

# Durabilidad del Hormigón. Influencia de la concentración de cloruros en el agua de amasado y en disolución

## *Concrete Durability. Influence of chloride ions concentrations in mixing water and dissolution*

BEGOÑA LÓPEZ VILLARINO  
Lda. Ciencias Químicas. Becaria FPI.  
VORSEVI, S.A.

Dr. JESÚS BARRIOS SEVILLA  
Catedrático de Universidad. Dpto. Construcciones Arquitectónicas I. Univ. de Sevilla.

Dr. VICENTE FLORES LUQUE  
Catedrático de Universidad. Dpto. Ingeniería Química. Univ. de Sevilla

M<sup>a</sup> REYES RODRÍGUEZ GARCÍA  
Lda. Ciencias Químicas. Becaria FPI.  
VORSEVI, S.A.

ESPAÑA

Fecha de recepción: 20-I-95

### RESUMEN

*La situación más agresiva, y la responsable del mayor número de casos de corrosión de armaduras en el hormigón, se da cuando en el ambiente hay presencia de cloruros, pues éstos destruyen de forma puntual la capa pasivante del acero, lo que provoca la denominada corrosión por picaduras.*

*Con objeto de estudiar la demostrada acción perniciosa de los cloruros sobre las estructuras de hormigón, se ha diseñado un conjunto de ensayos con el fin de cuantificar el efecto de las distintas cantidades de este ión en la masa de hormigón. Se han realizado diversas amasadas con cemento tipo II-C-35 a las que se añadió, como aditivo en el agua de amasado, NaCl en concentraciones crecientes. Las probetas obtenidas se sumergieron en disoluciones de NaCl de distintas concentraciones.*

*De los resultados obtenidos se deduce que la presencia de cloruros en el agua de amasado no afecta al flujo de iones cáticos, mientras que sí es significativa su influencia sobre el flujo de iones cloruro. Asimismo, se comprueba la influencia de la presencia de cloruros en disolución sobre la migración de iones cáticos y cloruros.*

### ABSTRACT

*The most aggressive situation which is responsible for most of the cases of steel reinforcement corrosion in concrete, takes place when chlorides are present in the environment. These chlorides destroy the passivating film of steel and promote the denominated pitting corrosion.*

*In order to study the demonstrated corrosive action of chloride ions on concrete structures, a number of experiments have been designed, to quantify the effect of different amounts of this ion in concrete. Several mixes have been prepared with portland cement type II-C-35 to which it has been added, as an additive in mixing water, NaCl in increasing concentrations. The samples obtained were submerged in different dissolutions of NaCl.*

*From the results obtained it is clear that the chloride content in mixing water does not affect the flux of calcium ions; however, its influence on the flux of chloride ions is significant. Likewise, it is confirmed that the existence of chloride ions in dissolution influences the migration of calcium and chloride ions.*

### I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En la durabilidad del hormigón armado influye extraordinariamente la corrosión de las armaduras, por cuanto puede producir una sensible reducción de su sección y la aparición de fisuras como consecuencia de

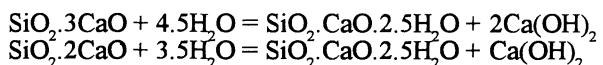
### I. INTRODUCTION AND OBJECTIVES

*The corrosion of steel reinforcement has a great influence on the durability of reinforced concrete. This is due to the fact that it can produce a noticeable reduction in its cross section and the outcome of fissures*

la presión que ejercen dichas armaduras corroídas sobre el hormigón. Consecuentemente, la adherencia entre el acero y el hormigón se pierde casi por completo y la contribución del primero a la resistencia se reduce sensiblemente. Por otra parte, los problemas causados por la corrosión de las armaduras antes del final de la vida útil de la estructura son tan severos que hay que proceder a su demolición o a realizar reparaciones de elevado costo económico. De ahí la importancia que tienen las investigaciones relacionadas con este tema y, en especial, aquéllas que permitan conocer el mecanismo de las reacciones que se producen, así como las que desarrollan métodos y aparatos de suficiente fiabilidad para el conocimiento y control del grado de corrosión de una armadura.

Como es bien sabido, las barras de acero embebidas en el hormigón se pasivan como consecuencia del medio fuertemente básico ( $\text{pH}=13$ ) que se produce por las reacciones de hidratación de los componentes del clínker del cemento, en especial las correspondientes a los silicatos bicálcico y tricálcico que conforman el 80%.

Estas reacciones de hidratación producen hidróxido de calcio, según las siguientes reacciones:



La corrosión del acero se favorece cuando disminuye el valor del pH del hormigón, como consecuencia del proceso de carbonatación que se produce por la reacción entre el hidróxido de calcio generado en las reacciones de hidratación mencionadas y el dióxido de carbono de la atmósfera. Por otro lado, la pérdida de basicidad predomina especialmente en ambientes urbanos con alta concentración de dióxido de carbono y ambiente húmedo. La mayor o menor velocidad, en el proceso de corrosión, es función del contenido en agua y de los aniones presentes (cloruros, carbonatos, sulfatos, nitratos, etc...).

