

ESTUDIO COMPARATIVO DE ENSAYOS QUÍMICOS PARA LA MEDIDA DE CLORUROS SOLUBLES EN EL HORMIGÓN

Lanza, V.¹, Bermúdez, M.A.², Alaejos, P.³

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX. Ministerio de Fomento), Alfonso XII 3 y 5.
28014. Madrid. vlanza@cedex.es mabermud@cedex.es palaejos@cedex.es

Abstract.

There are different methods to measure free and total chloride content in concrete. In this paper, has been measured total chloride content under ASTM method and free chloride content under ASTM and RILEM methods on the caissons of two wharves. After the evaluation of the relationship between free and total chloride and the measurement of accuracy in each case, ASTM has been chosen as the best standard test method. Although accuracy is similar in both methods and RILEM measurements are closer to reality than those of ASTM, higher values are provided by ASTM method and “American Concrete Institute” has defined a chloride threshold to initiate corrosion using ASTM method.

Keywords: measurement of total and free chlorides, corrosion, reinforced concrete.

Resumen.

Existen distintos métodos para evaluar el contenido en cloruros totales y libres en el hormigón. En el siguiente artículo se han medido los cloruros totales según la norma ASTM y los cloruros libres según ASTM y RILEM, en el hormigón de los cajones de dos diques. Tras evaluar la relación entre cloruros totales y libres obtenida en cada caso y la exactitud de cada método de medida, se ha seleccionado el ensayo ASTM como el más adecuado para medir los cloruros totales, ya que, aunque la exactitud de ambos métodos es buena y los resultados de la RILEM son más cercanos a la realidad, siguiendo la norma ASTM se obtienen valores más conservativos desde el punto de vista de la durabilidad y existe, para este método de medida, una valor máximo aceptable para que no se inicie el proceso de corrosión, fijado por “American Concrete Institute” (ACI).

Palabras clave: medida de cloruros totales y libres, corrosión, hormigón armado.

Introducción.

Los iones Cl^- son uno de los desencadenantes de procesos corrosivos en las armaduras del hormigón. Los iones Cl^- destruyen la capa de óxido férrico que recubre y protege de la corrosión a la armadura del hormigón. Una vez despasivada la armadura se podrá desencadenar, cuando se alcanzan concentraciones suficientes de O_2 y agua, el proceso de corrosión.

Una parte de los cloruros totales contenidos en el hormigón se encuentra de forma libre en la disolución de los poros y el resto se presenta formando compuestos con los

productos hidratados del cemento, principalmente cloroaluminato tricálcico. Los cloruros libres se consideran reactivos ya que son los responsables del inicio de procesos corrosivos en las armaduras del hormigón.

Se han descrito distintos métodos para la medida de cloruros en el hormigón (tanto libres como totales) y distintas normas han establecido diferentes límites admisibles para ambos. También se han propuesto diversas relaciones entre los cloruros libres y totales para, evaluando sólo los totales, determinar el contenido de cloruros reactivos.

El método para la medida de cloruros totales en el hormigón consiste en la disgregación total del cemento por ataque ácido fuerte y la posterior medida de los cloruros. Aunque existen distintas normas para realizar el ensayo, los resultados obtenidos en todas son muy similares. Este hecho cambia en el caso de los cloruros libres, ya que la medida obtenida dependerá principalmente del proceso de extracción seguido.

En este artículo se comparan los resultados en la medida de cloruros libres siguiendo las normas RILEM [1] y ASTM [2] y la relación con los cloruros totales determinados según la norma ASTM [3].

Antecedentes

* Límite admisible de cloruros.

Las concentraciones máximas admisibles de cloruros para evitar que se inicien procesos corrosivos en las armaduras del hormigón varían según el ambiente de exposición y el tipo de hormigón. Asimismo, el control puede realizarse a través del contenido de cloruros totales, como en el caso de la Instrucción de Hormigón española (EHE) o bien mediante el de cloruros libres, como en el código americano ACI 318 [4, 5]:

Cl ⁻ (% en peso de cemento)	Tipo de hormigón	Norma
0.06% de cloruros libres .	Pretensado.	ACI 318-99
0.15% de cloruros libres .	Armado, con exposición a cloruros.	ACI 318-99
1.00% de cloruros libres .	Armado, en ambiente seco.	ACI 318-99
0.30% de cloruros libres .	Hormigón armado, resto de los ambientes.	ACI 318-99
0.40% de cloruros totales .	Armado.	EHE
0.20% de cloruros totales .	Pretensado.	EHE

* Ensayos normalizados de medida de cloruros.

