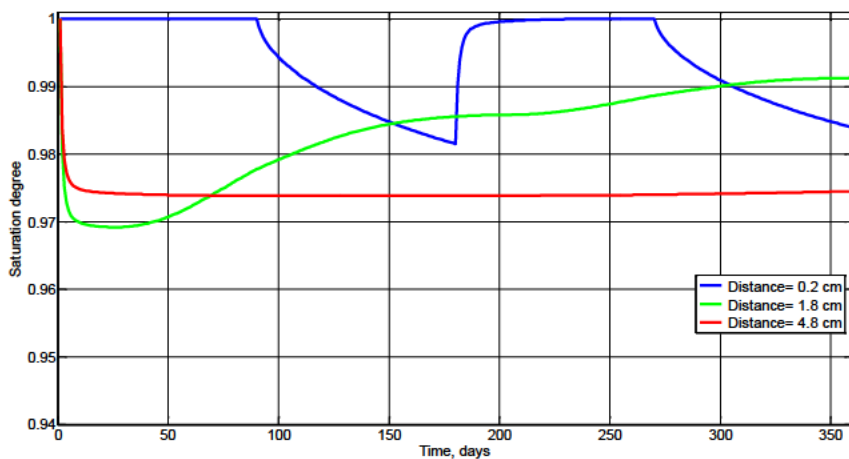


Figura 5.84. Grado de saturación a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 1

Continuamos con la [figura 5.85](#), que muestra la evolución de la concentración total de cloruros totales (kg/m^3 de hormigón), cloruros libres expresados en kg/m^3 de hormigón, cloruros

ligados (kg/m^3 de hormigón) y cloruros libres expresados en kg/m^3 de solución. La concentración de cloruros precipitados (kg/m^3 de hormigón) es nula en todo momento y, por tanto, no se ha incluido.

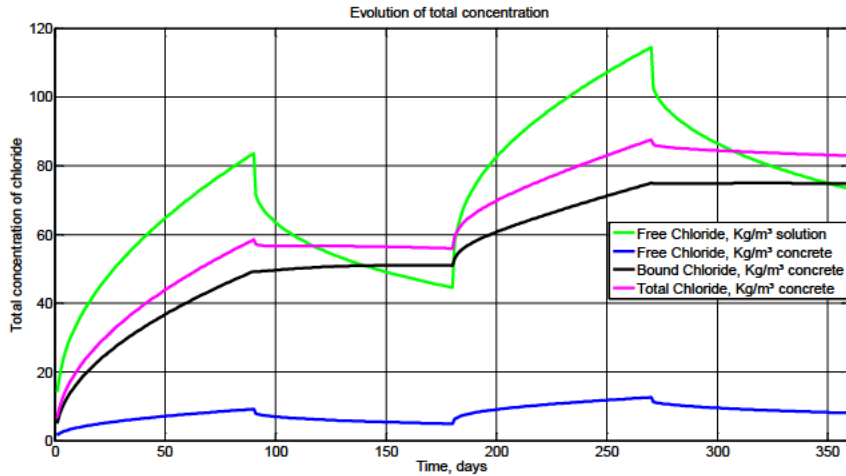


Figura 5.85. Concentración total que atraviesa la frontera de cloruros totales (kg/m^3), material 1

Se aprecia en esta figura un aumento en las concentraciones de cloruros mientras la estructura se encuentra sumergida. En el momento en que vuelve a estar al aire, se observan dos fenómenos diferentes como un decrecimiento de los cloruros libres (tanto en los expresados en kg/m^3 de hormigón como en los expresados en kg/m^3 de solución) y un aumento de los cloruros combinados y los cloruros totales, estos últimos arrastrados por la tendencia de los cloruros ligados. La explicación a este efecto es la que se dio en [5.2.1.2](#).

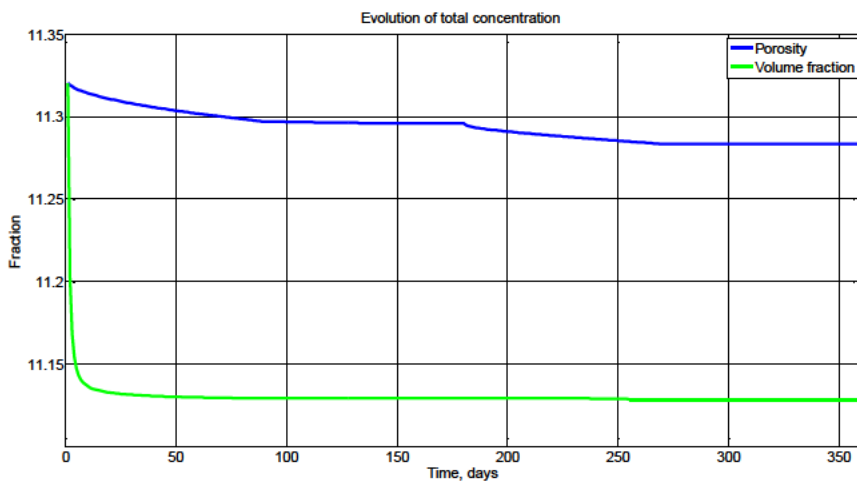


Figura 5.86. Suma total de la porosidad y la fracción de volumen del hormigón, material 1

Por último, la [figura 5.86](#) muestra la evolución de la suma total de la porosidad y la fracción de volumen. La porosidad va descendiendo con el tiempo debido al aumento de la concentración de cloruros ligados mientras que la fracción de volumen desciende también levemente debido a la alteración de todas las variables que le afectan ([apartado 5.2.1.1](#)).

5.4.2 Material 2

5.4.2.1 Curvas de distribución

En el caso del material 2, como refleja la [figura 5.87](#), el valor límite de 0.6 kg/m^3 hormigón de cloruros libres en el que comenzaría el proceso de corrosión de la armadura se alcanzaría a una distancia de 0.85 cm. En la [figura 5.88](#) se muestra el proceso de salida de cloruros debido a que la estructura no se encuentra sumergida. Como puede observarse, el tiempo no ha sido suficiente para que la estructura se encuentre por debajo del umbral de 0.6 kg/m^3 hormigón, al contrario de lo que ocurría para el material 1. En este caso el umbral se desplaza hasta una posición de 0.90 cm. El umbral se alcanza a una distancia de 1.1 cm, iniciado ya el nuevo proceso de inundación, y se desplaza hasta 1.3 cm en el último proceso de exposición aérea donde parte de los iones cloruros se desplazan hacia dentro de la estructura a pesar de que también hay salida de cloruros por la frontera.

El avance de los cloruros tanto hacia dentro del hormigón como hacia fuera del mismo, queda probado con los datos de la [tabla 5.32](#) donde se indican las concentraciones de los iones para distintos tiempos de exposición y diferentes distancias. Como en el material 1, a 0.2 cm de distancia se produce un descenso rápido de las concentraciones debido a la difusión en ambas direcciones. A 1.2 cm de distancia se observa un aumento de las concentraciones que luego se ralentiza por el efecto anteriormente comentado. A 2 cm de distancia, el efecto de la difusión de cloruros de las celdas adyacentes provoca un incremento en su concentración. Se observa una concentración de entrada de cloruros superior a la salida que se produce en ambiente aéreo en cada uno de los ciclos en que la estructura se encuentra sumergida.

Capítulo 5. Simulación y resultados

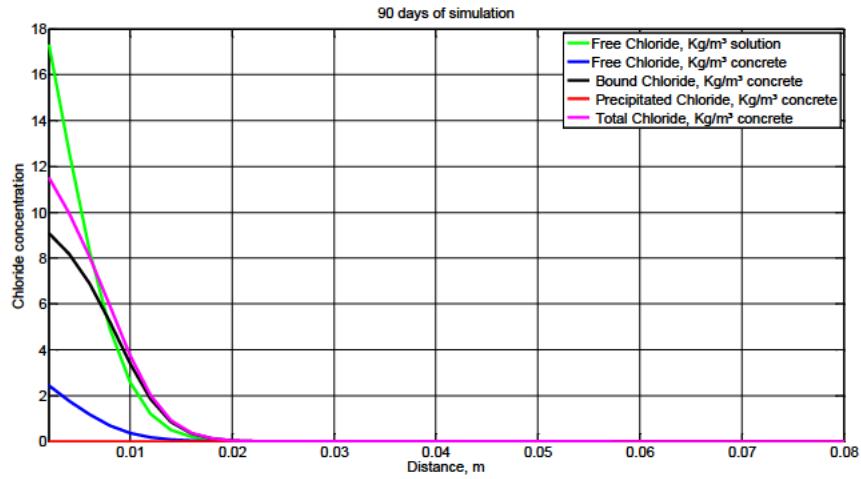


Figura 5.87. Concentración de cloruros a los 90 días del proceso de inundación, material 2

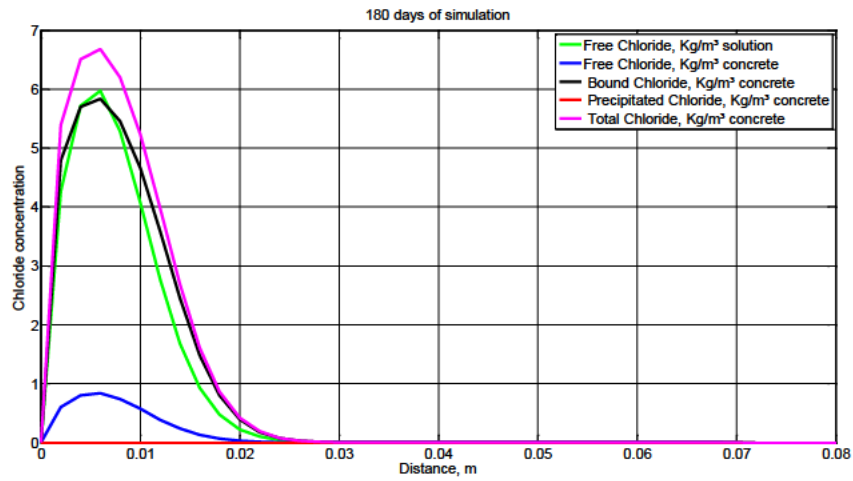


Figura 5.88. Concentración de cloruros a los 180 días del proceso de inundación, material 2

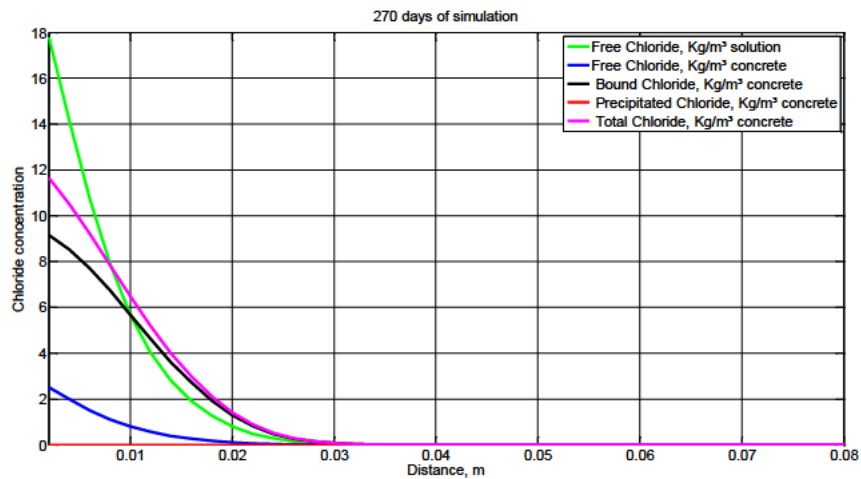


Figura 5.89. Concentración de cloruros a los 270 días del proceso de inundación, material 2

Capítulo 5. Simulación y resultados

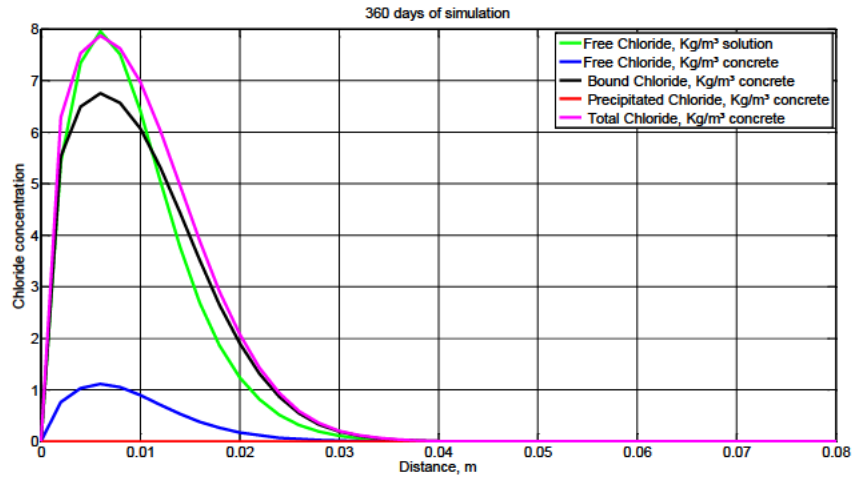
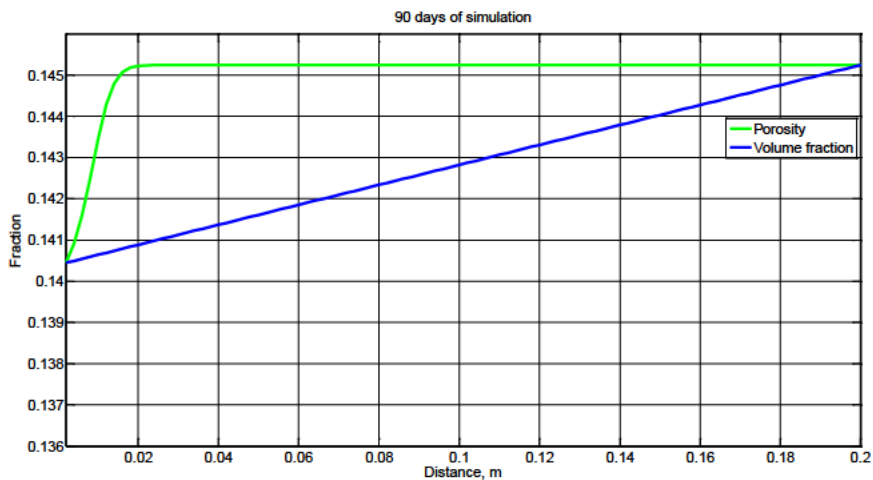


Figura 5.90. Concentración de cloruros a los 360 días del proceso de inundación, material 2

Posición (cm)	Tiempo de exposición (días)	Concentración de cloruros libres (kg/m ³ solución)	Concentración de cloruros libres (kg/m ³ hormigón)	Concentración de cloruros combinados (kg/m ³ hormigón)
0.2	90	17.310	2.430	9.071
	180	4.262	0.599	4.790
	270	17.780	2.496	9.141
	360	5.414	0.760	5.525
1.2	90	1.198	0.169	1.844
	180	2.767	0.389	3.583
	270	4.019	0.565	4.619
	360	5.065	0.712	5.322
2	90	0.022	0.003	0.039
	180	0.225	0.032	0.393
	270	0.801	0.113	1.296
	360	1.243	0.175	1.904

Tabla 5.32. Concentraciones de cloruros para distintos tiempos de exposición y distancias para el material 2

Las [figuras 5.91](#) y [5.92](#) muestran la distribución de la saturación, porosidad y fracción de volumen para el último día de cada uno de los ciclos (90, 180, 270 y 360 días).