En este estudio, se pretende conocer la cinética de los procesos de difusión de los iones cloruro en el hormigón. Esta difusión se produce especialmente:

- a) en ambientes marinos,
- b) por empleo de materiales que llevan cloruros en su composición,
- c) por utilización de sales de deshielo, etc...

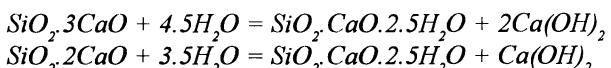
La situación más agresiva, y la responsable del mayor número de casos de corrosión de armaduras en el hormigón, se da cuando en el ambiente hay presencia de cloruros. Estos destruyen de forma puntual la capa pasivante del acero, lo que provoca la denominada corrosión por picaduras.

Como ya se ha indicado, los cloruros pueden estar presentes en el hormigón porque se encuentren en sus componentes, o porque penetren desde el exterior a través de la red de poros. Por ello, su contenido está limitado en la Instrucción EH-91, como puede comprobarse en los artículos 6., 7., (apartado 3.1), 8., (apartado 1), 10., (apartado 1), 13., (apartado 3) y 24., (apartado 3), relativos a los componentes del hormigón

*as a consequence of the pressure that these corroded steel bars exert on concrete. Consequently, the adherence between steel and concrete is practically lost, and the contribution of the former to resistance is greatly reduced. Otherwise, problems caused by corrosion of steel reinforcement before the end of the service life of the structures are so severe, that, it is either necessary to demolish or to repair at high cost. Thus, research related to this subject is very important. In particular, the research that allows one to know more about the mechanism of the reactions involved. Likewise, it is important to study methods and accurate machines to obtain knowledge and control of the degree of corrosion in steel reinforcements.*

*As it is well known, steel bars embedded in concrete are passivated as a consequence of the highly alkaline environment ( $\text{pH}=13$ ), produced by hydrating reactions of clinker compounds of cement, specially these corresponding to bicalcium and tricalcium silicates, that conform 80%.*

*These hydrating reactions produce calcium hydroxide according to the following reactions:*



*Steel corrosion is favoured as the pH value of concrete descends due to the carbonation process produced by the reaction between calcium hydroxide, generated in the above mentioned hydrating reactions, and the atmospheric  $\text{CO}_2$ . On the other side, the loss of basicity especially prevails in urban atmospheres with a high concentration of carbon dioxide and a humid environment. The speed in the corrosion process depends on the water content and also on the anions that are present (chloride, carbonate, sulphate, nitrate, etc...).*

*In this study it is intended to know the kinetics of the diffusion process of chloride ions in concrete. This diffusion is especially produced:*

- a) in marine atmosphere*
- b) by using materials with chlorides in their compositions*
- c) by using thawing salts, etc...*

*The most aggressive situation and the responsible for most of the cases of reinforcement corrosion in concrete, becomes when there are chloride ions in the environment. These chloride ions destroy in a precise way the passivating film of steel and this promotes the denominated pitting corrosion.*

*As it has been indicated, chloride ions can be present in concrete either because they are in its components or because they penetrate from the outside through the pore net. For that reason, chloride content is limited in EH-91 Instruction as it can be observed in articles 6; 7(paragraph 3.1); 8(paragraph 1); 10(paragraph 1); 13(paragraph 3); and 24(paragraph 3), related to components of concrete and to the environment in*

y al ambiente en el que la estructura va a estar inmersa.

Los umbrales de cloruros difieren mucho de un medio a otro. A ello contribuye el que los cloruros reaccionan con el aluminato tricálcico ( $AC_3$ ) del cemento para formar compuestos poco solubles en agua, lo que reduce su concentración efectiva en dicho medio. Sólo resultan peligrosos los cloruros disueltos en la fase acuosa, porque a través de la red de poros del hormigón pueden llegar a las armaduras.

Con objeto de estudiar la demostrada acción perniciosa de la concentración de cloruros sobre las estructuras de hormigón, se ha diseñado un conjunto de ensayos con el fin de cuantificar el efecto de la presencia de estos aniones en la masa de hormigón. Se han realizado diversas amasadas con un cemento tipo II-C-35 a las que se añadió, como aditivo en el agua de amasado, NaCl, en concentraciones crecientes hasta alcanzar un 0,4% de cloruros en peso.

## II. METODOLOGÍA

Se pretende comprobar la variación de las concentraciones de iones cloruro y calcio, que se producen al sumergir distintos fragmentos de hormigón en disoluciones de NaCl de distintas concentraciones.