Actualmente existen distintos ensayos normalizados para la medida de cloruros, tanto libres como totales, en el hormigón. En este artículo se analizarán estos métodos para encontrar aquellos que proporcionen un resultado más fiable y así poder evaluar el riesgo de corrosión de la armadura.

Según el método de análisis empleado, se pueden clasificar los ensayos de cloruros en [1, 2, 3, 6, 7]:

Método potenciométrico.	Cloruros totales	ASTM 1152/C-97 AASHTO T260-93
	Cloruros libres	ASTM C1218/C-99. RILEM TC 178-TMC. AASHTO T260-93
Método de Volard	Cloruros totales	UNE 112-010-94

El método volumétrico de Volard, si bien sigue vigente como norma UNE, es un método poco recomendado para la determinación de cloruros [8], debido a la gran dispersión en la medida de los resultados que introduce la dificultad de ver el punto de viraje del sulfato de amonio y hierro-III. Por este motivo se descarta en este estudio dicho ensayo.

Los métodos propuestos por AASHTO también se descartan en este estudio debido a su gran similitud con los métodos propuestos por ASTM. Sería objeto de un posterior estudio analizar las diferencias entre los resultados obtenidos entre los dos métodos ensayados y los ensayos de AASHTO.

En este artículo se evaluarán los ensayos ASTM y RILEM para la evaluación de cloruros libres y se relacionarán los resultados obtenidos con los cloruros totales evaluados según ASTM. Las características de los distintos ensayos son:

Ensayo	Peso de muestra (gr.)	Tamaño de partícula	Agitación en agua	Ebullición	Reposo	Ataque ácido
ASTM (Cl ⁻ totales)	20g	Ø<0.850mm	Hasta ebullición.	Unos segundos	No	Si (pH<1) Previo a la ebullición y filtrado.
ASTM (Cl ⁻ libres)	10g	Ø<0.850mm	Hasta ebullición	5 min.	24 horas	Si (pH<1) Tras la filtración
RILEM (Cl ⁻ libres)	5g	Ø<0.315mm	3 min.	No	No	Si (pH<1) Tras la filtración

Los ensayos para la evaluación de cloruros libres tienen un grado de agresividad muy distinto. En el caso de RILEM se limita el tiempo de contacto entre el hormigón y el agua y el volumen de agua de lavado del sólido, ya que plantean que volúmenes excesivos de agua o tiempos prolongados de disolución pueden llevar a resultados erróneos por disolución de los cloruros que forman cloroaluminato tricálcico. Tras la realización de los ensayos químicos, se evaluará la influencia de estas limitaciones impuestas en el ensayo y la relación con el ensayo ASTM, que no impone estas limitaciones.

* Relación entre cloruros libres y totales.

En la bibliografía se plantean dos tipos de relaciones posibles entre los cloruros totales y los cloruros libres:

- Ecuación potencial (Ecuación de Maruya) [9].

$$\alpha_{\text{enlazados}} = \begin{cases} 1 & C_{\text{tot}} \leq 0.1 \\ 1 - 0.35(C_{\text{tot}} - 0.1)^{0.25} & 0.1 \leq C_{\text{tot}} \leq 3.0 \\ 0.543 & 3.0 \leq C_{\text{tot}} \end{cases}$$

$\alpha_{\text{enlazados}}$ = (Cloruros que forman enlaces) / (Cloruros totales)

C_{tot} = Cloruros totales (% en peso de cemento).

- Relación lineal.

$$C_t = K C_l$$

C_t : cloruros totales del hormigón (% en peso)

C_l : cloruros libres del hormigón (% en peso)

K: Constante experimental

Se han realizado gran cantidad de ensayos para evaluar la constante que relaciona cloruros libres y totales. Los resultados han sido muy variados, si bien se observa en la bibliografía que la relación (Cloruros libres)/(cloruros totales) para medidas realizadas según la norma ASTM está en valores comprendidos entre el 60 y 80% para muestras preparadas en laboratorio [10] dando valores ligeramente superiores al 80% cuando se miden hormigones procedentes de obras con edades comprendidas entre 15 y 50 años [11]. En cambio los resultados obtenidos cuando se realizan los ensayos según RILEM dan relaciones menores, comprendidas entre el 15 y 60% [12].