Capítulo 5. Simulación y resultados

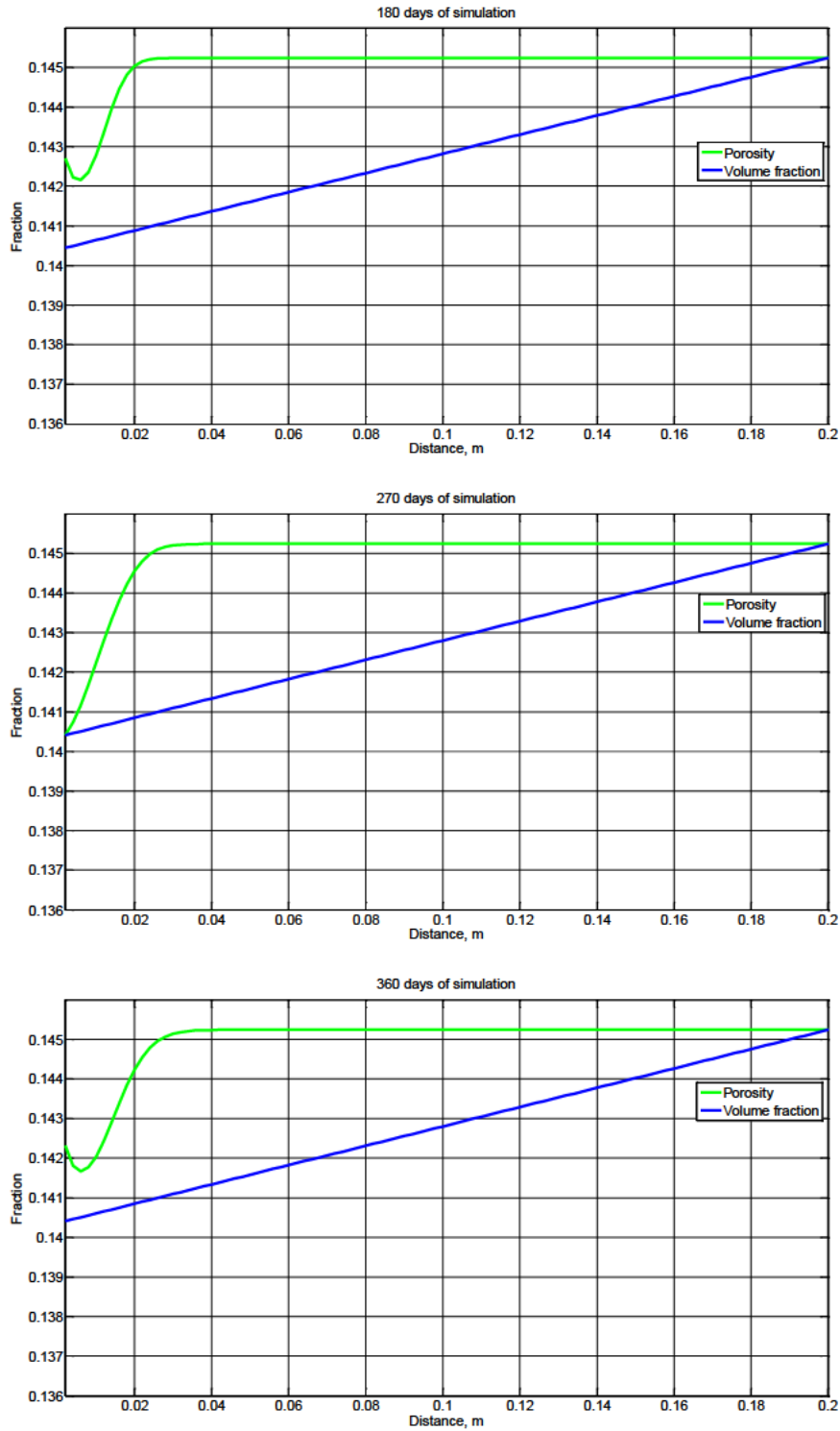
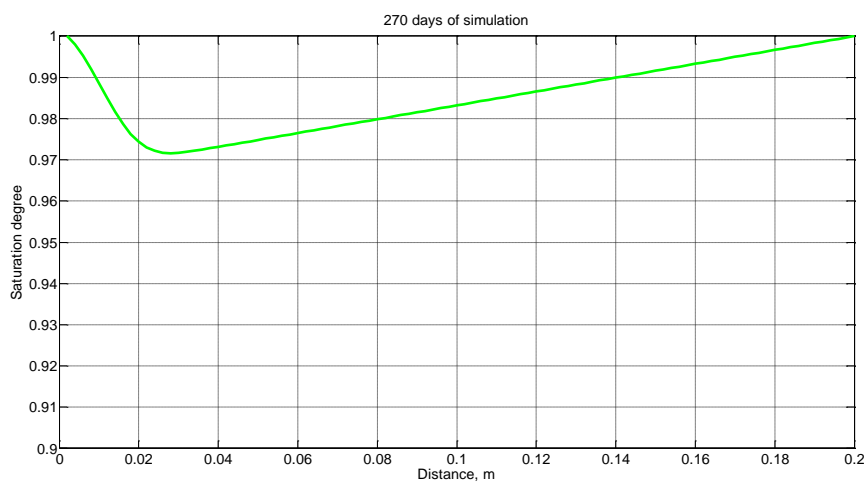
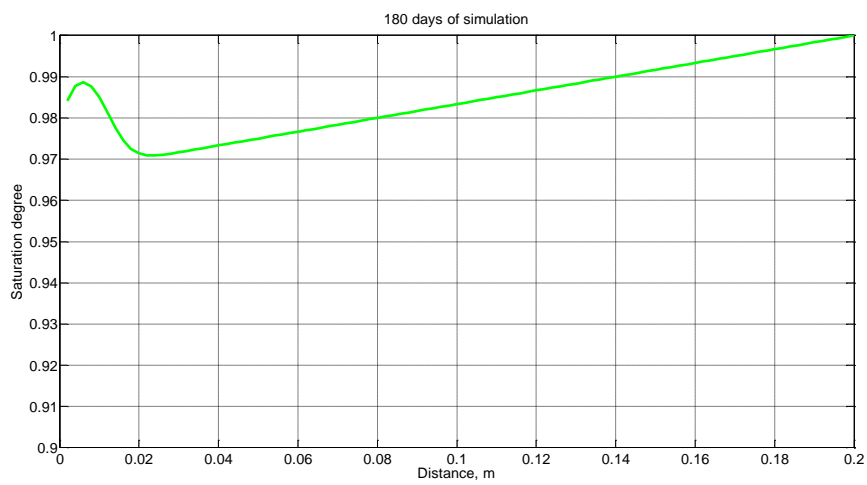
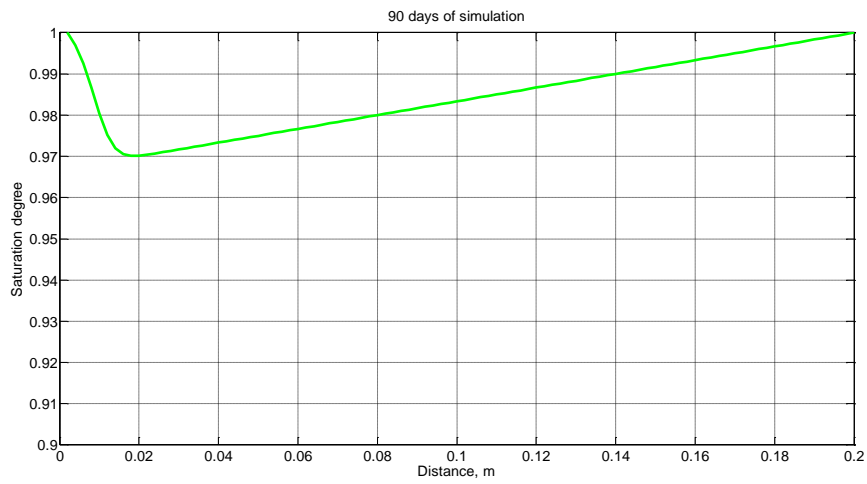


Figura 5.91. Porosidad y de la fracción de volumen a los 90, 180, 270 y 360 días del proceso de inundación, material 2

Capítulo 5. Simulación y resultados



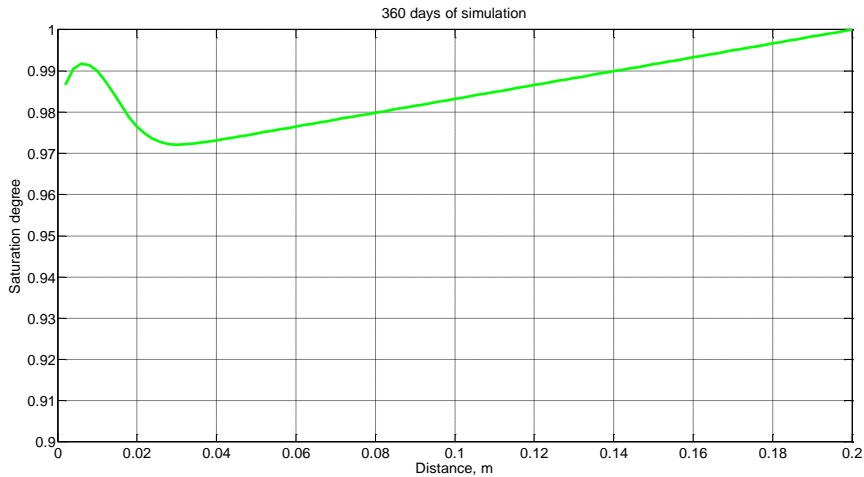


Figura 5.92. Grado de saturación a los 90, 180, 270 y 360 días del proceso de inundación, material 2

Como se esperaba, nuevamente volvemos a observar una disminución del grado de saturación con el tiempo, tanto en ambiente aéreo como sumergido, según hemos explicado en apartados anteriores. En cuanto a la porosidad, observamos un aumento en la zona cercana a la frontera debido a la pérdida de iones cloruro que salen al ambiente exterior y que se difunden por el interior del hormigón mientras la estructura se encuentra en ambiente aéreo. La fracción de volumen de la fase líquida, regida por la ecuación [2.94](#), también se ve afectada por los cambios producidos en las variables dependientes de la concentración de cloruros libres.

5.4.2.2 Curvas de evolución

Las [figuras 5.93](#) y [5.94](#) muestran la evolución de las concentraciones de cloruros libres y combinados a las distancias 0.2 cm, 1.8 cm (en pleno proceso de difusión de cloruros) y 4.8 cm (donde apenas se aprecia la entrada de cloruros). A 0.2 cm se da un proceso de entrada de cloro que alcanza un valor prácticamente asintótico de aproximadamente 2.4 kg/m^3 de hormigón para cloruros libres o de 9.1 kg/m^3 de hormigón para cloruros combinados, y a una distancia de 1.8 cm existe todavía entrada de cloruros procedentes de las celdas adyacentes. Cuando la estructura vuelve a estar expuesta al aire ambiente, puede observarse una caída de la concentración de cloruros a 0.2 cm debida al desplazamiento en ambas direcciones de los mismos, que incluso alcanzan valores inferiores a los de la posición de 1.8 cm. Este proceso de evaporación no se observa a la distancia intermedia, pues aún se está produciendo el proceso de aumento de cloruros.

En el siguiente proceso de hundimiento de la estructura en el agua del mar, a la distancia de 0.2 cm se alcanza un valor cercano a 2.5 kg/m^3 de hormigón para cloruros libres. A 1.8 cm de distancia continúa creciendo la concentración de cloruros, pero con disminución de la pendiente por el efecto retardado del proceso de exposición aérea de la estructura, ya que en esta posición los iones cloruro proceden de las posiciones adyacentes.

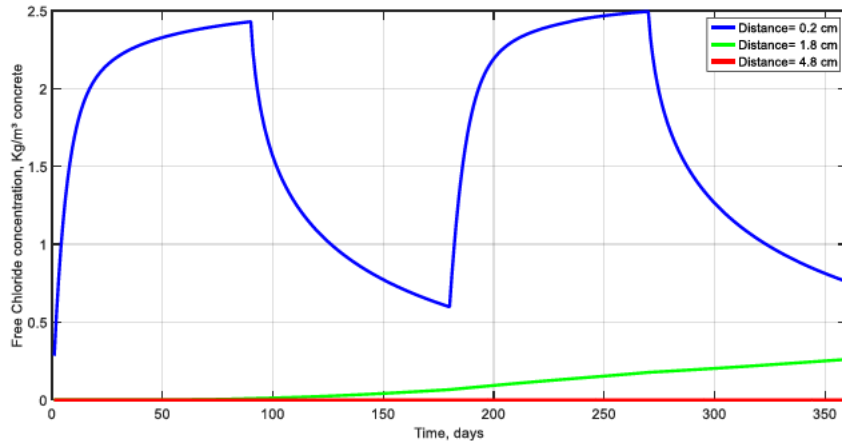


Figura 5.93. Concentración de cloruros libres (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 2

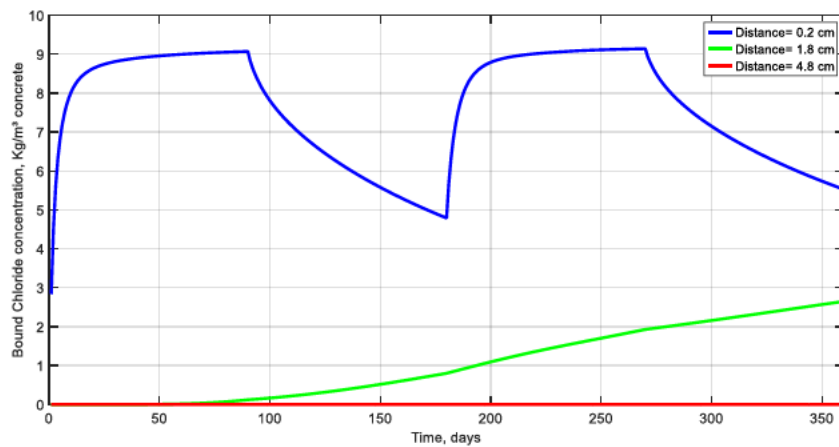


Figura 5.94. Evolución de la concentración de cloruros ligados (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales para el material 2

En las [figuras 5.95](#) y [5.96](#) quedan reflejados estos efectos sobre la porosidad y el grado de saturación, de modo que se observan ciclos de recuperación de la porosidad para la posición de 0.2 cm o un aumento del grado de saturación como efecto de la disminución de la porosidad y el aumento de la fracción de volumen de agua.

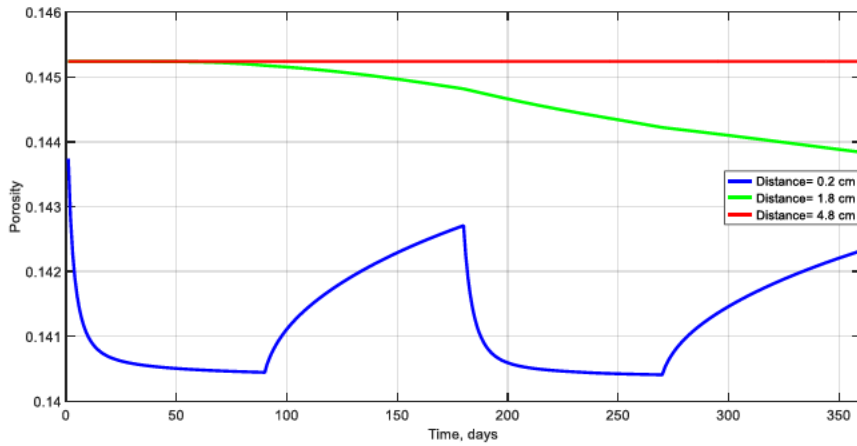


Figura 5.95. Porosidad a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 2

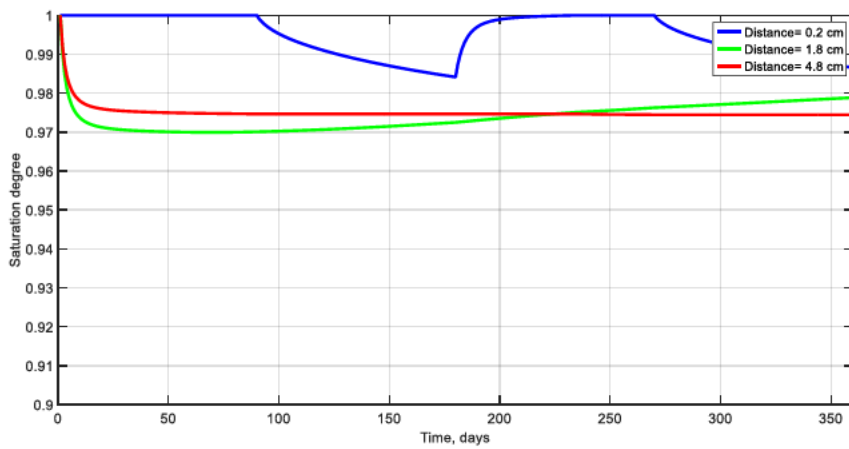


Figura 5.96. Grado de saturación a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales, material 2

Veamos en la siguiente figura, [figura 5.97](#), la evolución de la concentración total de cloruros totales, libres y combinados expresados en kg/m^3 de hormigón y la de la concentración total de cloruros libres expresados en kg/m^3 de solución.

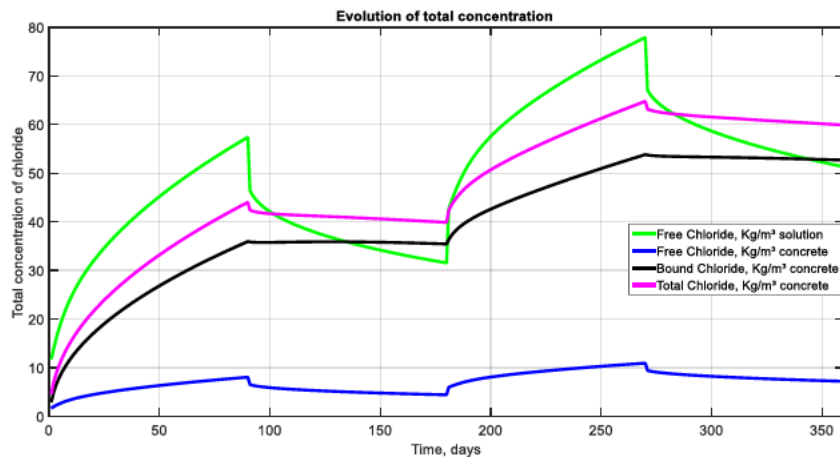


Figura 5.97. Concentración total que atraviesa la frontera de cloruros totales (kg/m^3 de hormigón), material 2

En la figura anterior no se ha incluido la concentración de cloruros precipitados (kg/m^3 de hormigón) puesto que es nula en todo momento.

En todas las curvas se observa un aumento de la concentración de cloruros mientras la estructura se encuentra sumergida, mientras que en los procesos de exposición aérea de la estructura se observa, por un lado, un decrecimiento de los cloruros libres y, por otro, un aumento de los cloruros combinados y de los cloruros totales ([ver apartado 5.2.1.2.](#)).

En cuanto a la porosidad y la fracción de volumen ([figura 5.98](#)), la primera sufre un descenso constante debido al aumento que se produce en la concentración de cloruros ligados, y la segunda desciende ligeramente debido a los cambios de todas las variables que le afectan como ya se ha explicado en el [apartado 5.2.1.1.](#)

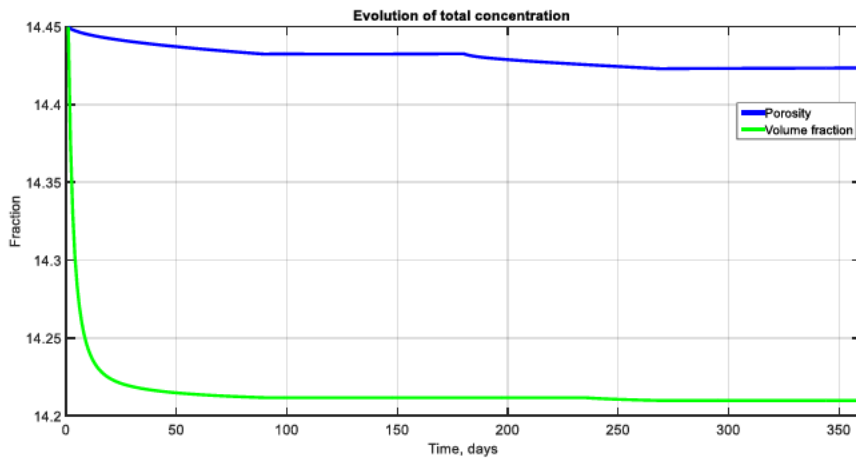


Figura 5.98. Suma total de la porosidad y la fracción de volumen del hormigón, material 2

5.4.3 Comparación de los materiales ante los procesos de inundación

Estudiando las gráficas obtenidas para los materiales 1 y 2 sometidos a procesos de inundación podemos concluir lo siguiente:

- Distribución de la concentración de cloruros ([figuras 5.75 a 5.78](#) y [5.87 a 5.90](#)). En el caso del material 1 los cloruros penetran más profundamente por tratarse de un material menos compacto y tortuoso que el 2.
- Distribución de la porosidad y fracción de volumen ([figuras 5.79](#) y [5.91](#)). No se observan diferencias significativas entre ambos materiales.

- Distribución del grado de saturación ([figuras 5.80](#) y [5.92](#)). El grado de saturación del material 1 alcanza su mínimo a una distancia superior a la del material 2, debido a que en el segundo existe una mayor concentración de cloruros combinados.
- Evolución de la concentración de cloruros libres y combinados ([figuras 5.81](#) a [5.82](#) y [5.93](#) a [5.94](#)). En este caso se producen dos efectos: por un lado, a la distancia más cercana a la superficie, 0.2 cm, tenemos una mayor concentración de cloruros libres en el material 2 y, por otro, a una distancia intermedia, 1.8 cm, la concentración de cloruros libres es inferior en este mismo material. Este hecho se explica por el mayor coeficiente de difusión del material 2, de modo que entran más cloruros que se van combinando y, en consecuencia, disminuyen la porosidad.
- Evolución de la porosidad ([figuras 5.83](#) y [5.95](#)). Aunque el valor de porosidad es algo superior en el material 2, la evolución de la misma es similar a la del material 1 tanto a 0.2 cm como a 4.8 cm. Sin embargo, a la distancia intermedia de 1.8 cm, la caída de la porosidad con el tiempo es bastante más pronunciada en el material 1 que en el 2 por el mayor coeficiente de difusión que tiene este último.
- Evolución del grado de saturación ([figuras 5.84](#) y [5.96](#)). El material 1 se satura más rápido que el material 2 a una distancia de 1.8 cm, mientras que no hay diferencias notables a las otras dos distancias. Esto se debe al efecto de los cloruros combinados con la porosidad y el coeficiente de difusión
- Evolución de la concentración total ([figuras 5.85](#) y [5.97](#)). Aunque la evolución es la misma en ambos materiales, la concentración total de cloruros es bastante más elevada en el material 1 que en el material 2.
- Evolución total de la porosidad y la fracción de volumen ([figuras 5.86](#) y [5.98](#)). Ambos materiales presentan la misma evolución, pero el material 2 parte de valores más elevados tanto de porosidad como de fracción de volumen.