Previamente se han ensayado y analizado los materiales que van a emplearse en la dosificación del hormigón.

### - Áridos

En la tabla 1 se incluyen los resultados obtenidos en los ensayos realizados sobre los áridos utilizados para la confección del hormigón, junto con las especificaciones de la Instrucción EH-91. Sus valores se encuentran dentro de los límites especificados en dicha Instrucción.

En la tabla 2 se incluyen los resultados correspondientes a la estabilidad de los áridos frente a disoluciones de sulfato de sodio o magnesio y los valores especificados en la Instrucción EH-91.

El ensayo de azul de metileno no ha sido necesario realizarlo, ya que los áridos estudiados no proceden del machaqueo de rocas calizas y, además, cumplen la especificación del equivalente de arena.

### - Agua

La Instrucción EH-91 establece una serie de especificaciones que han de cumplir en la práctica todas las aguas que pretendan ser utilizadas en la confección de un hormigón (tabla 3).

En este caso se ha utilizado como agua de amasado la procedente de la red de distribución de agua potable de Sevilla, en las fechas en las que se realizó el trabajo. Los valores de las características especificadas se incluyen en la tabla 3.

which the structure is going to be immersed.

The threshold of chloride ions is very different from one environment to another. It is also added that chloride ions react with the tricalcium aluminate ( $AC_3$ ) of cement to form compounds little soluble in water, which reduces its effective concentration in that environment. Only chloride ions dissolved in the aqueous phase turn out to be dangerous because they can reach the reinforcements through the pore net.

In order to study the pernicious action of the concentration of chloride ions on concrete structures, a whole set of tests have been designed to quantify the effect of the different amounts of this ion in concrete. Several mixes have been done with cement type II-C-35 and an addition of NaCl in the mixing water, in increasing concentrations whose contents in chloride ions are between 0 and 0.4%, by weight.

## II. METHODOLOGY

The objective is to prove the variation of chloride and calcium ions concentration, presented by different fragments of concrete submerged in several dissolutions of NaCl of different concentrations.

The materials that are going to be used in the dosage of concrete, have been previously tested and analyzed.

### - Aggregates

The results obtained from the tests of the aggregates used to make up concrete, that are found in Table 1, with the specifications of EH-91 Instruction, are in the limits specified in that Instruction.

The second Table includes the results corresponding to the stability in dissolutions of sodium sulphate or magnesium sulphate of the used aggregate and the values specified in EH-91 Instruction.

As the studied aggregates do not come from the crushing of limestones, it has not been necessary to test Methylene blue; also because they fulfill the specification of the equivalent of sand.

### - Water

EH-91 Instruction determines several specifications that have to be accomplished in practice by every water ready to be used in concrete making, (Table 3).

In this case, the mixing water used has been taken from the distribution net of drinking water in Seville (at the time this work was done) whose values of the specified characteristics are in Table 3.

## - Cemento

Como el objeto de este trabajo es estudiar el posible ataque de las armaduras por los iones cloruros, se ha elegido para la fabricación del hormigón un cemento de uso general y de producción uniforme como es un cemento de tipo II-C, cuyos componentes y sus contenidos, según el fabricante, son los siguientes:

- Cenizas volantes.....12%
- Filler calizo.....3 a 4%
- Yeso.....4,5%
- Clínker portland.....resto.

Las características químicas y físicas, determinadas por los procedimientos operativos de las normas UNE 80.215, UNE 80.217, UNE 80.101 y UNE 80.102, son las que se incluyen en las tablas 4, 5 y 6.

## - Cement

*As the purpose of this work is to study the possible attack of reinforcements by chloride ions, it has been elected for the fabrication of concrete a common use cement of uniform production as it is a II-C type whose components and its contents, according to the maker are:*

- Fly ash.....12%*
- Lime filler.....3 to 4%*
- Plaster.....4.5%*
- Portland clinker.....the rest.*

*The chemical and physical characteristics determined by the operative process of norms UNE 80.215; UNE 80.217; UNE 80.101 and UNE 80.102, are the ones included in Table 4, 5 and 6.*

TABLA 1 (TABLE I)