Procedimiento experimental.

Las muestras analizadas han sido tomadas de dos puertos españoles del Mediterráneo. Se han tomado distintas rodajas del testigo de forma que se pueda obtener el perfil de penetración de los cloruros.

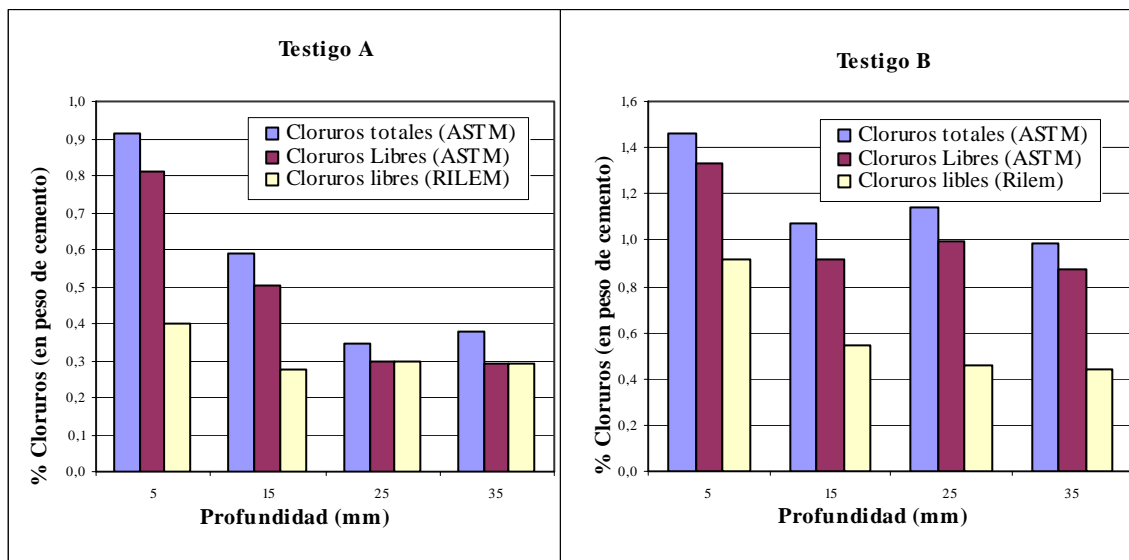
Las características del hormigón analizado son:

Testigo	A	B
Tipo de hormigón	H-250	H-250
Tipo de cemento	I/52.5-SR (300 Kg/m ³)	---
Dosificación del cemento	300 Kg/m ³	300 Kg/m ³
Relación agua/cemento	0.50	---
Densidad	2300 Kg/m ³	2230 Kg/m ³
Tamaño máximo del árido	20 mm	20 mm
Aditivos	3 litros DARASET	---
Resistencia a compresión	37.5 N/mm ²	26.8 N/mm ²

De todas las muestras se analizan, por duplicado, el contenido en cloruros totales (ASTM) y el contenido en cloruros libres (RILEM y ASTM).

Resultados obtenidos.

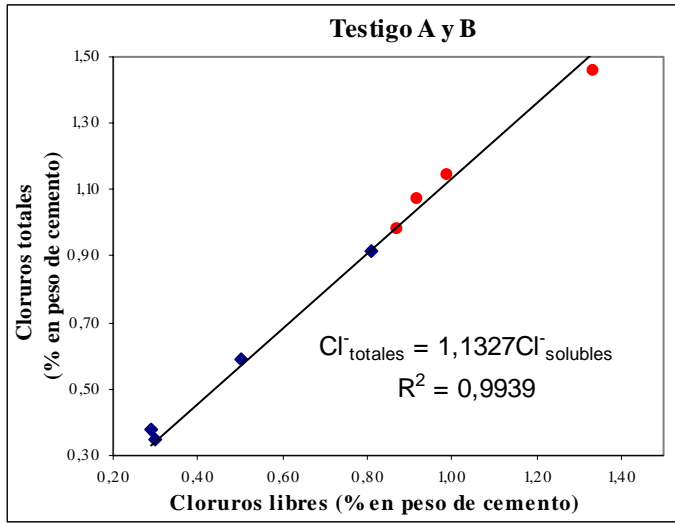
Muestra, Profundidad. (mm)	Cloruros totales. ASTM (% en peso de cemento)			Cloruros solubles. ASTM (% en peso de cemento)			Cloruros solubles. RILEM (% en peso de cemento)		
	Duplicado		Valor medio	Duplicado		Valor Medio	Duplicado		Valor Medio
A1 (0 -10)	0.9384	0.8878	0.9131	0.8150	0.8027	0.8088	0.3703	0.4293	0.3998
A2 (10-20)	0.5911	0.5919	0.5915	0.4922	0.5106	0.5014	0.2653	0.2890	0.2772
A3 (20-30)	0.3442	0.3519	0.3481	0.2952	0.3005	0.2982	0.2975	0.2975	0.2975
A4 (30-40)	0.3649	0.3879	0.3764	0.2890	0.2944	0.2921	0.2929	0.2944	0.2937
B1 (0 -10)	1.4725	1.4465	1.4595	1.3521	1.3142	1.3332	0.9091	0.9202	0.9147
B2 (10-20)	1.0793	1.0615	1.0704	0.9225	0.9188	0.9207	0.5471	0.5397	0.5434
B3 (20-30)	1.1485	1.1380	1.1433	0.9931	0.9886	0.9909	0.4519	0.4586	0.4553
B4 (30-40)	0.9879	0.9797	0.9837	0.8853	0.8600	0.8727	0.4274	0.4482	0.4378