5.5. ESTRUCTURA CON CLORO PRECIPITADO

En este apartado se propone un caso que, aunque raro, no es imposible. Podría darse en un depósito de sal o incluso en el Mar Muerto. Nos encontramos con un material que ha alcanzado una concentración en sus poros de cloruros libres (kg/m^3 de solución) superior a la concentración de saturación, C_S , en los poros. Esta concentración es función de la temperatura y de la densidad del fluido, presentando la siguiente relación:

$$C_s = \frac{M_{NaCl}^s m_{Cl} (1000 + \Delta \rho_l^T)}{1 + M_{NaCl}^s m_{NaCl} (1 - \rho_l^0 \varepsilon)}$$

$$M_{NaCl}^s = (6.044 + 2.8 \cdot 10^{-3} T + 3.6 \cdot 10^{-5} T^2) \cdot 10^{-3}$$

$$\rho_l = 1000 - 1000 \frac{(T + 288.9414)(T - 3.9863)^2}{508929.2(T + 68.12963)} + \rho_l^0 \varepsilon \frac{M_{NaCl}}{M_{Cl}} C_{Cl}$$

La temperatura, T , viene expresada en °C. La densidad el agua a 20°C toma el valor de $\rho_l^0=998.2 \text{ kg/m}^3$, el coeficiente de correlación, ε , toma un valor de $6.46 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{kg}$ [Boudafe] 99], M_{NaCl} y M_{Cl} son las masas molares del cloruro sódico y del cloro, respectivamente, y C_{Cl} es la concentración de cloruros libres (kg/m^3 solución). La aplicación de las expresiones anteriores supone que la concentración de saturación a 20°C toma un valor aproximado de 192 kg/m^3 de solución.

El material, con 20 cm de longitud, inicialmente, antes de alcanzar la concentración de saturación, tenía una porosidad inicial de 0.011001 y un grado de saturación del 50%. El resto de propiedades del material han sido tomadas del material 1. Tras el proceso de difusión de cloruros en el material, éste alcanza una concentración de cloruros libres de 2.112 kg/m^3 de hormigón. En este punto, el material se somete a un proceso de secado a 20°C de temperatura, una humedad relativa del 10% y una concentración nula en el contorno del material. Las figuras 5.99 a 5.102 muestran cómo se encuentra el material tras haber alcanzado la mencionada concentración de cloruros libres, es decir, antes de someterse al proceso de secado del material.

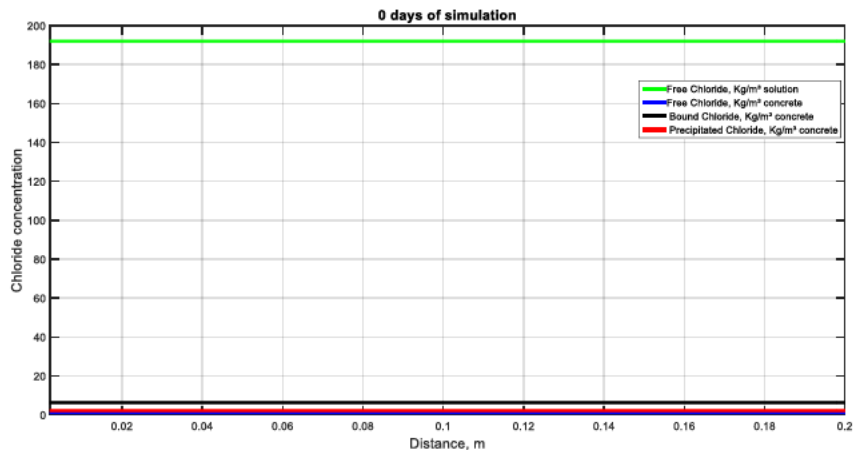


Figura 5.99. Distribución de la concentración de cloruros inicial antes del proceso de secado

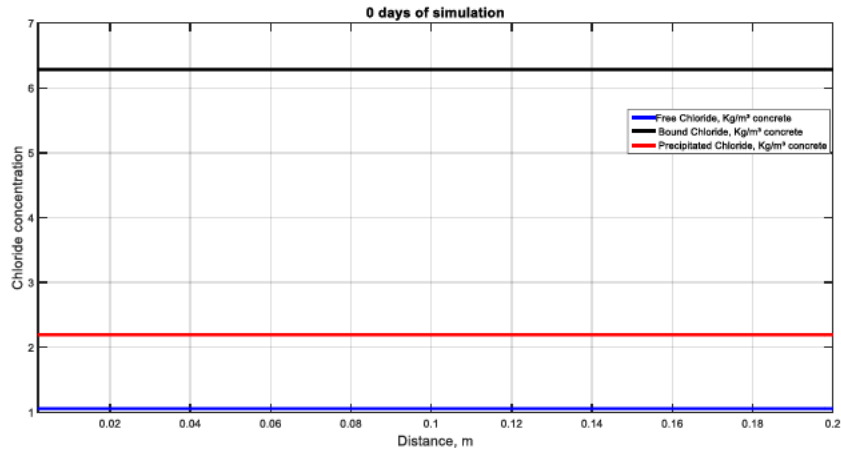


Figura 5.100. Concentración de cloruros libres, ligados y precipitados (kg/m^3 de hormigón) inicial antes del proceso de secado

De estas figuras se deduce una concentración de cloruros precipitados alrededor de 2.196 kg/m^3 de hormigón, dado que la concentración de cloruros libres ha superado el valor umbral de 192.1 kg/m^3 de solución y se mantiene constante en ese valor.

Por otro lado, las concentraciones de cloruros libres y combinados presentan valores de 1.056 y 6.285 kg/m^3 de hormigón, respectivamente. Durante el proceso de precipitación el resto de perfiles de cloruros permanece constante, ya que toda concentración nueva de cloruros precipitará debido a que se ha alcanzado la concentración de saturación.

La concentración de cloruros precipitados permanece constante a lo largo del material debido a que se ha supuesto una misma concentración inicial de cloruros libres (kg/m^3 de hormigón) en todo el material.

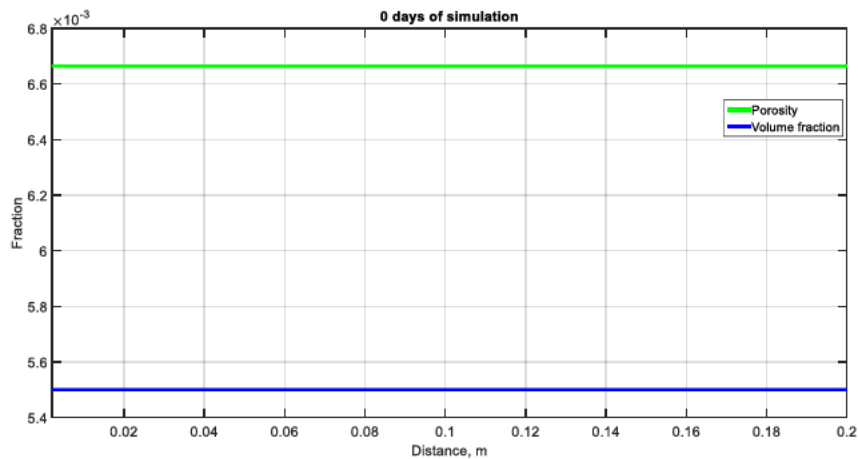


Figura 5.101. Distribución de porosidad y fracción de volumen inicial antes del proceso de secado

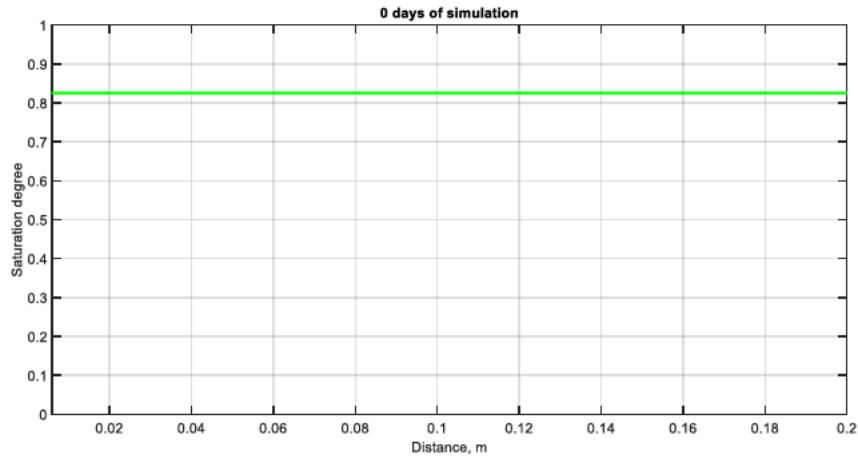


Figura 5.102. Distribución del grado de saturación inicial antes del proceso de secado

Observamos en las [figuras 5.101](#) y [5.102](#) que la porosidad toma un valor de 0.0067, inferior al valor inicial de 0.0110, respondiendo a la reducción que sufre debido a los cloruros precipitados y ligados. Por otro lado, el grado de saturación, que inicialmente era del 50%, toma un valor de 82.53%, debido también al efecto de la reducción de la porosidad.

5.5.1 Curvas de distribución

Las siguientes figuras muestran las curvas de distribución a lo largo del material obtenidas durante el proceso de secado.

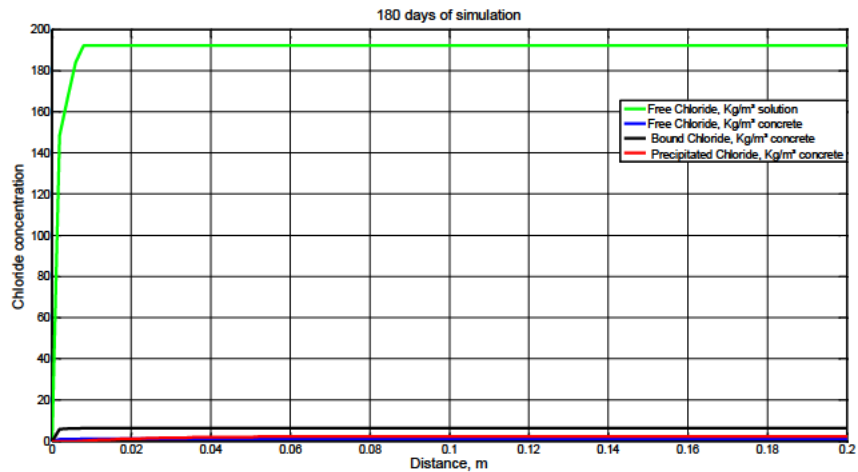


Figura 5.103. Concentración de cloruros tras 180 días del proceso de secado

Capítulo 5. Simulación y resultados

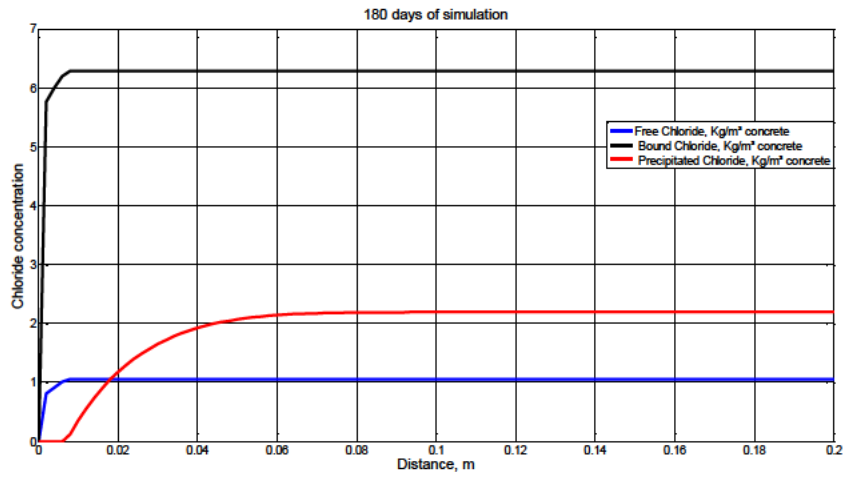


Figura 5.104. Distribución de la concentración de cloruros libres, ligados y precipitados (kg/m^3 de hormigón) tras 180 días del proceso de secado

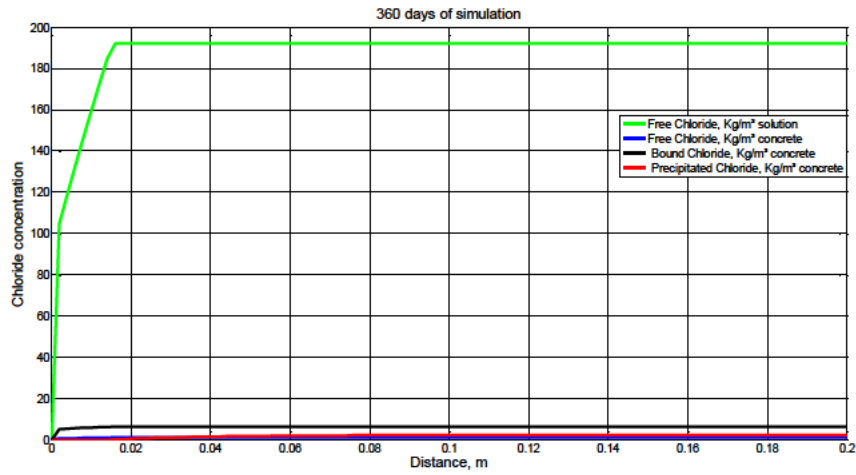


Figura 5.105. Concentración de cloruros tras 360 días del proceso de secado

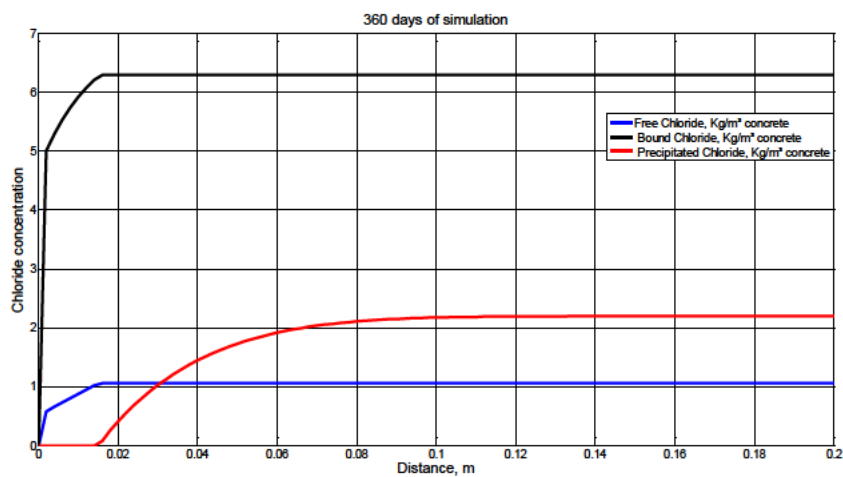


Figura 5.106. Concentración de cloruros libres, ligados y precipitados (kg/m^3 de hormigón) tras 360 días del proceso de secado

Capítulo 5. Simulación y resultados

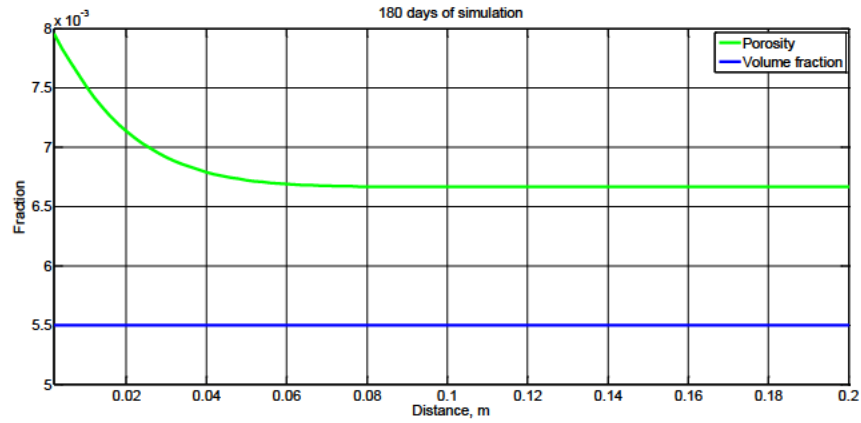


Figura 5.107. Porosidad y fracción de volumen tras 180 días del proceso de secado

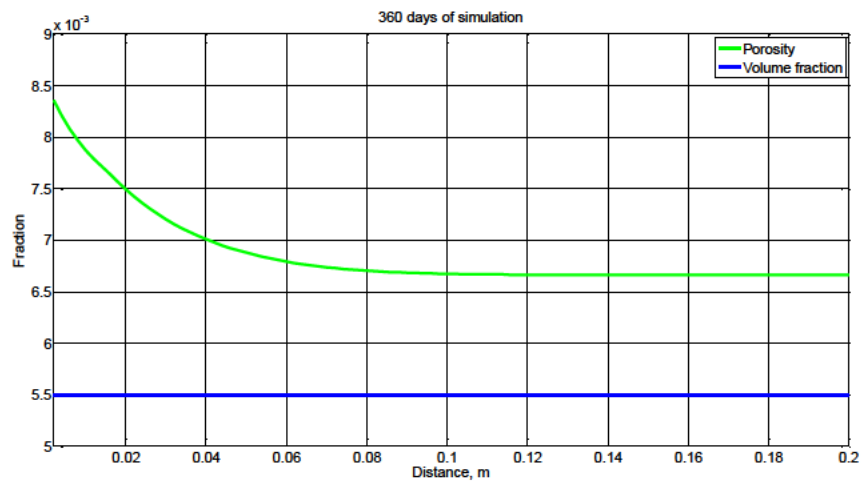


Figura 5.108. Porosidad y fracción de volumen tras 360 días del proceso de secado

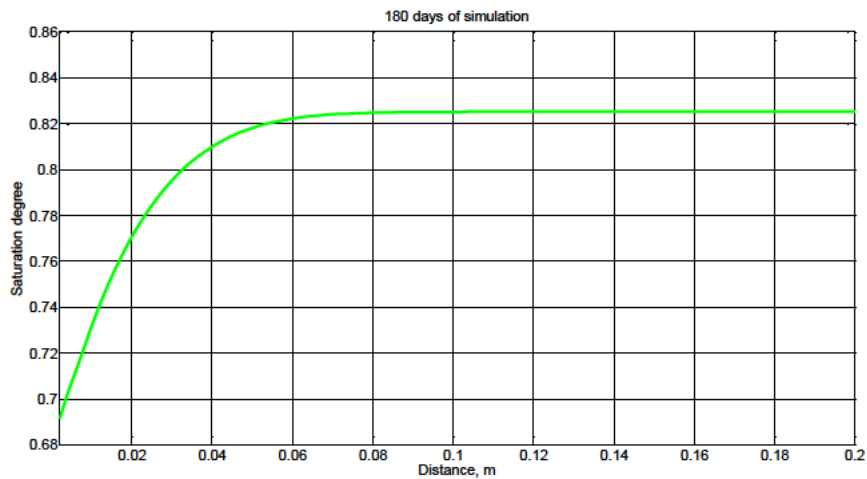


Figura 5.109. Grado de saturación tras 180 días del proceso de secado

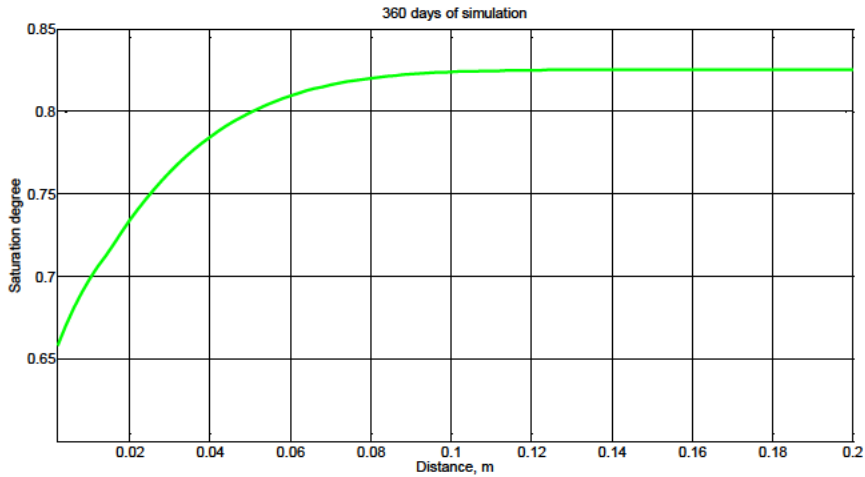


Figura 5.110. Grado de saturación tras 360 días del proceso de secado

La concentración de cloruros precipitados comienza a reducirse en la zona próxima a la frontera como reflejo de la salida de cloruros del material. No obstante, hasta que la concentración de cloruros no se reduce por debajo de la concentración umbral de saturación no se alcanza una concentración nula de cloruros precipitados y no comienza a variar la concentración de los cloruros libres y combinados. Como consecuencia de este proceso, la porosidad comienza a aumentar en la zona cercana a la frontera lo que supone una disminución de la saturación, ya que la fracción de volumen también se reduce levemente.