	Resultados	Especificación EH-91
<b>Partículas blandas</b>	Inapreciables	En árido grueso máx. del 5% del peso total del árido
<b>Terrones de arcilla</b>	Inapreciables	$\leq 1\%$ árido fino $\leq 0,25\%$ árido grueso
<b>Partículas de bajo peso específico</b>	Inapreciables	$\leq 0,5\%$ árido fino $< 1\%$ árido grueso
<b>Compuestos de azufre (<math>\text{SO}_3</math>)</b>	Inapreciables	$\leq 0,4\%$ del peso del árido seco
<b>Compuestos de cloro</b>	A. grueso: 0,007% A. fino: 0,02%	No existe limitación específica
<b>Matéria orgánica</b>	Inapreciable	Sometida al ensayo UNE 7082 debe producir un color más claro que la disolución patrón
<b>Equivalente de arena</b>	87% de arena	$\geq 75\%$ en ambientes I y II $\geq 80\%$ en ambiente III
<b>Friabilidad de la arena</b> <b>Coeficiente de los ángeles</b>	18,6% 22,12%	Limita cada uno de los dos parámetros a 40%
<b>Absorción</b>	0,7%	$\leq 5\%$ en peso
<b>Finos menores de 0,08mm</b>	A. grueso: No A. fino: 4%	Arido grueso: $\leq 1\%$ Arido fino: $\leq 6\%$
<b>Coeficiente de forma</b>	Grava: 0,21 Gravilla: 0,3	No debe ser inferior de 0,15
<b>Reactividad con los álcalis del cemento (milimoles/l)</b>	A. grueso: $R_c = 30$ $S_c = 7,33$  A. fino: $R_c = 50$ $S_c = 7,33$	El árido será reactivo si:  - para $R_c > 70, S_c > R_c$  - para $R_c < 70, S_c > 35 + 0,5R_c$

TABLA 2 (TABLE 2)

PERDIDA DE PESO (%)				
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$		$\text{MgSO}_4$	
	Resultados	Especific.EH-91	Resultados	Especific.EH-91
A. finos	0,53	$\leq 10\%$	0,42	$\leq 15\%$
A. gruesos	No	$\leq 12\%$	No	$\leq 18\%$

TABLA 3 (TABLE 3)

	Agua utilizada	Especificaciones EH-91
pH (UNE 7234)	7,0	$\geq 5$
$\text{SO}_4^{2-}$ (UNE 7131)	100,9 mg/l	$\leq 1 \text{ g/l}$
$\text{Cl}^-$ (UNE 7178)	20,7 mg/l	$\leq 6 \text{ g/l}$
Sustancias disueltas (UNE 7130)	640 mg/l	$\leq 15 \text{ g/l}$
Hidratos de carbono (UNE 7132)	inapreciables	0
Sustancias orgánicas solubles en éter (UNE 7235)	inapreciables	$\leq 15 \text{ g/l}$

TABLA 4 (TABLE 4)

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS		
	Resultados (%)	Especificaciones RC-93
Pérdida al fuego, PF (UNE 80.215)	3	< 7%
Residuo insoluble, RI (UNE 80.215)	8,6	-
Trióxido de azufre, $\text{SO}_3$ (UNE 80.215)	2,7	< 4%
Cloruros, $\text{Cl}^-$ (UNE 80.217)	0,03	< 0,1%

TABLA 5 (TABLE 5)

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS				
			Resultados	Especific.RC-93
UNE 80.102	Fraguado	principio	195 min.	> 60 min.
		final	244 min.	< 12 h
	Expansión de Le Chatelier		1 mm	< 10 mm

TABLA 6 (TABLE 6)

CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS			
		Resultados (N/mm <sup>2</sup> )	Especificación RC-93
<b>Resistencia a compresión (UNE 80.101)</b>	a 2 días	26,2	-
	a 7 días	39	mín: 20
	a 28 días	49,9	mín: 35      máx: 55

La composición del clínker utilizado en la fabricación del cemento II-C-35, según los datos facilitados por el fabricante, es:

SiO <sub>2</sub> .....	21,3%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	6,1%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2,5%
CaO.....	65,4%
MgO.....	2,0%
SO <sub>3</sub> .....	0,81%
K <sub>2</sub> O.....	0,92%
Na <sub>2</sub> O.....	0,21%
Cl <sup>-</sup> .....	0,022%
CaO libre.....	0,9%
Pérdida por calcinación.....	0,2%

La composición potencial es:

SC <sub>3</sub> .....	57,4%
SC <sub>2</sub> .....	17,8%
AC <sub>3</sub> .....	12,0%
FAC <sub>4</sub> .....	7,6%

#### - Dosificación del Hormigón:

Una vez realizado el estudio de los diferentes componentes del hormigón, y observado que todos cumplían las especificaciones de las normas correspondientes para su utilización en la fabricación de éste, se procedió a su dosificación por metro cúbico. Para ello se establecieron las siguientes premisas:

- Condiciones de obra muy buenas
- fck=175 kg/cm<sup>2</sup>
- Consistencia plástica
- Aridos rodados
- Tamaño máximo de árido, 40 mm

La distribución de los áridos se realizó en función de la granulometría de las distintas fracciones. La dosificación se hizo en peso.