Discusión de los resultados.

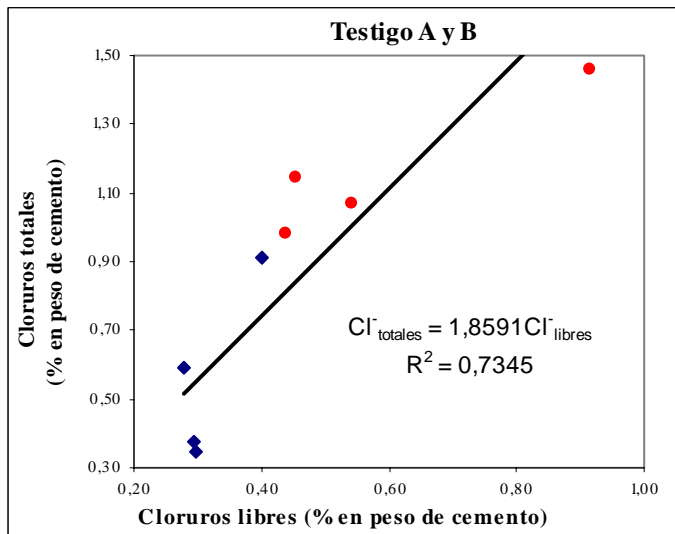
A continuación se evaluará la relación lineal y potencial que se obtiene entre cloruros totales y cloruros libres evaluados según ASTM y RILEM. También se calculará la desviación típica para cada uno de los ensayos de cloruros libres y poder evaluar así la precisión de los ensayos químicos.

* Relación lineal entre cloruros libres y totales (*ASTM*).



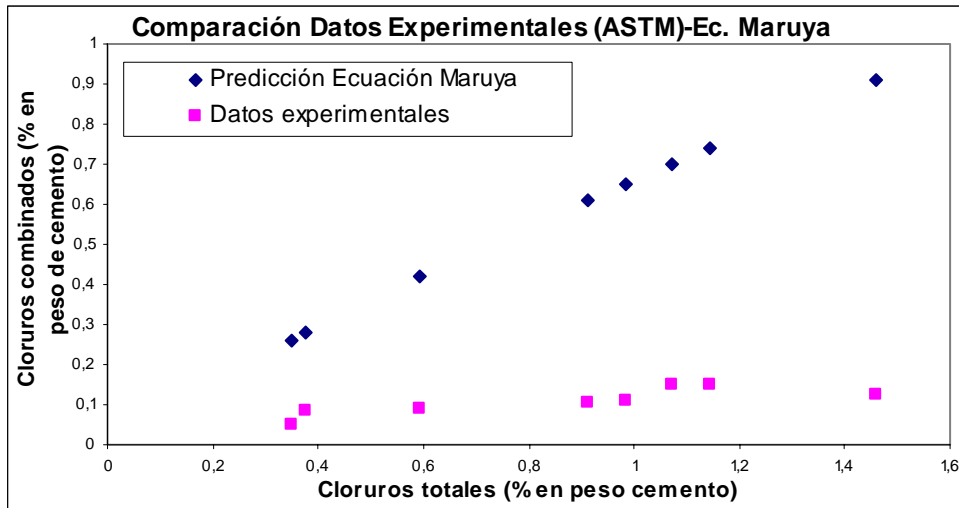
Muestra	$\frac{Cl^-_{\text{libres}}}{Cl^-_{\text{totales}}}$
A 1	0.8858
A 2	0.8477
A 3	0.8567
A 4	0.7760
B 1	0.9135
B 2	0.8601
B 3	0.8667
B 4	0.8872

* Relación lineal entre cloruros libres y totales (*RILEM*).