5.5.2 Curvas de evolución

La evolución de las distintas variables implicadas en el proceso de precipitación queda reflejada en las siguientes figuras.

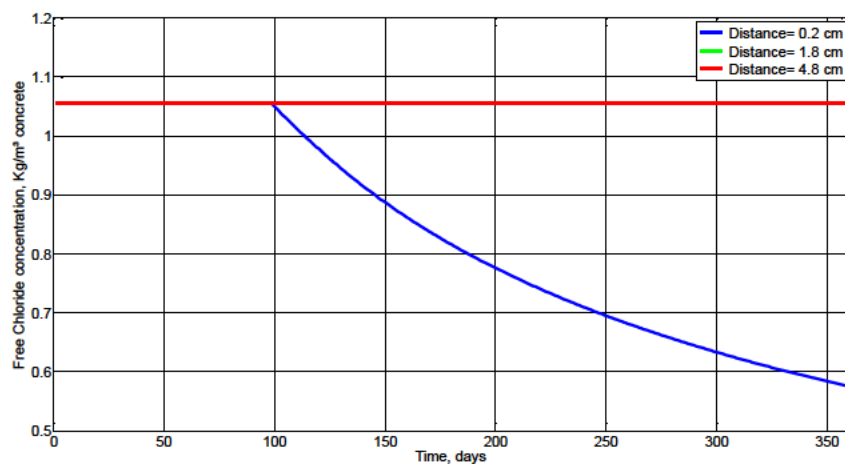


Figura 5.111. Concentración de cloruros libres (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales

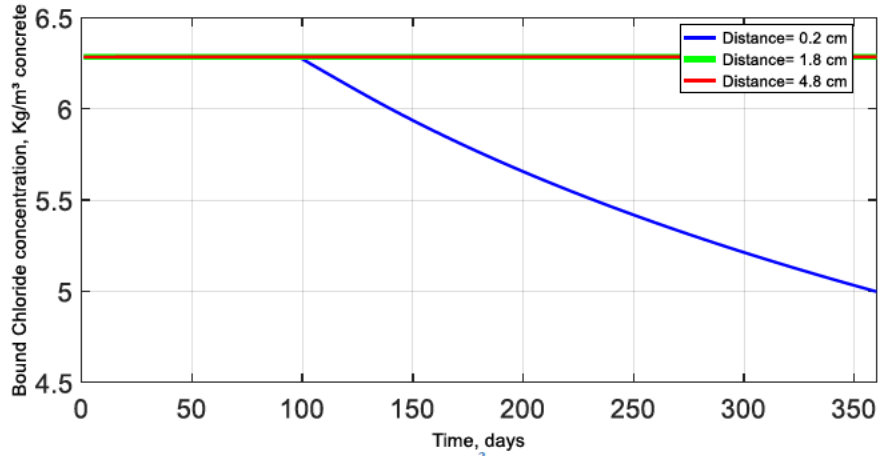


Figura 5.112. Concentración de cloruros ligados (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales

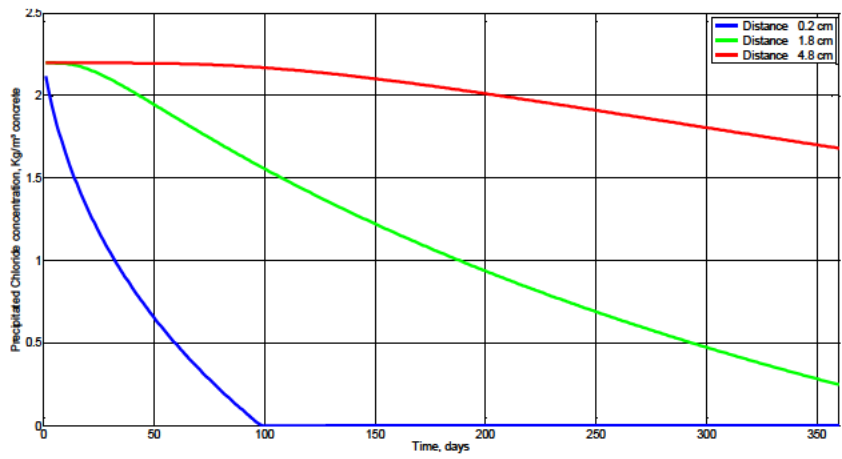


Figura 5.113. Concentración de cloruros precipitados (kg/m^3 de hormigón) a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales

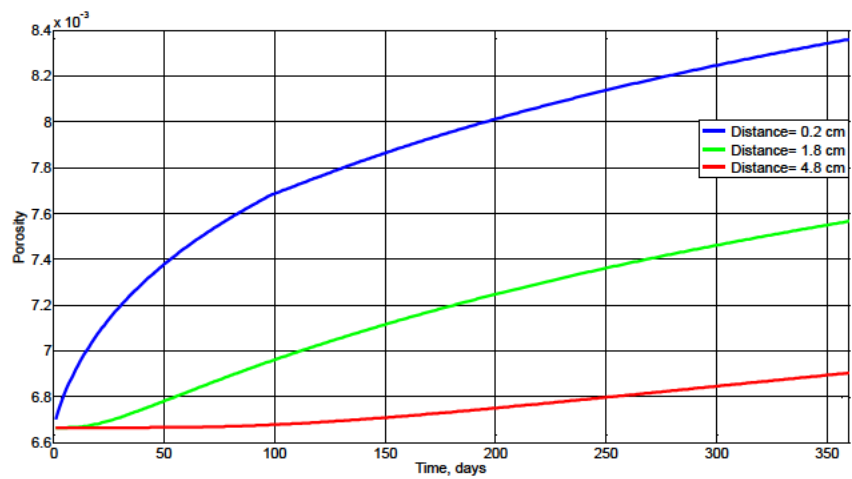


Figura 5.114. Porosidad a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales

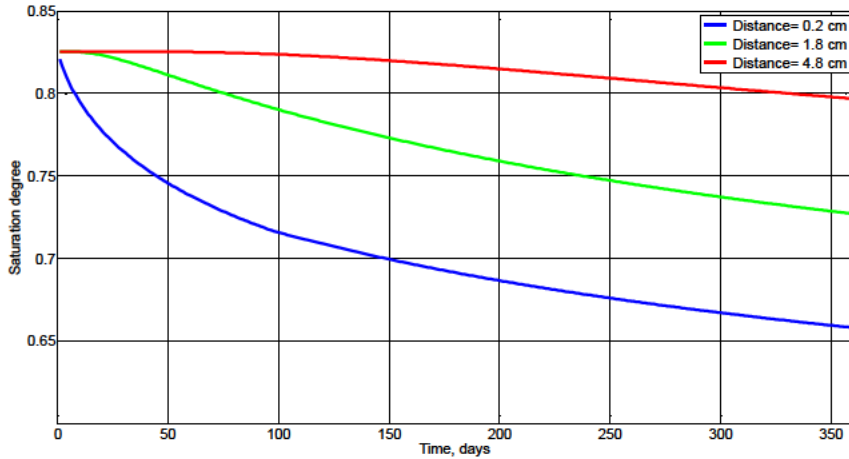


Figura 5.115. Grado de saturación a 0.2 cm, 1.8 cm y 4.8 cm de la cara expuesta a las condiciones ambientales

En las [figuras 5.111](#) y [5.112](#) la línea correspondiente a la distancia de 1.8 cm se superpone a la de la concentración más cercana a la superficie. Para los cloruros libres y combinados se produce una disminución en su concentración sólo en la zona cercana a la frontera, puesto que es ahí donde nos encontramos con una concentración inferior al umbral de cloruros libres. Por otro lado, al producirse la disminución de cloruros precipitados, este efecto se refleja en un aumento de la porosidad y una disminución de la saturación. En la [figura 5.116](#) correspondiente a la evolución de la concentración total que atraviesa la frontera de cloruros libres (kg/m^3 de solución), se puede apreciar que este valor permanece constante hasta aproximadamente los 100 días, tiempo en el que se ha reducido la concentración por debajo del umbral.

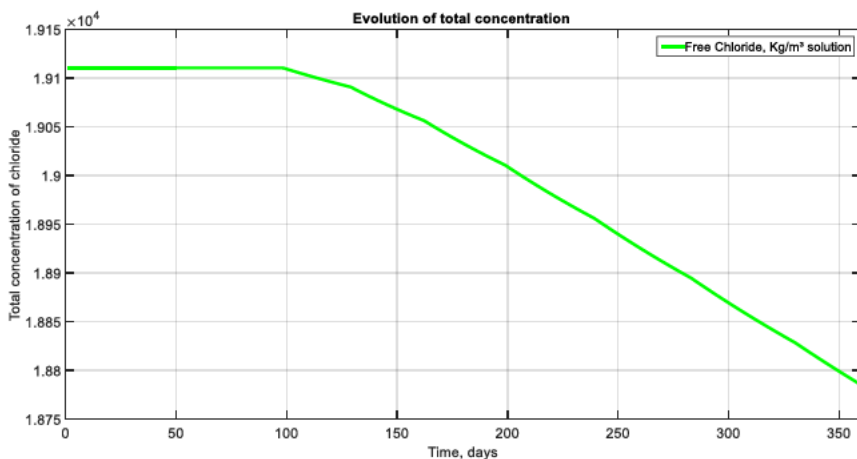


Figura 5.116. Concentración total que atraviesa la frontera de cloruros libres (kg/m^3 de solución)

También ([figura 5.117](#)), las concentraciones de cloruros libres y combinados (kg/m^3 de hormigón) permanecen prácticamente constantes debido a que sólo en la frontera varían su

valor. Sin embargo, al producirse la salida de cloruros fuera del material, la concentración de cloruros precipitados se reduce ya que tiene que compensar esta salida para que la concentración de cloruros libres tome el valor de saturación. La concentración de cloruros totales (kg/m^3 de hormigón) muestra un reflejo de la pérdida de cloruros precipitados.

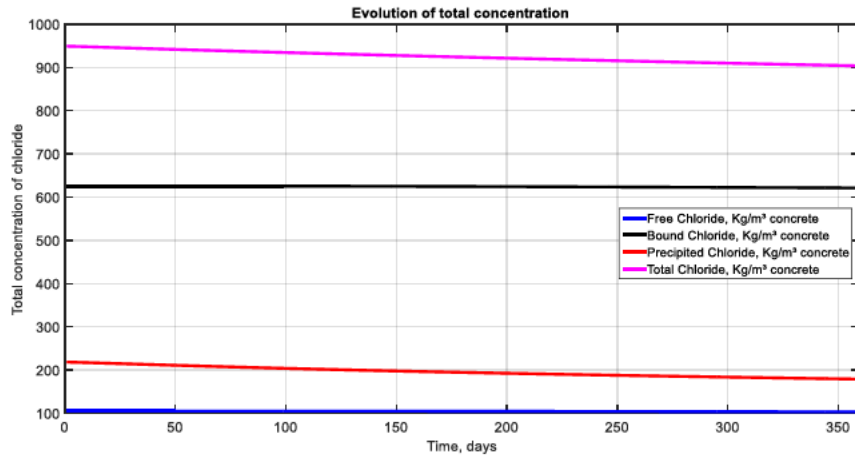


Figura 5.117. Concentración total que atraviesa la frontera de cloruros totales, libres, combinados y precipitados (kg/m^3 de solución)

Finalmente, la [figura 5.118](#) muestra la evolución de la suma total de la porosidad y la fracción de volumen. La porosidad sufre un aumento constante debido a la disminución que se produce en la concentración de cloruros precipitados.

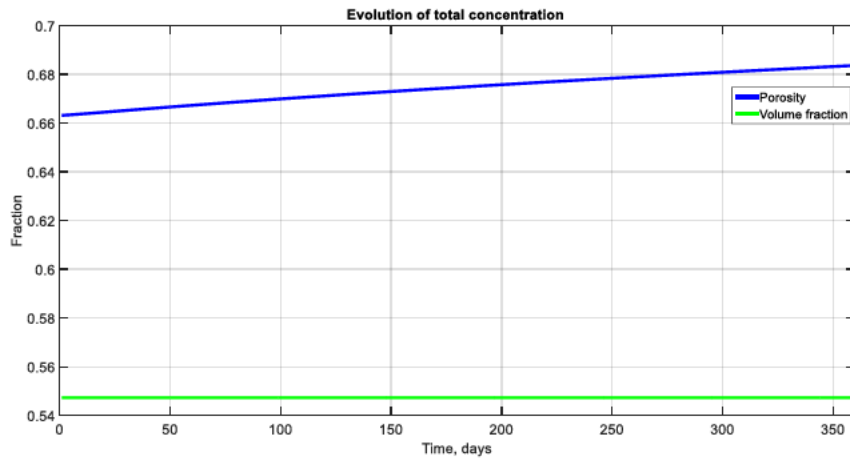


Figura 5.118. Suma total de la porosidad y la fracción de volumen del hormigón en el material 2

CAPÍTULO 6

Ensayos

Durante el desarrollo de este trabajo se han realizado una serie de ensayos sobre hormigones reales con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en laboratorio con los arrojados por el programa desarrollado. Se fabricaron cuatro materiales diferentes en base a dos tipos de cemento (CEM I 52.5R y II/A-V 52.5N/SRC) a dos dosificaciones distintas. La relación agua/cemento empleada fue de 0.5 de acuerdo a las especificaciones de la [EHE-08]. Como árido se empleó material calizo de las fracciones granulométricas 0-4 mm, 5-12 mm y 12-20 mm. La siguiente tabla recoge las distintas dosificaciones empleadas para fabricar los hormigones:

COMPONENTES	DOSIF. 1	DOSIF. 2	DOSIF. 3	DOSIF. 4
DESIGNACIÓN	706	1206	1506	1406
CEMENTO CEM I (Kg)	275		300	
CEMENTO II/A-V (Kg)		275		300
AGUA (l)	140	140	152.7	152.7
ÁRIDO 0-2 (Kg)	1254	1254	1230	1230
ÁRIDO 5-12 (Kg)	350	350	350	350
ÁRIDO 12-20 (Kg)	470	470	470	470
ADITIVO (l)	2.75	2.75	1.92	1.92

Tabla 6. 1. Dosificaciones empleadas

6.1. Plan de ensayos

El plan de ensayos se dividió en dos partes: una primera donde se realizaron ensayos iniciales para la caracterización de cada uno de los hormigones fabricados, y una segunda parte, donde las probetas se colocaron en ambiente marino para su seguimiento a lo largo del tiempo. Durante la campaña inicial de caracterización se realizaron ensayos para determinar las propiedades de transporte de los hormigones: porosidad, transporte de cloro y propiedades higroscópicas. Las materias primas utilizadas (cemento y áridos) fueron también ensayadas para su caracterización.

Para determinar la porosidad de los diferentes hormigones se midió la diferencia entre la masa seca de los mismos y la masa saturada utilizando probetas prismáticas de 10x10x5 cm. Las propiedades higroscópicas fueron determinadas con los ensayos de absorción-desorción según [\[UNE EN ISO 12571\]](#) y con ensayos de imbibición según [\[ASTM C 1585-04\]](#). Por último, para conocer el transporte de cloro, se realizó el ensayo acelerado de resistencia a la penetración de cloruros en el hormigón con difusión unidireccional acorde a la norma [\[UNE EN 12390-11\]](#). En síntesis se realizaron las siguientes tareas y ensayos:

- Caracterización de materias primas: cemento y áridos
- Ensayo de porosidad. Determinada por la diferencia entre masa seca y saturada sobre probetas prismáticas de 10x10x5 cm
- Absorción/desorción según [\[UNE EN ISO 12571\]](#)
- Ensayo de imbibición según [\[ASTM C 1585-04\]](#)
- Determinación de la resistencia a la penetración de cloruros en el hormigón, difusión unidireccional según [\[UNE EN 12390-11\]](#).

Los ensayos fueron realizados a la edad de 90 días, cuando gran parte de las reacciones puzolánicas ya se habían producido. Por otro lado, se colocaron las probetas en ambiente marino tanto aéreo como sumergido para su seguimiento en períodos de 8 meses durante un ciclo de 5 a 10 años, ciclo que va más allá de los dos años previstos para el estudio de la presente tesis.

Se realizaron probetas de 10x10x40 cm para los primeros dos años, y probetas de 15x15x60 cm para el futuro. En este caso, el perfil de cloruros se determina según el ensayo descrito en la norma [\[UNE 112010\]](#) por el método del potenciómetro. En los siguientes apartados se presentan los resultados obtenidos en la campaña experimental inicial realizada y en los ensayos de campo.

6.2. Resultados de los ensayos de caracterización

6.2.1. Resultados de los ensayos de caracterización de materias primas

6.2.1.1. Cemento

Dada su importancia, se realizaron ensayos para caracterizar los cementos empleados en las pruebas realizadas. Las características de los dos cementos utilizados son las siguientes:

Propiedad	CEM I 52.5R	II/A-V 52.5N/SRC
Contenido de clínker (%)	96	80
Contenido de ceniza volante (%)	-	19
Componentes minoritarios (%)	4	1
Sulfatos (%)	<4	<4
Cloruros (%)	<0.1	<0.1
Resistencia a 28 días (MPa)	> 52.5	> 52.5
Inicio de fraguado (min)	> 45	> 45

Tabla 6. 2. Ensayos de caracterización de los cementos

6.2.1.2. Áridos

Propiedad	0-4 mm	5-12 mm	12-20 mm
Absorción de agua (%)	1	0.8	0.8
Densidad seca (g/cm ³)	2.70	2.71	2.71
Resistencia a la fragmentación	-	29	29
Contenido de finos (<0.063mm)	14	0	0

Tabla 6. 3. Ensayos de caracterización de los áridos

6.2.2. Resultados de los ensayos de caracterización de los hormigones

6.2.2.1. Porosidad del hormigón

El ensayo se realiza sobre probetas prismáticas de 10x10x5 cm para determinar la porosidad del material mediante una diferencia entre la masa seca y saturada. La porosidad de las mezclas se calcula mediante la ecuación

$$\phi_o = \frac{\rho_s - \rho_d}{\rho_l}$$

donde, ρ_s es la densidad de la masa saturada, $\rho_s = m_s/V$, ρ_d es la densidad de la masa seca $\rho_d = m_d/V$, y ρ_l es la densidad del agua que, a 20°C se ha tomado como 998,435 g/l.