Las cantidades por metro cúbico que resultaron para cada componente son las siguientes:

Cemento.....	287 kg
Agua.....	170 kg
Grava (40-20 mm).....	673 kg
Gravilla (20-5 mm).....	576 kg

The composition of the clinker utilized in the fabrication of II-C-35 cement, according to the data provided by the maker is:

SiO <sub>2</sub> .....	21.3%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	6.1%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2.5%
CaO.....	65.4%
MgO.....	2.0%
SO <sub>3</sub> .....	0.81%
K <sub>2</sub> O.....	0.92%
Na <sub>2</sub> O.....	0.21%
Cl <sup>-</sup> .....	0.022%
CaO free.....	0.9%
Calcination loss.....	0.2%

The potential composition is:

SC <sub>3</sub> .....	57.4%
SC <sub>2</sub> .....	17.8%
AC <sub>3</sub> .....	12.0%
FAC <sub>4</sub> .....	7.6%

#### - Concrete dosage:

Once, the study of the several components of concrete is done, and noticed that they all observe the specifications of the corresponding norms to be used in concrete making, it has been the dosage per cubic metre the next step. The following premises were established:

- Good conditions of works,
- fck = 175 kg/cm<sup>2</sup>,
- Plastic consistency,
- Pebble,
- Maximum size of aggregate 40 mm.

The dosage was done by weight. The composition of the aggregates was obtained by following the resultant proportions for each aggregate.

The amounts per cubic meter obtained for each component are the following:

Cement.....	287 kg
Water.....	170 kg
Gravel (40-20 mm).....	673 kg
Granules (20-5 mm).....	576 kg

Arena (5-0,08 mm)..... 685 kg  
 Aire ocluido..... 5 %

Con esta dosificación se realizaron trece amasadas distintas en las que la única variable era la cantidad de NaCl añadido en el agua de amasado. La concentración de iones cloruros resultante en cada amasada es la que figura en la tabla 7.

Sand (5-0.08 mm)..... 685 kg  
 Occluded Air..... 5%

*With this dosage, thirteen different mixes were done and the only variable was the amount of NaCl added in the mixing water. The concentration of chloride ions resultant in each mix is in Table 7.*

TABLA 7 (TABLE 7)

AMASADA	Cl <sup>-</sup> , % en peso
A (1)	0,015
B (2)	0,02
C (3)	0,03
D (4)	0,04
E (5)	0,05
F (6)	0,06
G (7)	0,07
H (8)	0,08
I (9)	0,09
J (10)	0,10
k (11)	0,20
L (12)	0,30
M (13)	0,40

Se ha fabricado una serie de 13 probetas prismáticas de dimensiones (15x15x4) cm, con diferentes amasadas de hormigón. Cada una de las probetas se dividió en pequeños prismas de dimensiones (5x5x4) cm, con objeto de someterlos al ataque de varias disoluciones con diferentes concentraciones de NaCl cuya equivalencia en cloruros es la siguiente:

NaCl (g/l): 1,6 8,2 16,5 24,7 33,0  
 Cloruros (g/l): 1 5 10 15 20

También se estudió la evolución de las probetas en agua destilada.

En conjunto se prepararon 78 recipientes herméticos, en cada uno de los cuales se introdujeron dos litros de la disolución con cada una de las concentraciones indicadas y un fragmento prismático de hormigón, con el fin de estudiar la acción de cada disolución salina sobre cada una de las probetas de las distintas amasadas.

*A series of thirteen prismatic samples with the dimensions of (15x15x4) cm and different mixes of concrete, have been made. Each sample was divided in small prisms with the dimensions of (5x5x4) cm, in order to subject them to the attack of several dissolutions of different concentration in sodium chloride whose equivalence in chloride ions is the following:*

*NaCl g/l: 1.6 8.2 16.5 24.7 33.0  
 Chloride ions g/l: 1 5 10 15 20*

*Also the evolution of samples in distilled water was studied.*

*On the whole, 78 hermetic receivers were prepared, in each of them two litres of the dissolution with each of the determined concentrations and a prismatic fragment of concrete, were inserted, in order to study the action of each saline dissolution on each of the samples of the different mixes.*

Las concentraciones de iones cloruro y calcio se han determinado cuantitativamente empleando métodos volumétricos, midiéndose a intervalos regulares de tiempo, desde el inicio de la experiencia (tiempo cero) hasta su finalización una vez que transcurrieron 15 meses.

### III. RESULTADOS

Con objeto de estudiar la evolución en el tiempo del deterioro provocado por las distintas disoluciones, sobre los fragmentos de hormigón, se tomaron alícuotas mensuales de cada uno de los recipientes y se realizaron análisis cuantitativos de los iones cloruro y calcio, así como medidas de la dureza de la disolución. En el periodo de un año se ha realizado un conjunto de, aproximadamente, 3.000 análisis.