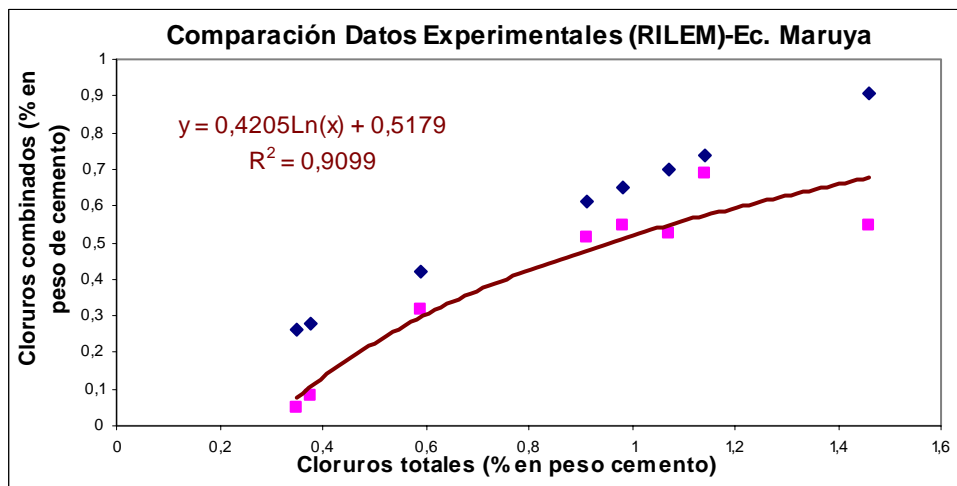
Muestra	$\frac{Cl^-_{\text{libres}}}{Cl^-_{\text{totales}}}$
A 1	0.4378
A 2	0.4686
A 3	0.7904
A 4	0.7803
B 1	0.6267
B 2	0.5077
B 3	0.3982
B 4	0.4451

* Relación entre cloruros totales y libres según la ecuación de Maruya (*ASTM*).



Como se observa en la gráfica anterior, la ecuación experimental se aleja notablemente, por defecto, de los resultados obtenidos. Si se calculan nuevos parámetros experimentales manteniendo la forma de la expresión matemática se obtiene, como mejor ajuste, la recta obtenida en el ajuste lineal.

* Relación entre cloruros totales y libres según la ecuación de Maruya (*RILEM*).



Los resultados experimentales se ajustan más a la ecuación experimental de Maruya que en el caso de los cloruros libres evaluados siguiendo la norma ASTM, si bien la ecuación experimental sigue dando valores por defecto del contenido en cloruros reactivos.

El mejor ajuste obtenido es el de una ecuación logarítmica.

* Medida de la precisión de los ensayos.

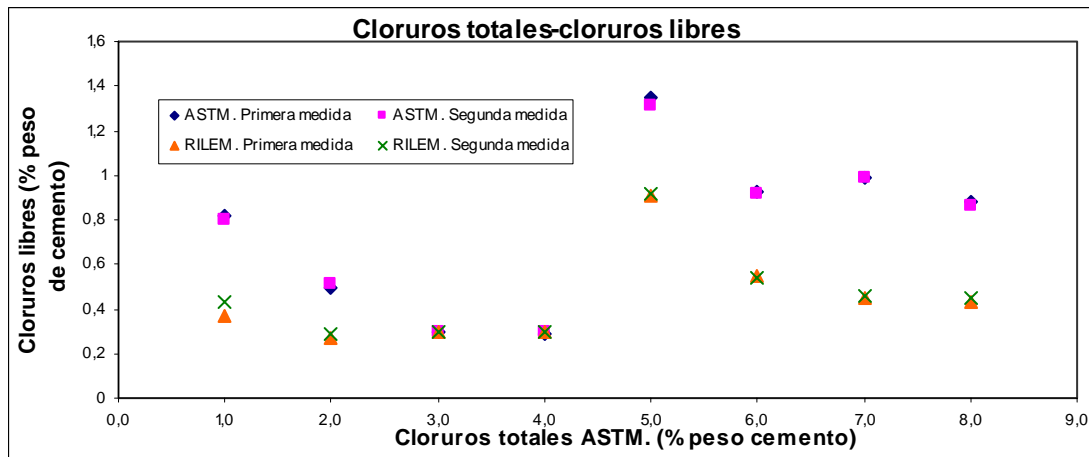
Se realiza la estimación de la desviación típica de precisión intermedia según la expresión [13]:

$$s_I = \sqrt{\frac{1}{2t} \sum_{j=1}^t (y_{j1} - y_{j2})^2}$$

t: número de muestras ensayadas.

y_{j1}, y_{j2} : cada una de las medidas realizadas a cada una de las muestras.

	Cloruros libres (ASTM)	Cloruros libres (RILEM)
S_I	0.012887	0.017140



Tanto gráficamente como evaluando la desviación típica se observa que los dos ensayos tienen gran exactitud en la medida, aunque mayor en el caso de la norma ASTM.

* *Valoración de la relación $CI_{totales}/CI_{libres}$.*

Los resultados obtenidos de cloruros libres en relación con los totales siguiendo para ambos ensayos la norma ASTM están en concordancia con los resultados publicados por D. A. Whiting, et.al.[10] y por T.U. Mohammed y H. Hamada [11]. En los dos estudios citados se han seguido para obtener la proporción de cloruros libres las normas ASTM y JCI SC4 (norma japonesa basada en la norma ASTM) respectivamente.

Los resultados obtenidos de cloruros libres en relación con los totales siguiendo para el cálculo de cloruros libres la norma RILEM están en concordancia con los resultados obtenidos por M. Castellote, et.al. [12] siguiendo el mismo método de ensayo.

Analizando los resultados obtenidos se puede ver que la relación cloruros libres-totales siguiendo la norma ASTM para el análisis de cloruros libres se ajusta, con un coeficiente de correlación muy elevado, a una línea recta. Si se intenta ajustar a la ecuación potencial se obtienen unos resultados de los parámetros de la ecuación que nuevamente se aproximan más a una recta que a la curva experimental de la que partimos.

La relación cloruros combinados-totales obtenida realizando los ensayos de cloruros libres según la norma RILEM, se ajusta mejor a una curva que a una relación lineal. El mejor ajuste encontrado, en el rango de medida analizado, es una curva logarítmica.

El contenido en aluminato tricálcico del cemento varía entre el 12% en un cemento Portland y el 4-5% en un cemento SR. A partir de la reacción entre los cloruros y el aluminato se puede evaluar el porcentaje máximo de cloruros que puede ser retenido por la parte de cemento hidratada del hormigón:



Tipo de cemento	C3A (% peso)	Cloruros retenidos (% peso)
SR	4.5	1.18
Pórtland	12	3.15

El hecho de que el contenido en aluminato tricálcico, valor que modifica la relación que va a existir entre cloruros totales y libres, varíe tanto según el tipo de cemento empleado, puede ser uno de los factores que hacen variar tanto los datos de la relación cloruros libres-totales de la bibliografía.

El perfil de cloruros más lógico, desde el punto de vista químico del proceso de retención de cloruros por el cemento, será aquel en el que, cuando el contenido en cloruros totales es bajo, la mayor parte de éstos se presentan combinados. Según aumenta el contenido en cloruros totales, también aumenta la relación entre cloruros libres y totales por lo que, alcanzado el valor de cloruros totales en el que todo el C_3A ha reaccionado, el contenido en cloruros combinados permanece constante y todos los cloruros que sigan penetrando en el hormigón quedarán como libres. Este modelo de perfil de cloruros está más cercano a la relación cloruros combinados-totales encontrada según la norma RILEM, lo cual lleva a la deducción de que los valores de cloruros libres obtenidos con la RILEM están más cercanos a la realidad que los encontrados en la ASTM.

Adicionalmente, y teniendo en cuenta que en los hormigones analizados se utilizó un cemento SR, el valor máximo de cloruros combinados no debería sobrepasar el 1.18%, y el ajuste a los resultados según RILEM representa esta tendencia.

Conclusiones.