Es de destacar que la porosidad medida de este modo se corresponde con la porosidad accesible para el agua, ya que los iones de cloro son transportados principalmente a través del agua.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Probeta	Dosif	Altura (cm)	Anchura (cm)	Fondo (cm)	Volumen (cm ³)	Peso S.S.S. (g)	Peso seco (g)	ρ_s (g/cm ³)	ρ_d (g/cm ³)	Porosidad (%)
706	1.1	10.4	10.1	5.0	525	1260	1236	2.3991	2.3534	4.570
706	1.2	10.5	10.2	5.0	536	1284	1257	2.3978	2.3473	5.042
706	1.3	10.4	10.1	5.0	525	1262	1234	2.4029	2.3496	5.331
Promedio 3 amasadas										4.981
1206	2.1	10.3	10.2	5.0	525	1259	1231	2.3967	2.3434	5.330
1206	2.2	10.3	10.1	4.9	510	1226	1194	2.4051	2.3482	5.689
1206	2.3	10.3	10.2	5.0	517	1243	1214	2.4010	2.3459	5.507
Promedio 3 amasadas										5.509
1506	3.1	10.3	10.3	5.0	530	1242	1208	2.3414	2.2773	6.410
1506	3.2	10.3	10.3	5.0	530	1240	1205	2.3376	2.2717	6.598
1506	3.3	10.3	10.3	5.0	530	1240	1206	2.3376	2.2735	6.410
Promedio 3 amasadas										6.472
1406	4.1	10.3	10.3	5.0	530	1277	1247	2.4074	2.3508	5.656
1406	4.2	10.4	10.3	5.0	536	1267	1234	2.3566	2.3040	6.161
1406	4.3	10.3	10.3	5.0	530	1277	1249	2.4074	2.3546	5.279
Promedio 3 amasadas										5.698

Tabla 6. 4. Ensayos de porosidad de los hormigones



Figura 6.1. Ensayos de porosidad de los hormigones

6.2.2.2. Absorción/desorción del hormigón

El ensayo se realiza siguiendo el método normalizado según [\[UNE EN ISO 12571\]](#). Consiste básicamente en pesar una muestra de hormigón a una temperatura y humedad relativa constantes cuando ha alcanzado condiciones de equilibrio. Para cada una de las amasadas se determina el ensayo en 3 probetas de 2 cm de espesor y 10 cm de lado. Las probetas se cortan de una probeta cilíndrica de mayores dimensiones.

El ensayo se lleva a cabo a una temperatura constante de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Las probetas, pesadas una vez secas, son sometidas a diferentes ambientes caracterizados por su humedad relativa. Una vez alcanzado el equilibrio, las muestras se vuelven a pesar y se llevan a un ambiente de diferente humedad relativa. La curva de absorción se obtiene sometiendo las muestras a humedades relativas cada vez más altas, mientras que la curva de desorción se obtiene partiendo de la humedad más elevada (100%) y concluyendo con la humedad más baja.



Figura 6.2. Ensayos de porosidad de los hormigones

Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

Probeta	Dosif.	Peso seco (g)	Peso 20°C/30 %hr (g)	Peso 20°C/45 %hr (g)	Peso 20°C/60 %hr (g)	Peso 20°C/80 %hr (g)	Peso S.S.S. (g)	Peso 20°C/80 %hr (g)	Peso 20°C/60 %hr (g)	Peso 20°C/45 %hr (g)	Peso 20°C/30 %hr (g)	Peso seco (g)
706	1.1	554.21	556.18	556.35	556.85	557.71	574.55	566.03	564.67	563.25	562.21	554.36
	1.2	541.18	543.21	543.46	543.98	544.88	561.83	553.59	552.18	550.75	549.74	541.86
	1.3	574.05	576.01	576.09	576.45	577.33	594.46	585.84	584.38	582.87	581.79	574.25
1206	2.1	530.01	532.07	532.21	532.92	533.89	551.60	540.89	539.44	538.06	537.16	530.97
	2.2	544.22	545.36	545.68	545.34	547.30	564.59	554.25	552.83	551.49	550.58	544.28
	2.3	538.25	540.17	540.28	540.98	541.94	558.50	548.97	547.63	546.33	545.42	538.69
1506	3.1	549.11	552.02	552.10	552.94	554.13	575.59	565.87	565.24	562.67	561.53	551.44
	3.2	519.36	521.43	521.65	522.47	523.61	544.09	534.57	532.98	531.36	530.26	521.47
	3.3	537.24	539.44	539.60	540.39	541.53	562.61	553.21	551.61	549.99	548.86	539.97
1406	4.1	524.47	527.00	527.11	527.77	528.81	546.98	536.24	534.88	533.50	532.61	526.33
	4.2	526.56	528.76	528.81	529.53	530.51	547.91	538.01	536.80	535.51	534.65	528.84
	4.3	536.26	539.10	539.31	539.69	540.75	560.49	548.80	547.37	545.93	544.98	538.84

Tabla 6. 5. Ensayos de absorción/desorción de los hormigones

En las siguientes gráficas se muestran los ciclos de histéresis correspondientes a las amasadas realizadas para cada dosificación.

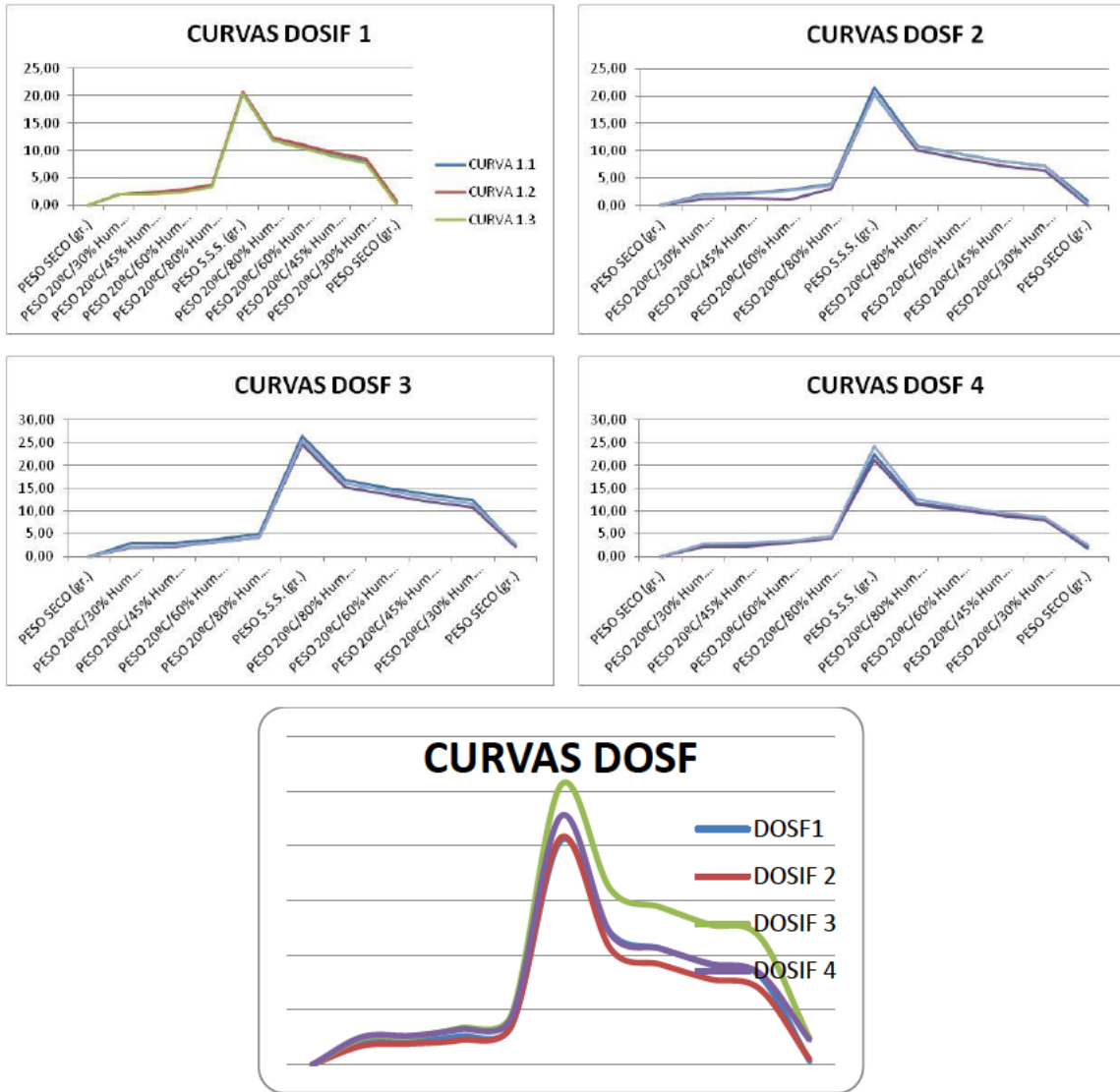


Figura 6.3 Curvas de absorción/desorción dosificaciones 1 a 4

Se puede observar cómo durante el proceso de secado el material contiene más agua que durante el proceso de mojado, y esto se debe a la irregularidad de los poros, que no deja salir el agua del mismo modo que ha entrado.

A través de las curvas de absorción/desorción se puede determinar también la porosidad del material. De hecho, el contenido de agua a una humedad relativa del 100% debe de coincidir con el contenido total de agua accesible en los poros. Este valor de porosidad suele ser más bajo que el obtenido según [6.2.2.1.](#), y puede ser debido a que las muestras que se toman para la obtención de las curvas de absorción/desorción son más pequeñas y suelen tener menos huecos.

6.2.2.3. Ensayo de imbibición

El ensayo se realiza siguiendo el procedimiento de la norma [\[ASTM C 1585-04\]](#). Las probetas, una vez curadas durante 90 días, se sellaron en todas las caras menos la de ensayo. Después se acondicionaron en una cámara al 80% de humedad y a 50°C de temperatura durante 3 días. Una vez pasado este plazo, las probetas fueron introducidas en un recipiente de plástico estanco durante 21 días para que se estabilizaran internamente. Posteriormente se realizó el análisis colocando la cara de ensayo en una lámina de agua.

El grado de saturación inicial de cada una de las muestras se obtiene comparando la densidad inicial con la de los materiales secos. Esta densidad inicial se obtiene a su vez dividiendo el peso inicial por el volumen ([ver tabla 6.4.](#)).

Los resultados obtenidos se muestran se recogen en la siguiente tabla:

Probeta	Dosif.	Peso 50°C-80%hr (g)	Peso bolsa sellada (g)	Peso Abs 1' (g)	Peso Abs 5' (g)	Peso Abs 10' (g)	Peso Abs 20' (g)	Peso Abs 30' (g)	Peso Abs 60' (g)
706	1.1	1016.21	1018.96	1019.01	1019.06	1019.06	1019.10	1019.11	1019.15
	1.2	1023.51	1026.22	1026.31	1026.32	1026.35	1026.41	1026.44	1026.46
	1.3	1028.87	1031.35	1031.42	1031.45	1031.47	1031.52	1031.52	1031.55
1206	2.1	1033.56	1035.89	1035.93	1035.96	1035.99	1036.06	1036.10	1036.11
	2.2	1042.80	1044.94	1045.10	1045.11	1045.12	1045.14	1045.16	1045.18
	2.3	1041.08	1043.88	1043.95	1043.97	1043.99	1044.01	1044.07	1044.10
1506	3.1	1010.66	1013.13	1013.20	1013.20	1013.21	1013.26	1013.27	1013.30
	3.2	1016.24	1019.60	1019.71	1019.74	1019.76	1019.80	1018.84	1019.86
	3.3	1000.97	1003.40	1003.46	1003.47	1003.50	1003.52	1003.54	1003.56
1406	4.1	1019.74	1022.37	1022.40	1022.41	1022.45	1022.51	1022.53	1022.56
	4.2	1060.29	1063.34	1063.40	1063.40	1063.42	1063.50	1063.52	1063.52
	4.3	1036.18	1039.01	1039.15	1039.18	1039.20	1039.24	1039.27	1039.30

Probeta	Dosif.	Peso Abs 2h (g)	Peso Abs 3h (g)	Peso Abs 4h (g)	Peso Abs 5h (g)	Peso Abs 6h (g)
706	1.1	1019.18	1019.20	1019.22	1019.26	1019.27
	1.2	1026.50	1026.53	1026.56	1026.69	1026.77
	1.3	1031.61	1031.64	1031.66	1031.67	1031.72
1206	2.1	1036.96	1037.28	1037.45	1038.59	1037.76
	2.2	1046.32	1046.63	1046.76	1046.92	1047.20
	2.3	1045.35	1045.61	1045.75	1045.87	1045.93
1506	3.1	1013.75	1014.03	1014.26	1014.42	1014.66
	3.2	1020.36	1020.63	1020.80	1020.99	1021.35
	3.3	1004.14	1004.21	1004.38	1004.62	1004.93
1406	4.1	1023.39	1023.74	1023.96	1024.19	1024.41
	4.2	1064.18	1064.52	1064.79	1065.11	1065.32
	4.3	1039.74	1040.02	1040.26	1040.53	1040.89

Capítulo 6. Ensayos

Probeta	Dosif.	Peso Abs 1 día (g)	Peso Abs 2 día (g)	Peso Abs 3 día (g)	Peso Abs 6 día (g)	Peso Abs 7 día (g)	Peso Abs 81 día (g)
706	1.1	1019.32	1019.73	1019.82	1020.02	1020.10	1020.11
	1.2	1026.63	1027.17	1027.26	1027.55	1027.66	1027.69
	1.3	1031.84	1032.15	1032.22	1032.80	1032.70	1032.71
1206	2.1	10398.93	1039.74	1040.04	1040.76	1040.96	1041.00
	2.2	104831	1049.08	1049.29	1049.89	1050.06	1050.10
	2.3	1047.43	1048.35	1048.57	1049.13	1049.20	1049.22
1506	3.1	1015.23	1015.65	1015.89	1016.20	1016.37	1016.40
	3.2	1021.98	1022.45	1022.60	1023.04	1023.10	1023.14
	3.3	1005.55	1005.97	1006.13	1006.54	1006.60	1006.62
1406	4.1	1066.24	1067.07	1067.35	1067.84	1067.88	1067.89
	4.2	1041.77	1042.58	1042.82	1043.44	1043.57	1043.59
	4.3	1036.18	1039.01	1039.15	1039.18	1039.20	1039.24

Tabla 6. 6. Resultados ensayo de imbibición

Una vez obtenidos los datos de porosidad (ϕ) y de contenido de agua en los poros (ϕ_l) según [6.2.2.2.](#) y [6.2.2.3.](#), se sustituyen en las ecuaciones correspondientes (ecuaciones [2.69](#) y [2.123](#)) para obtener los valores de presión capilar y del coeficiente de permeabilidad intrínseco de cada uno de los materiales.

6.2.2.4. Determinación de la resistencia a cloruros del hormigón, difusión unidireccional

Para la determinación de la resistencia a cloruros del hormigón se ha utilizado un ensayo acelerado, el descrito por la Norma [[UNE EN 12390-11](#)]. El ensayo se realiza sobre probetas de hormigón cilíndricas de 15x30 cm que se curaron durante 90 días para asegurar que se habían producido las reacciones puzolánicas. Una vez curadas, se sellaron en todas las caras menos la de ensayo y se sumergieron en una disolución al 3% de NaCl durante 90 días más. Tras este período, se cortan rebanadas a diferentes espesores, se muelen y se determina el contenido de cloro mediante potenciometría.



Figura 6.4 Probetas para determinación de la resistencia a cloruros

Los resultados de este ensayo se recogen en las siguientes tablas y graficas:

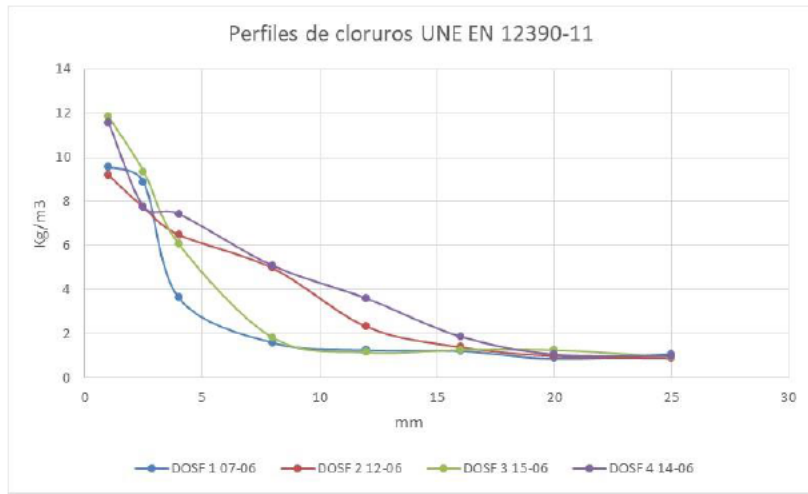


Figura 6.5 Gráfica de resistencia a penetración de cloruros, dosificaciones 1 a 4

Muestra	Profundidad (cm)	Cloruros (Kg/m ³)			
		1	2	3	Promedio
Dosif. 1	1	11.14	9.17	8.43	9.58
	2.5	14.58	2.47	6.50	8.85
	4	2.78	3.35	4.72	3.62
	8	1.07	1.91	1.79	1.59
	12	1.67	1.09	1.02	1.26
	16	1.43	1.17	1.05	1.21
	20	0.85	0.85	0.90	0.87
	25	1.02	0.88	1.33	1.08
Dosif. 2	1	10.25	9.68	7.63	9.19
	2.5	8.76	8.26	6.14	7.72
	4	7.20	6.96	5.30	6.49
	8	5.18	5.04	4.70	4.97
	12	2.18	2.22	2.56	2.32
	16	1.57	1.55	1.05	1.39
	20	0.95	1.05	0.97	0.99
	25	0.90	0.76	1.05	0.90
Dosif. 3	1	9.31	13.93	12.30	11.85
	2.5	8.67	11.50	7.87	9.35
	4	5.88	7.20	5.11	6.06
	8	1.67	1.19	2.61	1.82
	12	1.12	0.73	1.60	1.15
	16	0.95	1.62	1.24	1.27
	20	0.83	0.81	2.15	1.26
	25	0.97	0.83	1.02	0.94
Dosif. 4	1	8.04	12.54	14.07	11.55
	2.5	5.06	9.17	9.03	7.75
	4	4.65	8.88	8.76	7.43
	8	4.60	6.09	4.56	5.09
	12	2.85	4.00	3.95	3.60
	16	1.26	2.61	1.77	1.88
	20	1.36	0.95	0.88	1.06
	25	0.85	1.14	1.00	1.00

Tabla 6. 7. Resultados ensayo resistencia a cloruros

6.3. Resultados de los ensayos de campo

Para las pruebas de validación en campo, las probetas fabricadas fueron expuestas tanto en ambiente marino aéreo como sumergido. Las probetas se ubicaron en el puerto de Cartagena, en la zona de la dársena de Escombreras, tal y como viene recogido en los siguientes planos.