Sobre el total de datos recogidos, se ha observado que las probetas presentan unos comportamientos que pueden agruparse en dos tipos claramente diferenciados:

- a) probetas tipo I, que engloba a todas aquellas probetas preparadas con una adición de cloruros en el agua de amasado menor al 0,10% en peso.
- b) probetas tipo II, que engloba a aquellas en las que la adición de cloruros oscila entre 0,10 y 0,40% en peso.

A continuación se exponen los resultados obtenidos tras la realización de los ensayos descritos anteriormente, comparando el comportamiento de ambos tipos de probetas.

Se estima la influencia de la concentración de cloruros en disolución y la de la concentración de cloruros en el agua de amasado.

Para la realización de las gráficas se midieron los incrementos de concentración en los siguientes intervalos de tiempo: 0; 1; 2; 4; 6; 8; 11,5 y 15 meses.

#### III. 1. Influencia de la concentración de cloruros en disolución

En las figuras 1 y 2 se representa la evolución de la concentración de iones calcio ( $\times 10^{-2}$ g/l) en las distintas disoluciones de NaCl en las que se sumergieron las probetas frente al tiempo (en meses).

En las figuras 3 y 4, igualmente, se representa la evolución de la concentración de cloruros ( $\times 10^{-2}$ g/l) en las distintas disoluciones frente al tiempo (en meses).

Las figuras 1 y 3 corresponden a las probetas tipo I, y las figuras 2 y 4 a las de tipo II.

En la figura 1, se observa la evolución de la concentración de iones calcio en disolución para probetas tipo I. En todas las disoluciones existe una cinética similar, de forma que en el primer mes se produce un gran aumento de concentración de estos

The concentrations of chloride and calcium ions have been determined in a quantitative way using volumetric methods, being measured at regular intervals of time, from the beginning of the experiment (time zero) till the end, 15 months later.

### III. RESULTS

In order to study the evolution of the deterioration caused by different dissolutions on fragments of concrete, monthly aliquots of each receiver were taken and quantitative analyses of sodium and chlorine ions were done, as well as measures of the hardness of the dissolution. In one year, a whole of 3.000 analyses, approximately, has been accomplished.

With all the information collected, it has been observed that samples have different behaviours and can be separated in two clearly different groups.

a) samples type I: samples with an addition of chloride ions in the mixing water, weight less than 0.10%

b) samples type II: their addition of chloride ions weighs between 0.10 and 0.40%

The results of the tests indicated above, comparing the behaviour of both kinds of samples, are found below.

Also the concentration of chloride ions in dissolution is considered, as well as the influence of the concentration of chloride ions in the mixing water.

The rise in concentration was measured at the following intervals of time: 0; 1; 2; 4; 6; 8; 11,5; and 15 months, in order to draw the graphs.

#### III. 1. Influence of the concentration of chloride ions in dissolution

Figures 1 and 2 represent the evolution of the concentration of calcium ions ( $\times 10^{-2}$  g/l) in different dissolutions of NaCl in which samples were submerged, compared with time (in months).

In figures 3 and 4, the evolution of the concentration of chloride ions ( $\times 10^{-2}$  g/l) in different dissolutions is also represented, timed (in months).

Figures 1 and 3 correspond to samples type I and figures 2 and 4 correspond to samples type II.

In figure 1, the evolution of the concentration of calcium ions in dissolution for samples type I, is observed. In all dissolutions there is a similar kinetics, so during the first month a high increase of these ions concentration takes place. Oscillating between the 50

iones, que oscila entre el 50 y 60% de la concentración máxima en disolución. La tendencia sigue siendo la misma en el 2º mes, en el que se alcanzan ya valores de concentración cercanos al máximo, que oscilan entre el 80 y 90% del mismo.

A partir de este momento el proceso se suaviza, produciéndose pequeños aumentos hasta llegar al máximo que se alcanza entre el 6º y 8º mes. Se puede considerar, entonces, que el proceso se encuentra en una fase de equilibrio en el que las concentraciones fluctúan entre el 90% y la concentración máxima. Cabe indicar que hacia el final del período de ensayo hay un ligero descenso en la concentración de iones calcio.

Respecto a la figura 2, se observa un comportamiento muy similar al de las probetas tipo I. Hay que indicar, sin embargo, que en las probetas tipo II el máximo de concentración de iones calcio en disolución se alcanza de manera más gradual, observándose entre el 1º y 4º mes un salto de concentración aproximadamente del 50 al 90% del máximo.

En general, los valores de concentración de iones calcio en disolución son mayores en las disoluciones más concentradas en cloruros.

and 60% of the maximum concentration in dissolution. The tendency is still the same during the second month, where the concentration values reach almost the maximum, oscillating between 80 and 90% of it.