- La exactitud de los dos métodos de ensayo, evaluada a través de la desviación típica, es buena. Se observa gráficamente que, con contenido bajo en cloruros totales, la precisión del ensayo RILEM disminuye, si bien, debido al limitado número de muestras analizadas, no se puede generalizar este hecho.
- La mejor relación cloruros libres-cloruros totales según la norma ASTM es lineal con muy buen coeficiente de correlación.
- La mejor relación entre cloruros libres-cloruros totales según la norma RILEM es una curva logarítmica.
- Los cloruros libres, y por lo tanto reactivos, determinados según ASTM dan valores mayores, y por lo tanto más conservadores desde el punto de vista de la durabilidad, que los ensayos realizados siguiendo la norma RILEM.
- El perfil de cloruros obtenido siguiendo la norma RILEM está más cercano a la realidad que el obtenido siguiendo ASTM.

Por todo lo expuesto anteriormente se considera mejor realizar la medida de cloruros libres según la norma ASTM ya que, aunque desde el punto de vista estrictamente físico-químico del proceso de absorción de cloruros en el hormigón, sería más lógica una relación no lineal entre cloruros totales y libres, las normas que fijan el contenido máximo de cloruros libres (ACI 318-99) refieren el contenido en cloruros a la norma ASTM y, aunque la repetitividad del ensayo de medida es buena en ambos ensayos, los valores obtenidos según la norma ASTM son más conservadores.

Sería conveniente continuar la comparativa de ambos ensayos abarcando un rango mayor de contenido en cloruros y un mayor número de muestras y ensayos por muestra analizada para poder confirmar con mayor seguridad la relación existente en cada caso entre cloruros totales y libres. Con un mayor número de resultados por muestra analizada también se podría evaluar con mayor exactitud el valor de la desviación típica y, a través de éste, la exactitud de ambos ensayos.

En el caso de la RILEM habría que evaluar en que rango de contenido total de cloruros es aplicable la relación logarítmica entre cloruros combinados-totales, ya que es lógico pensar que para valores muy bajos de cloruros totales, la relación debe ser 1 y para valores muy elevados, en los que se ha consumido todo el C₃A, la cantidad de cloruros combinados será constante.

Bibliografía.

- [1] RILEM (2002). TC 178-TMC: Testing and modelling chloride penetration in concrete. *Materials and Structures*, Vol. 35. PP 586-588.
- [2] ASTM (1999) C1218/C. Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and concrete. *Annual book of ASTM Standards*. Philadelphia: Ed. American Society for Testing and Materials.
- [3] ASTM (1997). C1152/C. Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete. *Annual book of ASTM Standards*. Philadelphia: Ed. American Society for Testing and Materials.
- [4] EHE (2001). *Instrucción de Hormigón estructural*. Madrid: Ed. Ministerio de Fomento, Centro de Publicaciones. PP 121-122.
- [5] ACI 319/99 (2002). *ACI Manual of concrete Practique*. Part 4. Washington: Ed. American Concrete Institute.
- [6] UNE (1994). UNE 112010-94. Corrosión de armaduras. Determinación de cloruros en hormigones endurecidos y puesto en servicio. *Norma española*. Madrid: Ed. AENOR.
- [7] AASHTO (1993). T260-93. Standard Method of Test for Sampling and Testing for Total Chloride and Water Soluble Ion in Concrete and Concrete Raw Materials. *American Association of State Highway and Transportation Officials*.
- [8] POTGIETER, S. S., POTGIETER, J.H. AND PANICHEVA, S. (2004). Investigation into methods of chloride analysis of South African cement and cement-related materials with low chloride concentrations. *Materials and Structures* Vol. 37. PP 155-160.
- [9] ISHIDA, t. (2002). An integrated computational system of mass/energy generation, transport and mechanics of materials and structures. *Fib journal Structural Concrete*. Vol.3 PP35-46.
- [10] WHITING, D., TAYLOR, P. AND NAGI, M. (2002). Chloride Limits in Reinforced Concrete. *Cement and Development information*. Illinois: Ed. Portland Cement Association.
- [11] MOHAMMED, T.U., HAMADA, H. (2003). Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete. *Cement and Concrete Research*. Vol. 33. PP 1497-1490.
- [12] CASTELLOTE, M. AND ANDRADE, C. (2001). Round-Robin test on chloride analysis in concrete. Part II: Analysis of water soluble chloride content. *Materials and Structures*. Vol. 34. PP 589-598.
- [13] UNE (1999). UNE 82009-3. Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición. Parte 3: Medidas intermedias de la precisión de un método de medición normalizado. *Norma española*. Madrid: Ed. AENOR.