Figura 6. 1 Plano de situación de las probetas

Las probetas fueron colocadas en una zona de escollera sumergidas y en otra zona en contacto con el aire, pero protegidas del agua de lluvia, tal y como se muestra en las siguientes figuras:



Figura 6. 2 Probetas en ambiente aéreo



Figura 6. 3 Probetas en ambiente sumergido

Cada cierto tiempo, se determinaron los perfiles de penetración de cloruros siguiendo un método potenciómetro según [\[UNE 112010:94\]](#) y los resultados se compararon con los datos obtenidos por el software a partir de los datos de caracterización iniciales y del resto de variables que intervienen (temperatura media, humedad, etc.).

Los resultados se emplearon para validar el equipo desarrollado, así como para ajustar el mismo en el caso de ser necesario. La primera muestra se recogió tras 11 meses de exposición en el puerto de Cartagena. Una vez recogidas, se determinaron los perfiles de cloruros. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Muestra	Profundidad (cm)	Cloruros (Kg/m ³) AIRE			Cloruros (Kg/m ³) SUMERGIDAS		
		1	2	Promedio	1	2	Promedio
Dosif. 1	1	1.36	1.48	1.42	7.85	9.48	8.67
	2.5	1.21	1.29	1.25	9.39	10.85	10.12
	4	1.31	1.29	1.30	8.31	9.24	8.77
	8	1.05	1.02	1.03	3.57	4.84	4.21
	12	1.14	1.05	1.09	2.06	2.15	2.10
	16	0.95	0.95	0.95	1.26	2.15	1.71
	20	0.95	1.00	0.97	1.19	1.19	1.19
	25	1.00	0.88	0.94	1.9	1.09	1.09
Dosif. 2	1	2.03	1.74	1.89	5.08	6.86	5.97
	2.5	1.81	1.36	1.59	5.95	7.49	6.72
	4	1.65	1.24	1.44	5.30	6.96	6.13
	8	1.12	0.93	1.02	5.54	6.02	5.78
	12	1.05	1.19	1.12	3.45	4.53	3.99
	16	0.93	1.05	0.99	2.37	2.94	2.66
	20	0.88	0.95	0.91	1.69	2.20	1.95
	25	0.93	0.90	0.91	1.53	1.31	1.42
Dosif. 3	1	1.81	1.29	1.55	7.13	4.96	6.05
	2.5	2.01	1.29	1.65	5.52	6.45	5.99
	4	2.08	1.29	1.68	4.99	5.01	5.00
	8	1.07	1.05	1.06	1.60	2.70	2.15
	12	0.97	1.05	1.01	1.29	1.72	1.50
	16	1.00	1.02	1.01	0.97	1.09	1.03
	20	1.02	1.02	1.02	0.93	1.00	0.96
	25	0.88	1.02	0.95	0.90	0.81	0.85
Dosif. 4	1	1.41	1.14	1.27	8.64	6.07	7.36
	2.5	1.77	1.72	1.74	7.25	8.40	7.82
	4	1.12	1.77	1.44	8.38	7.08	7.73
	8	1.12	1.12	1.12	5.32	6.19	5.76
	12	1.09	1.07	1.08	4.17	4.1	4.13
	16	1.00	0.90	0.95	3.67	2.37	3.02
	20	0.93	0.93	0.93	1.67	2.13	1.90
	25	1.00	0.97	0.99	1.26	1.14	1.20

Tabla 6. 8. Perfiles de penetración de cloruros

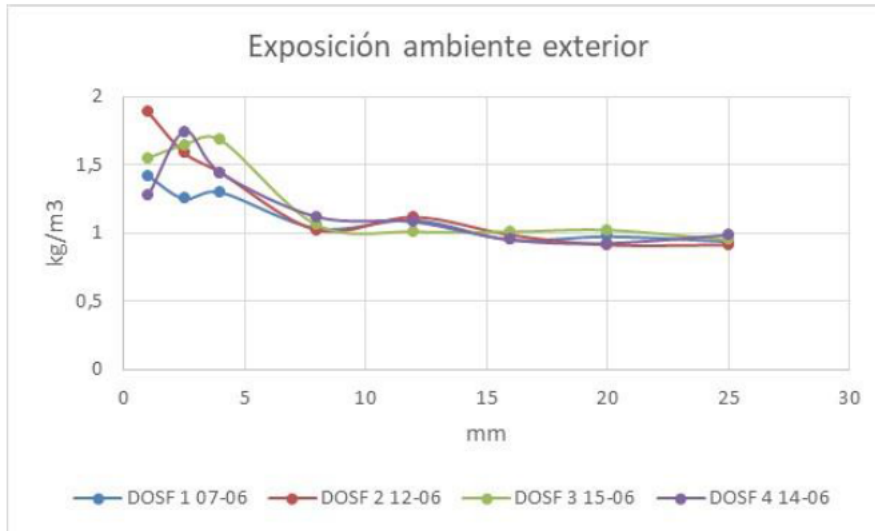


Figura 6. 4 Perfiles de penetración de cloruros en ambiente aéreo

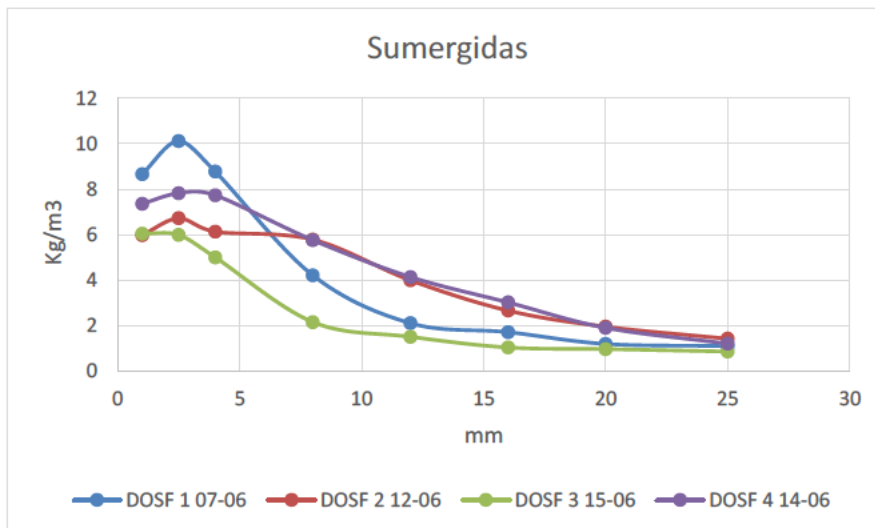


Figura 6. 10 Perfiles de penetración de cloruros en ambiente sumergido

Como se observa en las gráficas, en el caso de las probetas expuestas en exterior, la cantidad de cloruros a 11 meses de exposición es pequeña. En cambio, las probetas sumergidas en agua presentan valores superiores. Es de destacar la diferencia obtenida en función del tipo de cemento empleado.

CONTRIBUCIONES Y CONCLUSIONES

Las contribuciones y conclusiones de esta tesis se pueden sintetizar como sigue:

PRIMERA (de carácter introductorio)

Se ha hecho un análisis de la bibliografía científica (estado del arte) más significativa sobre los modelos de penetración de cloruros en la estructura de hormigón.

En particular, hemos podido realizar un estudio sobre el papel que desempeñan las adiciones puzolánicas en la formación de cloro ligado, provocando una disminución de la permeabilidad y una mayor compacidad de la red de poros, lo que lleva a un aumento de la durabilidad del hormigón. Además, se han recopilado todos los métodos de medida de la penetración de cloruros en el hormigón, seleccionando aquellos más convenientes para la realización de los ensayos de validación de nuestro método.

Por otro lado, hemos estudiado el papel de la difusividad como principal parámetro que controla tanto la penetración de cloruros como el umbral de inicio de la corrosión que da lugar a la fase de propagación. En cuanto al proceso de fijación de cloro (formación de cloro combinado), hemos podido constatar cuáles son los principales mecanismos y factores que afectan al mismo, tales como el tipo de cemento, temperatura, grado de hidratación, etc.

Por último hemos realizado un barrido de los diferentes códigos que existen actualmente en el mercado, 4SIGHT, Conlife, Life-365TM y Stadium[®], entre otros, tanto los basados en la solución teórica aproximada de la ecuación de error hasta los resueltos mediante técnicas numéricas.

SEGUNDA (en relación con el modelo matemático y el modelo en red)

Se han recogido todos los mecanismos de penetración de cloruros en hormigones no saturados a escala microscópica: difusión, arrastre, migración, succión capilar y formación de sales de cloro (cloro ligado y precipitado) que cambian la porosidad. Las ecuaciones microscópicas se deducen con la teoría del poro equivalente.

Siguiendo las reglas del Método de Redes se discretizan las ecuaciones de gobierno obteniendo un modelo en red completo constituido por 23 redes básicas, de las cuales 22 están acopladas y una desacoplada, y por ocho modelos auxiliares correspondientes a las derivadas temporales de las variables cloro ligado, cloro precipitado, contenido de agua en los poros y densidad. Se diseña el modelo correspondiente a una celda elemental y se expande a todo el dominio añadiendo los componentes que implementan las condiciones de contorno para el diseño del modelo global.

TERCERA (en relación al software)

Dentro del marco del proyecto del mismo nombre financiado por CDTI, se ha desarrollado el software Concrelife®. Programado en Matlab® y con el software libre para el cálculo computacional NgSpice, el programa permite determinar con gran precisión la vida útil las estructuras de hormigón expuestas a ambientes marinos a través de la determinación de la concentración de cloruros. El programa se puede aplicar tanto a estructuras nuevas como a estructuras existentes.

Concrelife® está compuesto por dos módulos de simulación bien diferenciados, uno para estructuras sumergidas en agua (modelo saturado) y otro para estructuras aéreas (modelo no saturado) siendo este último el objeto de la presente tesis. Para el cálculo y posterior obtención de las gráficas correspondientes es necesario introducir parámetros calculados anteriormente mediante ensayos de laboratorio tales como el coeficiente de difusión, la porosidad media inicial del hormigón, la concentración inicial de cloruros libres en el hormigón y el grado de saturación en los poros. Por otro lado, también hay que introducir otros datos referidos al material en sí, como la longitud del hormigón, la difusividad térmica en el interior del material y la temperatura inicial.

CUARTA (en relación con la simulación y los resultados)

Mediante la metodología desarrollada, se han realizado numerosas simulaciones orientadas, en primer lugar, a la validación del software mediante datos experimentales obtenidos de la bibliografía y de los ensayos recogidos en el último capítulo de esta tesis.

Una vez validado el código, se realizan simulaciones para diferentes escenarios de ambiente marino: ciclos de mojado-secado, zonas inundables, estructura aérea y estructura con cloro precipitado. Se comparan distintos materiales con resultados coherentes con el comportamiento esperado por la diferente composición de los mismos. Además, se han podido explicar fenómenos tales como la disminución del grado de saturación durante el proceso de mojado en ciclos de mojado-secado, entre otros.

QUINTA (en relación a los ensayos)

Se fabricaron cuatro tipos de hormigón utilizando dos cementos (CEM I 52.5R y II/A-V 52.5N/SRC) y dos dosificaciones diferentes manteniendo la relación agua/cemento. Entre los laboratorios de la UPCT y de Cementos Cruz se han llevado a cabo diferentes ensayos tanto de caracterización de las materias primas (cementos y áridos) como de los hormigones. Entre estos ensayos destacan la porosidad, absorción/desorción, inhibición y determinación de resistencia a los cloruros.

Por otro lado, las probetas fabricadas con los distintos hormigones se colocaron en la zona de la dársena de Escombreras del puerto de Cartagena (Murcia), tanto sumergidas en la escollera como en contacto con el aire, pero protegidas de la lluvia. En estos diferentes ambientes, y a distintas edades, se realizaron ensayos de penetración de cloruros cuyos resultados fueron clave para la validación del método matemático y del programa.

REFERENCIAS

- [AEMET 2019] Agencia Estatal de Meteorología (2019). Madrid: AEMET. Recuperado de <http://www.aemet.es/>
- [Al-Akhras 2006] Al-Akhras N.M. *Durability of metakaolin concrete to sulfate attack*. Cement and Concrete Research, 36 (9), 1727-1734 (2006)
- [Alcaraz y col. 2005] Alcaraz D, Alhama F, Moreno JA. *Influence of fiber distribution in the thermal continuity of composites with titanium and magnesium alloys matrix (in Spanish)*. Revista Española de Metalurgia. Extr.: 293–303 (2005)
- [Alhama y col. 1997] Alhama, F., López-Sánchez, J.F., González-Fernández, C.F. *Heat conduction through a multilayered wall with variable boundary conditions*. Energy 22 (8), 797-803 (1997)
- [Alhama y col. 2018] Alhama I, García-Ros, G. and Alhama F. *Universal solution for the characteristic time and the degree of settlement in nonlinear soil consolidation scenarios. A deduction based on nondimensionalization*. Common Nonlinear Sci Numer Simular. 57 (2018)
- [Alhama y Zueco 2007] Alhama, F., Zueco, J. *Application of a lumped model to solids with linearly temperature-dependent thermal conductivity*. Applied Mathematical Modelling 31 (2), 302-310 (2007).
- [Amleh y col. 1999] Amleh L. y Mirza S. *Corrosion influence on bond between Steel and concrete*. ACI Structural Journal, 96 (3), 415-423 (1999)
- [Amleh y col. 2006] Amleh L. y Ghosh A. *Modeling the effect of corrosion on bond strength at the steel-concrete interface with finite-element analysis*. Canadian J. of Civil Eng. 33 (6), 673-682 (2006)
- [Andrade 2007] Andrade C. *Corrosion propagation modelling*. Procee. 5th Int. Essen Workshop. University of Duiburg-Essen. Transport in concrete: Nano to macrostructure. TRANSCON, Max J, Setzer (Editor) (2007)
- [Andrade y col. 1989] Andrade C., Alonso C. y Rodríguez J. *Remaining service life of corroding structures*. IABSE Symposium on Durability, p. 359-363. Lisboa (1989)
- [Andrade y col. 1999] Andrade C., Sarría J. y Alonso C. *Relative humidity in the interior of concrete exposed to natural and artificial weathering*. Cement and Concrete Research (29) 1249-11259 (1999)
- [Andrade y col. 2000] Andrade C., Castellote M., Alonso C. y González C. *Non steady-state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests. Part I: Comparison between several methods of*

- calculation*. Materials and structures (33), 21-28 (2000)
- [Andrade y col. 2006] Andrade C., Tavares F., Castellote M., Petre-Lazars I., Climent M.A. y de Vera G. *Comparison of chloride models: The importance of surface concentration*. 2nd Int. Symposium on advances in concrete through Science and Engineering. Sep. 11-13, Quebec City. Canada (2006)
- [Andrade y col. 2011] Andrade C., Bolzoni F. y Fullea J. *Analysis of the relation between wáter and resistivity isotherms in concrete*. Mater. Corros. 62 (2), 130-138 (2011)
- [Andrade y col. 2012] Andrade C., Rebolledo N. y Pedrosa F. *From the instantaneous corrosion rate to a representative value*. Concrete repair, rehabilitation and retro fitting III. Alexander y col (Eds). Taylos and Francis Group, London. ISBN: 978-0-415-89952-9 (2012)
- [Andrade y col. 2015] Andrade C., Climent M.A. y de Vera G. *Procedure for calculating the chloride diffusion coefficient and surface concentration from a profile having a maximum beyond the concrete surface*. Materials and structures, Doi.: 10.1617/s11527-015-0543-4 (2015)
- [Anik y col. 1997] Anik D. Jacques M., Jean-Pierre O., Simone J. y Kati H. *Chloride binding capacity of various hydrated cement systems*. Advanced in cement based materials, (6), 28-35 (1997)
- [Ann y Song 2007] Ann K.Y. y Song H.W. *Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete*. Corrosion Science (49), 4113-4133 (2007)
- [Ann y col. 2009] Ann K.Y., Ahn J.H. y Ryou J.S. *The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time of corrosion of steel in concrete structures*. Construction Building Materials. 223, 239-245 (2009).
- [Arya y Newmann 1990] Arya C. y Newmann J.B. *Assesment of four methods of determining the free chloride content of concrete*. Materials and Structures. Research and Testing. (Rilem París) (23), 319-330 (1990)
- [ASCE 2009] ASCE Report Card for America's infrastructure. <http://www.infrastructurereportcard.org/> (2009)
- [ASTM 08b] ASTM C 1585-05. *Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes*, West Conshohochen, PA, United States, 2008. ASTM International
- [ASTM C 1584-04] ASTM C 1585-04, *Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes*. West Conshohocken, PA, United States, 2008. ASTM International.
- [Atkinson 1984] Atkinson A. y Nickerson A. K. *Diffusion of ions through water saturated cements*. Journal of material Science. (19), 3068-3078 (1984)
- [Badogiannis 2009] Badogiannis E. y Tsvilis S. *Exploitation of por Greek Kaolins: durability of metakaolin concrete*. Cement and Concrete Composites, 31 (2), 128-133 (2009)
- [Bagotsky 2006] Bagotsky V.S. *Fundamentals of electrochemistry*. John Wiley & Sons (2006)
- [Bamforth 1989] Bamforth, P.B. y Pocock, D. C. *Minimising the risk of chloride induced corrosion by selection of concreted materials*. Congress of corrosion of reinforcement in concrete. Elsevier Applied Science. London (1989)
- [Bamforth 1993] Bamforth P.B. y Price W.F. *Economic and durable construction through excellence*. E&F Spon, Vol. 2, 1105-1118. Dundee (1993)