From this moment on, the process becomes slower, increasing slowly until reaching the maximum during the 6<sup>th</sup> or 8<sup>th</sup> month. So, it can be considered that the process is in a phase of balance in which concentrations fluctuate between 90% and the maximum concentration. It must be observed that at the end of the test period, there is a light decrease in calcium ion concentration.

In relation to figure 2, a similar behaviour that in samples type I is observed. However, it must be pointed that in samples type II the maximum concentration of calcium ions in dissolution is reached in a gradual way, suffering between the 1<sup>st</sup> and 4<sup>th</sup> month an increase of concentration from 50 to 90% of the maximum, approximately.

In general, concentration values of calcium ions in dissolution are higher in dissolutions more concentrated in chloride ions.

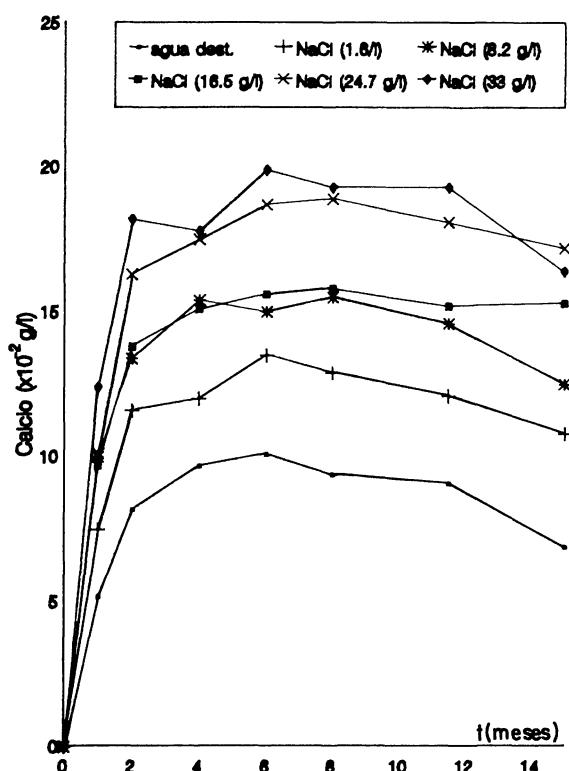


Fig.1.- Probetas tipo I. Evolución de la Concentración Iones Calcio.

*Fig.1.- Type I specimens. Evolution of the Calcium Ions Concentration.*

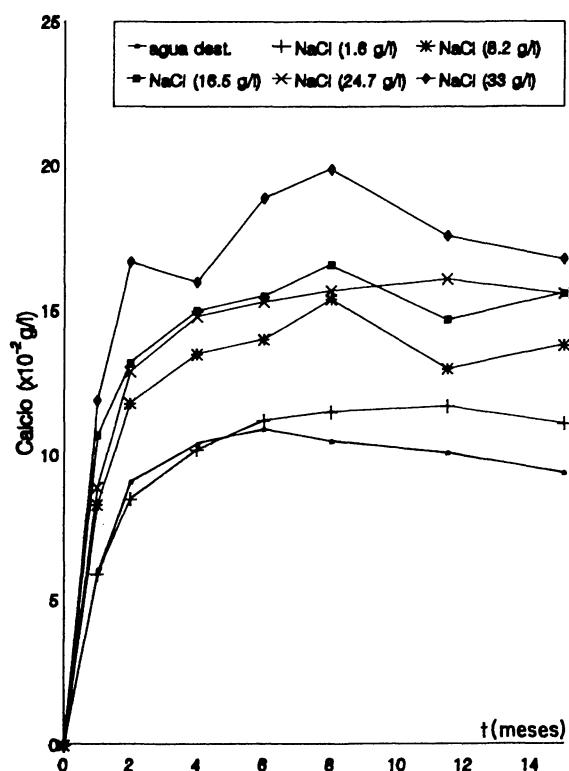


Fig.2.- Probetas tipo II. Evolución de la Concentración Iones Calcio.

*Fig.2.- Type II specimens. Evolution of the Calcium Ions Concentration.*

En la figura 3, se puede observar la evolución de la concentración de cloruros en probetas tipo I, en las distintas disoluciones de NaCl, diferenciándose dos tipos de cinética en función de la concentración de cloruros en disolución. Si se toma como curva de referencia la correspondiente al agua destilada, se observa que cuando la concentración de cloruros es menor o igual a 1 g/l, la cinética del proceso es similar a la de la curva patrón, existiendo un primer tramo en el que el incremento de la concentración de cloruros en la disolución es bajo, alcanzándose un 11% del máximo en los dos primeros meses de ensayo, seguido de un aumento considerable hacia el 4º mes (82%), para llegar a un valor máximo de concentración en el 6º. Después se observa un período que se puede considerar de equilibrio, en el que los valores de la concentración de cloruros en disolución descienden ligeramente, apareciendo suaves fluctuaciones con el tiempo.