- [Bamforth y Price 1993] Bamforth, P.B y Price, W.F. *Chloride ingress into marine structures: the effects of location, materials, curing and formwork*. Concrete 2000, Economic and durable construction through excellence. Ed. Dhir and Jones, E&FN Spon, (1993)
- [Bastug 2005] Bastug T. y Kuyucak S. *Temperature dependence of the transport coefficient of ions from molecular dynamics simulation*. Chemical Physics Letters 408 (1-3), 84-88 (2005)
- [Bastidas-Arteaga y col. 2011] Bastidas-Arteaga, E., Chateauneuf, A., Sánchez-Silva, M., Bressolette, Ph., Shoefs, F. *A comprehensive probabilistic model of chloride ingress in unsaturated concrete*. Engineering Structures Volume 33, Issue 3, Pages 720-730 (2011).
- [Baykal 2000] Baykal M. *Implementation of durability models for Portland cement concrete into performance-based specifications*. Austin (TX): The University of Texas (2000)
- [Bazant y col. 1971] Bazant Z.P. y Najjar L.J. *Drying of concrete as a nonlinear diffusion problem*. Cement and concrete research. (1) 461-473 (1971)
- [Bazant y col. 1972] Bazant Z.P. y Najjar L.J. *Nonlinear water diffusion in non-saturated concrete*. Materials and Structures, Research and Testing. (RILEM Paris) 5 (25), 3-20 (1972)
- [Bazant y col. 1978] Bazant Z.P. y Thonguthai W. *Pore pressure and drying of concrete at high temperatures*. Journal of Engineering Mechanics. ASCE (4) No. EM5, Oct. 1059-1079 (1978)
- [Bhargava 2003] Bhargava K. y Ghosh A.K. *Analytical model of corrosion-induced cracking of concrete considering the stiffness of reinforcement*. Structures and Engineering Mechanics (16), 749-769 (2003)
- [Baroghel-Bouny 2006] Baroghel-Bouny V. *Durability indicators: relevant tools for performance-based evaluation and multi-level prediction on RC durability*. Proceeding of the Int. RILEM workshop on performance based evaluation and indicators for concrete durability, 3-29. España (2006)
- [Baroghel-Bouny y col. 2011] Baroghel-Bouny V., Mickaël Thiery and Wang, X. *Modelling of isothermal coupled moisture-ion transport in cementitious materials*. Cement and Concrete Research 41(8):828-841 (2011)
- [Beaudoin 1990] Beaudoin J.J., Ramachandran V.S. y Feldman R.F. *Interaction of chloride and CSH*. Cement and Concrete Research. Volume 20, Issue 6, November 1990, Pages 875-883 (1990)
- [Bentz y Thomas 2001] Bentz E. y Thomas M.D.A. *Life 365. Service life prediction model. Computer program for predicting the service and life-cycle costs of reinforced concrete exposed to chlorides* (2001)
- [Bernal Camacho 2014] Bernal Camacho J. M. *Evaluación de parámetros que influyen en el transporte de cloruros en hormigón parcialmente saturado*. Tesis doctoral. ETSICCP UPM (2014)
- [Bertollini y col. 2004] Bertollini L., Elsener B., Pedferri P y Polder R.P. *Corrosion of Steel in concrete: prevention, diagnosis, repair*. KgaA, Wheinheim. Wiley-VCH, Verlag GmbH&Co (2004)
- [Blanchard 1984] Blanchard, D. *The vertical distribution of the concentration of sea salt in the marine atmosphere near Hawaii*. Tellus, 36B, 118-125 (1984)
- [Bockris y col. 2001] Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. y Gamboa-Adeco M.E. *Modern electrochemistry 2ª: Fundamentals of electrodicts*. Springer, 2nd ed. (2001)

- [Brooks y Corey 1966] Brooks, R.H. y Corey, A.T. *Properties of porous media affecting fluid flow*. Irrigation and drainage division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers, vol. 92, pages 61–88, (1966).
- [Boufadel 1999] Boufadel, M.C., Suidan M.T. y Venosa, A.D. *A numerical model for density-and-viscosity-dependent flows in two-dimensional variably saturated porous media*. Journal of Contaminant Hydrology, vol. 37, pages 1–20, (1999).
- [Byfors 1987] Byfors K. *Influence of silica fume and fly-ash on chloride diffusion and pH values in cement paste*. Cement and concrete research. 17 (1), 115-130 (1987)
- [Cánovas y col. 2017] Cánovas M, Alhama I, García G, Trigueros E, Alhama F. *Numerical simulation of density-Driven flow and heat transport processes in porous media using the network method*. Energies. 10(9): 1359 (2017)
- [CARM 2019] Comunidad Autónoma de la Región de Murcia (Spain). Calidad del Aire. Red de Vigilancia [on line]. Available on World Wide Web: <https://singlair.carm.es/calidadaire/>
- [Castellote y col. 2004] Castellote M., Alonso C., Andrade C. Turrillas X. y Campo J. *Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction*. Cement and Concrete Research 34, 1633-1644 (2004)
- [Chatterki 1997] Chatterji S. *On the non-applicability of unmodified Fick's law to ion transport through cement based materials*. In Nilsson L.O. y Oliver J.P Eds. Proc. of the First Int. Workshop on chloride penetration into concrete. Cachan (France), RILEM Public. 64-73 (1997)
- [Cheng y col. 2005] Cheng A., Huang R., Wu J.K. y Chen C.H. *Influence of GGBS on durability and corrosion behavior of reinforced concrete*. Mater. Chemical Physics (93), 404-411 (2005)
- [Choi y col. 2006] Choi Y.S., Kim J.G. y Lee K.M. *Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete*. Corrosion Science, 48 (7), 1733-1745 (2006)
- [Climent y col. 2000] Climent M.A., de Vera G., López J.F., García C. y Andrade C. *Transport of chlorides through non-saturated concrete after an initial limited chloride supply*. 2nd Int. RILEM Workshop on "Testing and modelling the chloride ingress into concrete". París 11-22 (2000)
- [Climent y col. 2002] Climent M.A., de Vera G., López J.F., Viqueira E. y Andrade C. *A test method for measuring chloride diffusion coefficients through non-saturated concrete. Part I: The instantaneous plane source diffusion case*. Cement and Concrete Research 32 (7), 1113-11223 (2002)
- [Colleparidi y col. 1972] Colleparidi M., Marciallis A. y Turrizini R. *Penetration of de-icing agents in cement pastes*. Industria italiana del cemento. (69) 143-150, (1972)
- [Colleparidi y col. 1989] Colleparidi M. y Biagini S. *Effect of water/cement ratio pozzolanic addition and curing time of chloride penetration into concrete*. ERMCO 89, (1989)
- [Colleparidi y col. 2000] Colleparidi S., Corinaldesi V., Moriconi G., Bonora G. y Colleparidi M. *Durability of high performance concretes with pozzolanic and composites cements*. ACI Special Report SP 192-10. American Concrete Institute (2000)
- [Comité Euro-International d'Etat d'Information 1985] *Draft CEB Guide to Durable Concrete Structures*. Bulletin d'Information. 166 (1985)

- [Concrelife 2019] Cementos la Cruz, S.L. *Proyecto Concrelife: Equipo para la determinación de la vida útil de las estructuras de hormigón armado*. Referencia: IDI-20170080. Cofinanciado con fondos FEDER a través del Programa Operativo Plurirregional de Crecimiento Inteligente de CDTI.
- [Coussy 2005] Coussy O. *Poromechanics*. Institut Navier, Marné la Vallée, Francia: Willey (2005).
- [Coussy y col. 1998] Coussy O., Dormieux, L. y Detournay E. *From mixture theory to biot's approach for porous media*. International Journal of Solids and Structures. Volume 35, Issues 34–35, 4619-4635 (1998)
- [Cornell 1972] Cornell J.B. y Coote A.T. *The application of an infrared absorption technique to the measurement of moisture content of building materials*. L. Applied Chemical Biotechnology 22, 455-463 (1972)
- [Coronelli 2003] Coronelli D. *Corrosion cracking and bond strength modeling for corroded bars in reinforced concrete*. ACI Structural Journal, 99 (3), 267-276 (2003)
- [Delagrave y col. 1997] Delagrave A., Marchand J., Ollivier J.P., Julien S. y Hazrati K. Chloride binding capacity of various Hydrated cement paste systems. Adv. Cem based Mater 6, 28-35 (1997)
- [De Vera y col. 2004] De Vera, G., Climent M.A., López J.F., Viqueira E. y Andrade C. *Transport and binding of chlorides through non-saturated concrete after an initial chloride supply*. In: Andrade y col. Eds. Proceeding of the 3rd Int. workshop on testing and modeling the chloride ingress into concrete. RILEM Publications 205-218, Cachan. Francia (2004)
- [De Vera y col. 2007] De Vera, G., Climent M.A., Viqueira E., Antón C. y Andrade C. *A test method for measuring chloride diffusion coefficients through partially saturated concrete. Part II: The instantaneous plane source diffusion case with chloride binding consideration*. Cement and Concrete Research 37 (5), 714-724 (2007)
- [De Vera y col. 2015] De Vera, G., Climent M.A., Viqueira E., Antón C. y López M.P. *Chloride penetration prediction in concrete through an empirical model based on constant flux dispersion*. Journal of Materials in Civil Engineering, vol. 27, pp. 04014231–1–04014231–9, (2015)
- [Dewitler y col. 1991] Dewitler R.J., Kjellsen K.O. y Gjørsv O.E. *Resistance of chloride intrusion on concrete cured at different temperatures*. ACI Materials Journal 89 (1) 19-24, (1991)
- [Dotto y col. 2004] Dotto J.M.R., de Abreu A.G., Dal Molin D.C.C. y Müller I.L. *Influence of silica fume addition on concretes physical properties and on corrosion behavior of reinforcement bars*. Cement and Concrete Composites, 26 (1), 31-39 (2004)
- [EHE 08] Ministerio De la Presidencia, Madrid, España. *EHE- Instrucción de Hormigón Estructural*, Agosto 2008.
- [Elsener 1990] Elsener B. y Böhni H. *Corrosion rates of steel in concrete*. N.S. Birke, V. Chaker y Withing D. (Eds.), ASTM STP 1065, 143-156 (1990)
- [Fenau 2013] Fenau M. *Modelling of chloride transport in non-saturated concrete. From microscale to macroscale*. PH D thesis. ETS de Ing. de Caminos Canales y Puertos, Madrid (2012)
- [Fenau y col. 2014] Fenau M.M.C., Reyes E., Moragues A. y Gálvez J.C. *Modelling of chloride transport in non-saturated concrete, from microscale to macroscale*. VIII Int. Conf. on Fracture Mechanics of Concrete structures (FraMCoS). Van Mier J.G.M., Ruiz, G. Andrada C., Yu R.C. y Zhang X.X. (Eds) (2014)

- [Francys 1998] Francys O. y Francois R. *Measuring chloride diffusion coefficients from non-steady diffusion tests*. Cement and concrete research 28 (7), 947-953 (1998)
- [Gálvez y col. 2008] Gálvez J.C., Guzmán S. y Sancho J.M. *Cover cracking of the reinforced concrete due to rebar corrosion induced by chloride penetration*. VIII Int. Conf. on Fracture Mechanics of Concrete structures (FraMCoS). Van Mier J.G.M., Ruiz G., Andrade., Yu R.C. y Zhang X.X. (2014)
- [Garcés y col. 2008] Garcés Terradillos P., Climent Llorca M.A. y Zorzona Gómez E. *Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado*. Editorial Club Universitario, Alicante (2008)
- [Glass 1997] Glass G.K. y Buenfel N.R. *The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete*. Corrosion Science, 39 (5), 1001-1013 (1997)
- [Gebhart 1993] Gebhart, B., Heat Conduction and Mass Diffusion, Mcgraw-Hill Inc., New York, pp. 19-28 (1993).
- [Gong y col. 1997] Gong, S.L., Bartie, L.A. y Blanchet, J.P. *Modeling sea-salt aerosols in the atmosphere*. Journal of Geophysical Research, vol. 102, nº D3, pages 3805-3818 (1997).
- [González Fernández y col. 2003] González Fernández C.F., Alhama F., Horno J. y López García J.J. *Network Simulation Method*. Editor: José Horno Montijano. Research Signpost. Trivandrum, India (2003)
- [Gruber y col. 2001] Gruber K.A., Ramlochan T., Boddy A., Hooton R. y Thomas M.D.A. *Increasing concrete durability with High-reactivity metakaolin*. Cement and Concrete Composites 23 (6), 479-484 (2001)
- [Guimaraes y col. 2011] Guimarães A.T.C., Climent M.A., de Vera G., Vicente F.J., Rodrigues F.T. y Andrade C. *Determination of chloride diffusivity through partially saturated Portland cement concrete by a simplified procedure*. Construction and building materials (25) 785-790, (2011)
- [Güneyisi y col. 2006] Güneyisi E., Özturan T. y Gesolu M. *Performance of plain and blended cement concrete against corrosion cracking*. In: Konsta-Gdoutos MS Editor. Measurement, monitoring and modeling concrete properties. Netherlands, Springer 189-198 (2006)
- [Guzmán y col. 2011] Guzman S., Galvez J.C. y Sancho J.M. *Cover cracking of reinforced concrete due to rebar corrosion induced by chloride penetration*. Cement and Concrete Research 41 (8), 893-902 (2011)
- [Guzmán 2012] Guzmán Gutiérrez S. *Modelización del deterioro de tableros de puentes de hormigón por difusión de cloruros y corrosión de la armadura pasiva*. Tesis doctoral ETSICCP, Madrid (2012)
- [Harald 1998] Harald J. *A review of chloride binding in cementitious systems*. Nordic concrete research, (21) 1-6 (1998)
- [Hartt y col. 2004] Hartt, W.H, Powers, R.G., Leroux, V. y Lysogorski. *Critical Literature Review of High-Performance Corrosion Reinforcements in Concrete Bridge Applications*. Office of Infrastructure Research and Development Federal Highway Administration. FHWA-HRT-04-093. USA (2004).
- [Helfferich 1962] Helfferich F. Ion-exchange kinetics. III. Experimental test of the theory of particle-diffusion controlled ion exchange. The Journal of Physical Chemistry 66 (1), 39-44 (1962)
- [Hidalgo y col. 2001] Hidalgo A., de Vera G., Climent M.A., Andrade C. y Alonso C. *Measurements of chloride activity coefficients in real Portland cement paste solutions*. Journal American Ceramic Society. 884 (12), 3008-3012 (2001)

- [Horno y col. 1993] Horno J., García Hernández M. T., y González-Fernández C. F. *Digital simulation of electrochemical processes by network approach*, J. Electroanal. Chem., 352, pp. 83-97 (1993)
- [Hossain 2008] Hossain A.B., Fonseka A. y Bullock H. *Early age stress development, relaxation and cracking in restrained low W/B ultrafine fly ash mortars*. J. Adv. Concrete Technology (6), 261-271 (2008)
- [Hossain 2009] Hossain A.B., Shrestha S. y Summers J. *Properties of concrete incorporating ultrafine fly ash and silica fume*. Journal of Transport Research BRD. 2113:41-6 (2009)
- [Iqbal e Ishida 2008] Iqbal P.O. e Ishida T. *Modelling of chloride transport coupled with moisture migration in concrete with application to cracked concrete structures*. Int. RILEM Symp. on Concrete Modelling. CONMOD'08 Delft (2008)
- [Iqbal e Ishida 2009] Iqbal P.O. e Ishida T. *Modelling of chloride transport coupled with enhanced moisture conductivity in concrete exposed to marine environments*. Cement and Concrete Research (29), 329-339 (2009)
- [Jaffer y Hansson 2009] Jaffer S.J. y Hansson S.M. *Chloride induced corrosion products of Steel in cracked-concrete under different loading conditions*. Cement and Concrete Research, 39(2), 116-125 (2009)
- [Jensen y col. 1999] Jensen O.M., Hansen P.F., Coats A.M. y Glasser F.P. *Chloride ingress in cement paste and mortar*. Cement and concrete research (29), 1497-1504 (1999)
- [Jensen y col. 2000] Jensen O.M., Korzen M.S.H., Jakobsen H.J. y Skibsteb J. *Influence of cement constitution and temperature on chloride binding in cement paste*. Advances in cement research 12 (2), 56-64 (2000)
- [Jiricková y Cerny 2006] Jiricková M. y Cerny R. *Chloride binding in building materials*. J. Build Phys, 29 (3), 189-200 (2006)
- [Jooss y Reinghardt 2002] Jooss M. y Reinhardt H.W. *Permeability of diffusivity of concrete as function of temperature*. Cement and research concrete (32) 1497-1504 (2002)
- [Khan 2010] Khan M.I. *Nanostructure and microstructure of cement concrete incorporating multicementitious composites*. Transport Research Rec: J. Transp Res BRD, 2141:21-7 (2010)
- [Kestin y col. 1983] Kestin J., Khalifa H.E., Correia R. J. *Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20-150°C and the pressure range 0.1-35MPa*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 10, no. 1, pages 817-820, July 1983.
- [Kirkpatrick y col. 2002] Kirkpatrick T.J., Weyers R.E., Anderson-Cook C.M. y Sprinkel M.M. *Probabilistic model for the chloride-induced corrosion service life of bridge decks*. Cement and Concrete Research, 32 (12), 1943-1960 (2002)
- [Klysz y col. 2004] Klysz G., Balayssac J.P. y Laurens S. *Spectral analysis of radar surface waves for non-destructive evaluation of cover concrete*. Nondestruct. Test Eval. Int. 34, 221-227 (2004)
- [Kulkarni y col. 1981] Kulkarni, M.R., Adiga, B. B., Kapoor, K. y Shirvaikar, V. *Sea salt in coastal air and its deposition on porcelain insulators*. Journal of Applied Meteorology, vol. 21, pages 350-355 (1982)
- [Laurens y col. 2005] Laurens S. Balayssac J.P., Rhazi J.P., Klysz G. y Arliguie G. *Nondestructive evaluation of concrete moisture by GPR: experimental study and direct modeling*. Materials and Structures 38 (283), 827-832 (2005)

- [Lehner y col. 2014] Lehner P., Konecny P., Ghosh P. y Tran Q. *Numerical analysis of chloride diffusion considering time-dependent diffusion coefficient*. International Journal of mathematics and computers in simulation. (8), 102-106 (2014)
- [Lin y col. 2010] Lin G., Liu Y. y Xiang Z. *Numerical modeling for predicting service life of reinforced concrete structures exposed to chloride environments*. Cement and Concrete Composites, 32 (9) 571-579 (2010)
- [Lindwall 2000] Lindwall A. *Probabilistic, performance-based service life design of concrete structures: Environmental actions and response*. In: C. Andrade & J. Kropp Eds. 2nd Int. RILEM Workshop on testing and modelling the chloride ingress into concrete. P. 227-189. (2000)
- [Lindwall 2000] Lindwall A. *Probabilistic, performance-based service life design of concrete structures: Environmental actions and response*. In: C. Andrade & J. Kropp Eds. 2nd Int. RILEM Workshop on testing and modelling the chloride ingress into concrete. P. 227-189. (2000)
- [Liu 1996] Liu Y. *Modeling the Time-to-Corrosion Cracking of the Cover Concrete in Chloride Contaminated Reinforced Concrete Structures*. PHD thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University (1996)
- [Liu y Weyers 1998] Liu Y. y Weyers R. *Modelling the time to corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures*. ACI Material Journal 95 (6), 675-681 (1998)
- [Lomborg 2001] Lomborg B. *The skeptical environmentalist: measuring the real state of the world*. Cambridge University Press 512-540. Cambridge (2001)
- [Lu y col. 2002] Lu X., Li C. y Zhang H. *Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete*. Corrosion Science, 48 (7), 1733-1745 (2002)
- [Luo y col. 2003] Luo R., Cai Y., Wang C. y Huang X. *Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete*. Cement and Concrete Research, 33 (1, 1-7 (2003)
- [McCutcheon 1993] McCutcheon, S.C., Martin & T.O. Jr Barnwell, J.L. *Water Quality*. In D.R. Maidment, editeur, Handbook of Hydrology. McGraw-Hill, New York, United States (1993)
- [Maekawa 2003] Maekawa K. Ishida T. y Kishi T. *Multiscale modeling and concrete performance-integrated materials and structural mechanics*. J. Advance Concrete Technology, JCI 1(2), 91-126 (2003)
- [Mahmoud 2010] Abdelkader M. *Influencia de la composición de distintos hormigones en los mecanismos de transporte de iones agresivos procedentes de medios marinos*. PHD thesis. ETS de Ing. de Caminos Canales y Puertos, Madrid (2010)
- [Mainguy 2001] Mainguy M., Coussy O. and Baroghel-Bouny, V. *Role of air pressure in drying of weakly permeable materials*. Journal of Engineering Mechanics, Volume 127, issue 6 (2001)
- [Manera y col. 2008] Manera M. Vennesland Ø. y Bertolini L. *Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume*. Corrosion Science, 50 (2), 554-560 (2008)
- [Mangat y Gurosami 1987] Mangat P.S. y Gurosami K. *Chloride diffusion in Steel fibre reinforced PFA*. Cement and concrete research. 17 (4) 640-650, (1987)
- [Mangat y Molloy 1994] Mangat P.S. y Molloy B.T. *Predicting of long-term chloride concentration in concrete*. Materials and structures (27), 338-346 (1994)
- [Marchand y col. 1998] Marchand J., Gérard B. y Delagrave A. *Ion transport mechanisms in cement-based materials*. Materials Science and Concrete (Vol. V),

- 307-400. American Ceramic Society (1998)
- [Marchand y col. 2000] Marchand J. Samson E., Maltais Y., Lee R.J. y Sahu S. *Predicting of performance of concrete structures exposed to chemically aggressive environment. Field validation*. Concrete Science and Engineering (4), No 254, 623-631 (2000)
- [Marchand y col. 2001] Marchand J. *Modeling the behavior of unsaturated cement systems exposed to aggressive chemical environments*. Materials and Structures (34), 195-200 (2001)
- [Marchand y col. 2009] Marchand J. y Samson E. *Predicting the service-life of concrete structures – limitations of simplified models*. Cement and Concrete Composites (31), 515-521 (2009)
- [Marín y col. 2012] Marín F, Alhama F, Moreno JA. *Modelling of stick-slip behaviour with different hypotheses on friction forces*. International Journal of Engineering Science. 60: 13–24 (2012).
- [Martín-Pérez y col. 2000] Martín-Pérez B., Zibara H., Hooton R.D. y Thomas M.D. *A study of the effect of chloride binding on service life predictions*. Cement and concrete research (30), 1215-1223 (2000)
- [Martín-Pérez y col. 2001] Martín-Pérez B., Pantazopoulou S.J. y Thomas M.D.A. *Numerical solution of mass transport equations in concrete structures*. Computers and structures 79 (13), 1251-1264 (2001)
- [Martys 1999] Martys N.S. *Diffusion in partially saturated porous materials*. Materials and Structures 32 (8), 555-562 (1999)
- [Masi y col. 1997] Masi M., Colella D. Radaelli G. y Bertolini L. *Simulation of chloride penetration in cement-based materials*. Cement and concrete research (27) 10, 1591-1601 (1997)
- [Matlab®] Matlab software® [on line]. (quoted 2020) Available on World Wide Web: <https://es.mathworks.com/products/matlab.html>
- [Mehta y col. 1992] Mehta P.K., Schiessl P. y Raupach M. *Performance and durability of concrete systems*. Congress Report, Vol 1. In: 9th Int. congress on the chemistry of cement. National council for cement and building materials (NCB). New Delhi, 571-659 (1992)
- [Mehta 2001] Mehta P.K. *Reducing the environmental impact of concrete*. Concrete Int. 23 (10), 61-69 (2001)
- [Meijers 2003] Meijers S.J.H. *Computational modelling of chloride ingress in concrete dissertation*. Tesis doctoral. Delft Univ. of Technology. Delft, The Netherlands (2003)
- [Meijers y col. 2005] Meijers S.J.H., Bijen J.M., de Borst R. y Fraaij A.L.A. *Computational results of a model for chloride ingress in concrete including convection, dry-wetting cycles and carbonation*. Materials and structures, 38 (2), 145-15 (2005)
- [Meteoclima 2019] University of Athens (Greece). Department of Geography-Harokopio. Atmosphere & Climate Dynamics Group. Sea salt concentration [on line]. (quoted 2020) Available on World Wide Web: <http://meteoclima.hua.gr/>
- [Ming-Te y col. 2011] Ming-Te L., Ran H. y Hao-Yuan J. *Reconsideration for a study of the effect of the chloride binding on service life predictions*. Journal of Marine Science and Technology 19 (5), 531-540 (2011)
- [Molina y col 1993] Molina F.J., Alonso C. y Andrade C. *Cover cracking as a function of rebar corrosion*. Part 2-Numerical model. Materials and structures, (26), 532-548 (1993)
- [Monis y col. 1996] Monis W. Moreno E.I. y Sagüés A.A. *Practical evaluation of resistivity of concrete in test cylinders using a Wenner array probe*. Cement and

- concrete research 26 (12), 1779-1787 (1996)
- [Morales y col. 2011] Morales JL, Moreno JA, Alhama F. *Numerical solutions of 2-D linear elastostatic problems by network method*. CMES-Computer Modeling Engineering Science. 76(1): 1–18 (2011)
- [Morales y col. 2012] Morales JL, Moreno JA, Alhama F. *New additional conditions for the numerical uniqueness of the Boussinesq and Timpe solutions of elasticity problems*. International Journal of Computer Mathematics. 89(13–14): 1794–1807 (2012).
- [Muskat y Wyckof 1937] Muskat M. y Wyckoff R.D. *The flow of homogeneous fluids through porous media*. McGraw-Hill. New York (1937)
- [MZB 2014] MZB. *Equilibrium thermodynamics*. Lecture 8: the Nernst equation. Notes By MIT Student (2014)
- [NgSpice] NgSpice software [on line]. (quoted 2020) Available on World Wide Web: <http://ngspice.sourceforge.net/index.html>
- [Nguyen y col. 2008] Nguyen T.Q., Petkovic J., Dangla P. y Baroghel-Bouny V. *Modelling of coupled ion and moisture transport in porous building materials*. Construction and Building Materials, 22 (11), 2185-2195 (2008)
- [Nielsen y Geiker 2003] Nielsen E. P. y Geiker M.R. *Chloride diffusion in partially saturated cementitious material*. Cement and concrete research (33), 133-138 (2003)
- [Nilenius 2014] Nilenius F. *Moisture and chloride transport in concrete: Mesoscale modelling and computational homogenization*. Tesis doctoral. Chalmers University of Technology. Suecia (2014)
- [Nilsson y col. 1994] Nilsson L.O., Massat M. y Tang T. *The effect of nonlinear chloride binding on the prediction of chloride penetration into concrete structures*. In: V.M. Malhotra (Ed). Durability of concrete. ACI Detroit, 469-486 (1994)
- [Nilsson y col. 1996] Nilsson L.O., Poulsen E., Sandberg P., Sorensen H.E. y Klinghoffer O. *Chloride penetration into concrete – State of the art*. Report No. 53. The Royal Directorate, Copenhagen. (1996)
- [Nilsson y Luping 1999] Nilsson L. y Luping T. *Interaction and its effect on substance transport in concrete*. Proceedings of the International Conference on ion and mass transport in cement based materials, 155-188. Toronto (1999)
- [Nilsson 2000] Nilsson L.O. *A numerical model for combined diffusion and convection of chloride ion in non-saturated concrete*. In: Andrade C. y Cropp J. Eds. Proc. of the 2nd Int. workshop on testing and modeling the chloride ingress into concrete. Cachan (France), RILEM Publications 261-275 (2000)
- [Nilsson 2005] Nilsson L.O. *On the role of moisture in degradation of concrete structures*. Key note paper in theme 1: Degradation of concrete structures, event 5: repair and renovation of concrete structures. Global construction: ultimate concrete opportunities. Dundee, Scotland (2005)
- [Oh y Jang 2007] Oh B.H. y Jang S.Y. *Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures*. Cement and Concrete Research, 37 (1), 47-53 (2007)
- [Ozbolt y col. 2011] Ozbolt J., Balabanic G. y Kuster M. *3D numerical modelling of steel corrosion in concrete structures*. Corrosion Science. Doi: 10.1016/j.corsci.2011.08.026 (2011)
- [Page y col. 1981] Page C.L., Short N.R. y El Tarras A. *Diffusion of chloride ions in hardened cement paste*. Cement and concrete research 11 (3), 395-406 (1981)

- [Parande y col. 2011] Parande A.K., Ramesh Babu B., Pandi K., Karthikeyan M.S. y Palaniswamy N. *Environmental effect on concrete using ordinary and pozzolanic Portland cement*. Construction Building Materials, (25), 288-297 (2011)
- [Pedeferry y Bertolini 2000] Pedeferry P. y Bertolini L. *The durability of reinforced concrete*. McGraw-Hill, p. 27. Milano (2000)
- [Parrot 1994] Parrot I.J. *Moisture conditioning and transport properties of concrete test specimens*. Materials and Structures 27 (8), 460-468 (1994)
- [Parrot 1995] Parrott L. *A review of methods to determine the moisture conditions in concrete*. In: Kropp y Hilsdorf Eds. Performance criteria for concrete durability, 294-321. Londres (1995)
- [Peusner 1987] Peusner L. *The principles of network thermodynamics: Theory and biophysical applications*, Entropy, Lincoln, Massachusetts (1987)
- [Protopopoff y Marcus 2003] Protopopoff E. y Marcus P. *Electrode Potentials. Corrosion: Fundamentals, testing and potentials*. Vol. 13^a, ASM Handbook. ASM International 8-12 (2003)
- [Quenard y Sallee 1992] Quenard D. y Sallee H. *Water vapour adsorption and transfer in cement-based materials: a network simulation*. Materials and Structures, 25 (9), 512-522 (1992)
- [Ramachandran y col. 1984] Ramachandran V.S., Seeley R.C. y Polomark G.M. *Free and combined chloride in hydrating cement and cement components*. Matériaux et constructions. 17 (100), 285-289 (1984)
- [Rangaraju y Desai 2009] Rangaraju P.R. y Desai J. *Effectiveness of fly ash and slag in mitigating alkali-silica reaction induced by deicing chemicals*. J. Mater Civil Engineering,(21), 19-31 (2009)
- [RC 08] *Instrucción para la Recepción de Cementos (RC 08)*. AENOR, 2008
- [Reeves y Kirkner 1988a] Reeves H. y Kirkner D.J. *Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions. Effects of the chemistry on the choice of numerical algorithm. Theory*. Water research results 24 (10), 1719-1729 (1988a)
- [Reeves y Kirkner 1988b] Reeves H. y Kirkner D.J. *Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions. Effects of the chemistry on the choice of numerical algorithm. Numerical results*. Water research results 24 (10), 1730-1739 (1988b)
- [RILEM Committee 60-CSG] RILEM Committee 60-CSG. *Corrosion of Steel in Concrete*, State of Art Report, Edited by P. Schiessl, Chapman and Hall, London. (1987)
- [Saetta y col. 1993] Saetta A.V., Scotta R.V. y Vitaliani R.V. *Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete*. ACI Materials Journal, Sep-Oct, 441-451 (1993)
- [Safwat 2010] Safwat, M.A. *Influencia de la composición de distintos hormigones en los mecanismos de transporte de iones agresivos procedentes de medios marinos*. Tesis doctoral. E.T.S.I. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid (2010)
- [Samson y col. 1999] Samson E., Marchand J. y Beaudoin J.J. *Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the homogenization technique*. Cement and concrete research (29) 1341-1345 (1999)
- [Samson y col. 1999a] Samson E., Marchand J., Robert J.L. y Bournazel J.P. *Modelling ion diffusion mechanisms in porous media*. International Journal of Numerical Methods in Engineering (46), 2043-2060 (1999a)
- [Samson y col. 1999b] Samson E. y Marchand J. y Beaudoin J.J. *Describing ion diffusion mechanisms in saturated cement-based materials using the*

- homogenization technique*. Journal of Colloid and interface Surface (215) 1-8 (1999b)
- [Samson y col. 2005] Samson E., Marchand J., Snyder K.A. y Beaudoin J.J. *Modeling ion and fluid transport in unsaturated cement system in isothermal conditions*. Cement and Concrete Research 35 (1), 141-153 (2005)
- [Samson y Marchand 1999] Samson E. y Marchand J. *Numerical solution of the extended Nernst-Planck model*. Journal of Colloid and interface sciences. (215), 1-8 (1999)
- [Samson y Marchand 2007] Samson E. y Marchand J. *Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials*. Cement and Concrete Research 37 (3), 455-468 (2007)
- [Sánchez y col. 2013] Sánchez I., Antón C., de vera G., Ortega J.M. y Climent M.A. *Moisture distribution in partially saturated concrete studied by impedance spectroscopy*. Journal Nondestructive Evaluation (32) 362-371, (2013)
- [Sánchez-Pérez y col. 2012] Sánchez-Pérez, J., Alhama, F., Moreno, J. *An efficient and reliable model based on network method to simulate CO2 corrosion with protective iron carbonate films*. Computers & Chemical Engineering 39, 57-64 (2012)
- [Sánchez-Pérez y col. 2016] Sánchez-Pérez, J., Conesa, M., Alhama, I. *Solving ordinary differential equations by electrical analogy: a multidisciplinary teaching tool*. European Journal of Physics 37 (6), 065703 (2016)
- [Sánchez-Pérez y col. 2019] Sánchez-Pérez, J., Alhama, F., Moreno, J., Cánovas, M. *Study of main parameters affecting pitting corrosion in a basic medium using the network method*. Results in Physics 12, 1015-1025 (2019)
- [Seidell 1940] Seidell A. *Solubilities of inorganic and metal organic*, volume 1. D. Van Nostrand Company Inc, New York, United States, 1940.
- [Skopp 2009] Skopp J. *Derivation of the Freundlich adsorption isotherm from kinetics*. J. of Chemical Education 86 (11), 1341-1343 (2009)
- [Sergi y col. 1992] Sergi W., Yu S.W. y Page C.L. *Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious material exposed to saline environments*. Materials and Concrete Research 44 (158), 63-69 (1992)
- [Shekarchi y col. 2010] Shekarchi M. Bonakdar A., Bakhshi M., Mirdamadi A. y Mobasher B. *Transport properties in metakaolin blended concrete*. Construction blended material (24), (2010)
- [Shi y col. 2011] Shi X., Yang Z., Liu Y. y Cross D. *Strength and corrosion properties of Portland cement mortar and concrete with mineral admixtures*. Construction building materials, 25 (8), 3245-3256 (2011)
- [Song y col. 2010] Song H.W., Pack S.W., Nam S.H., Jang J.C. y Saraswathy V. *Estimation of the permeability of silica fume cement concrete*. Construction Building Materials, (24), 31-321 (2010)
- [Soto 2007] Soto A. *Simulación numérica de procesos de intrusión salina en acuíferos mediante el método de simulación por redes*. Ph.D. Thesis, Universidad Politécnica de Cartagena. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=5009> (2007)
- [Soto y col. 2007] Soto A, Alhama F, González-Fernández CF. *An efficient model for solving density driven groundwater flow problems based on the network simulation method*. Journal of Hydrology. 339(1-2): 39-53 (2007)
- [Subramanian y col. 2005] Subramanian K.V., Gromotka R., Shah S.P., Obla K. y Hill R. *Influence of ultrafine fly ash on the early age response and the shrinkage cracking potential of concrete*. J. Mater. Civil Eng. 17 (1), 45-53 (2005)

- [Schumgge y col. 1980] Schumgge T.J., Jackson T.J. y Mckim H.L. *Survey of methods for soil moisture determination*. Water resources research 16 (6), 961-979 (1980)
- [Swaddiwudhipong y col. 1980] Swaddiwudhipong S., Wong S.F., Wee T.H. y Lee S.L. *Chloride ingress in partially and fully saturated concretes*. Concrete Science Eng. (2), 17-31 (2000)
- [Tang y Nilsson 1993] Tang L. y Nilsson L.O. *Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars*. Cement and Concrete Research, 223 (2), 247-253 (1993)
- [Tang 1996] Tang L. *Chloride transport in concrete. Measurement and prediction*. Tesis doctoral. Chalmers Univ. of Technology, Gothenburg. Suecia (1996)
- [Tavares 2013] Tavares F. *Coupled model of initiation and propagation of corrosion in reinforced concrete*. Tesis Doctoral CSIC, Madrid (2013)
- [Thomas y Bamforth 1999] Thomas M.D.A. y Bamforth P.B. *Modeling chloride diffusion in concrete: effect of fly ash and slag*. Cement and Concrete Research, 29 (4), 487-495 (1999)
- [Tritthart 1989] Tritthart L. *Chloride binding in cement*. Cement and Concrete Research 19 (5), 683-691 (1989)
- [Tsunogai y col. 1997] Tsunogai S., Saito O., Yamada K. y Nakaya S. *Chemical composition of oceanic aerosol*. Journal of Geophysical Research, volume 77, issue 27 Oceans and Atmospheres, pages 5283-5292 (1972)
- [Tuuti 1982] Tuuti K. *Corrosion of steel concrete*. Tesis doctoral. Swedish Cement and Concrete Research Institute. Report Fo. 4.82. Stockholm (1982)
- [Uji y col. 1990] Uji K., Matsuoka Y. y Maruya T. *Formulation of an equation for surface chloride content of concrete due to permeation of chloride*. Proc. of the 1st Int. Symposium on corrosion of reinforcement in concrete. Page and col. Eds. 258-267. Warwickshire, UK (1990)
- [UNE 112010] UNE 112010, *Corrosión de armaduras. Determinación de cloruros en hormigones endurecidos y puesto en servicio*. AENOR, 2011.
- [UNE-EN 197-1] UNE-EN 197-1, *Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*. AENOR, 2011.
- [UNE-EN-12390-11] UNE-EN 12390-11:2019. *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 11: Determinación de la resistencia a los cloruros del hormigón, difusión unidireccional*. AENOR, 2019.
- [UNE-EN ISO 12571] UNE-EN ISO 12571, *Prestaciones higrotérmicas de los productos y materiales para edificios*. AENOR, 2000.
- [van Genuchten 80] Van Genuchten, M Th. *A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils*. Soil Science Society of America, vol. 44, pages 892-898, 1980.
- [Wee y col. 2000] Wee T., Suryavanshi A. y Tin S. *Evaluation of rapid chloride permeability test (RCPT) results for concrete containing mineral admixture*. AC Mater J. 97 (2), 221-232 (2000)
- [Whiting 1981] Whiting D. *Rapid measurement of the chloride permeability of concrete*. Public roads 45 (3), 101-112 (1981)
- [Xianming y col. 2012] Xianming S., Xie N., Fortune K y Gong J. *Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview*. Construction and building materials (30),125-138 (2012)
- [Yu y col. 2012] Yu H., Chiang K.T.K. y Yang L. *Threshold chloride level in characteristics of reinforcement corrosion initiation in simulated concrete pore solutions*. Construction Building Materials, 26 (1), 723-729 (2012)

- [Yuan y col. 2009] Yuan Q., Shi C., de Schutter G., Audenaert K. y Deng D. *Chloride binding of cement-based material subjected to external chloride environments. A review*. Construction and buildings materials 23 (1), -13 (2009)
- [Zhang y col. 1998] Zhang J., Mcloughlin I. y Buenfeld N. *Modelling of chloride diffusion into surface-treated concrete*. Cement and Concrete Composites, 20 (4), 253-261 (1998)
- [Zibara y col. 2008] Zibara H., Hooton R.D., Thomas M.D.A. y Stanish K. *Influence of the C/S y C/A ratios of hydration products on the chloride ion binding capacity of lime-SF and lime-MK mixtures*. Cement and concrete research 38 (3), 422-426 (2008)