Ahora bien, cuando la concentración de iones cloruro en disolución es mayor o igual a 5 g/l, el proceso es diferente. En estos casos hay un primer período en el que la probeta toma iones cloruros del medio, con lo cual la concentración de éstos en disolución desciende; posteriormente hay un 2º período de cesión de iones cloruros hacia la disolución con importantes fluctuaciones en los valores obtenidos. Para las probetas sumergidas en menores concentraciones, dentro de este rango (5 y 10 g/l), la cesión de cloruros llega a alcanzar incrementos positivos, lo que indica que la probeta cede iones cloruro procedentes del agua de amasado; mientras que en las disoluciones más concentradas (15 y 20 g/l) no se llegan a ceder estos cloruros, por lo cual todos los incrementos se mantienen negativos, oscilando entre -5,32 y -0,41( $\times 10^{-2}$  g/l) para disoluciones de cloruros de 15 g/l y entre -10,5 y -1,21( $\times 10^{-2}$  g/l) para disoluciones de cloruros de 20 g/l.

En la figura 4, se observa la evolución de la concentración de cloruros en probetas tipo II, en las distintas disoluciones de NaCl. En este caso también se diferencian dos tipos de cinética en función de la concentración de cloruros en disolución. Tomando como curva de referencia o patrón la del agua destilada, se puede considerar que siguen un comportamiento similar las probetas sumergidas en disolución de cloruros de 5 g/l, con unos primeros valores en los que la concentración de cloruros en disolución aumenta hasta alcanzar un valor máximo del 6º al 8º mes, a partir del cual tiende a descender ligeramente.

Cuando la concentración de cloruros aumenta a 15 y 20 g/l, hay un período en el que la probeta toma cloruros del medio, con lo cual la concentración de cloruros en disolución desciende. Después hay un segundo período de cesión de cloruros hacia la disolución, llegando a alcanzarse valores de incrementos positivos, lo que indica que se ceden incluso iones procedentes del agua de amasado.

En todos los casos, la tendencia hacia el final es de ligero descenso en las concentraciones de cloruros en disolución, sea cual sea la concentración de la disolución.

*In figure 3, the evolution of the concentration of chloride ions in samples type I in different dissolutions of NaCl, can be observed being distinguished two types of kinetics depending on the concentration of chloride in dissolution. If it is taken as curve of reference the corresponding to distilled water, it is observed that, when the concentration of chloride ions is below or equal to 1 g/l, the kinetics of the process is similar to the standard curve; There is a first period in which the increase of concentration of chloride ions in dissolution is low, reaching an 11% of the maximum during the first and the second month of test, followed by a considerable increase during the 4<sup>th</sup> month (82%), to reach a maximum value of concentration during the 6<sup>th</sup> month. Later on, a period of balance is observed, in which concentration values of chloride ions in dissolution lightly decrease, appearing small fluctuations as time goes by.*

*But, when the concentration of chloride ions in dissolution increases up to 5 g/l, the process is different. In this cases there is a first period in which the sample takes chloride ions from the environment, so the concentration of this ion in dissolution decreases. Later, there is a second period of cession of chloride ions to the dissolution with important fluctuations in the obtained values. For samples submerged in lower concentrations in this rank (5 and 10 g/l), the assignment of chloride ions can reach positive increases, which means that the sample gives chloride ions from the mixing water; but in dissolutions more concentrated (15 and 20 g/l) these chloride ions are not transferred and that is why all the increases remain negative, oscillating between -5,32 and -0,41 ( $\times 10^{-2}$  g/l) for chloride dissolutions of 15 g/l and between 10,5 and -1,21 ( $\times 10^{-2}$  g/l) for chloride dissolutions of 20 g/l.*

*In figure 4, the evolution of chloride ions concentration in samples type II in different dissolutions of NaCl, is observed. Also in this case two types of kinetics depending on the concentration of chloride ions in dissolution can be distinguished. Taking as standard curve the one from the distilled water, it can be considered that samples submerged in dissolution of chloride ions till 5 g/l, follow a similar behaviour, with first values in which the concentration of chloride ions in dissolution increases, and reaches a maximum value during the 6<sup>th</sup> and 8<sup>th</sup> month, from then on it would tend to decrease lightly.*

*When the concentration of chloride ions increases up to 15 and 20 g/l, there is a period in which the sample takes chlorides from the environment, so the concentration of this ion in dissolution decreases. Then there is a second period of cession of chloride ions towards the dissolution, reaching positive increases values, this means that even ions from the mixing water are transferred.*

*In all the cases, the tendency at the end is a light decrease in concentrations of chloride ion in dissolution, whatever it is the concentration of the dissolution.*

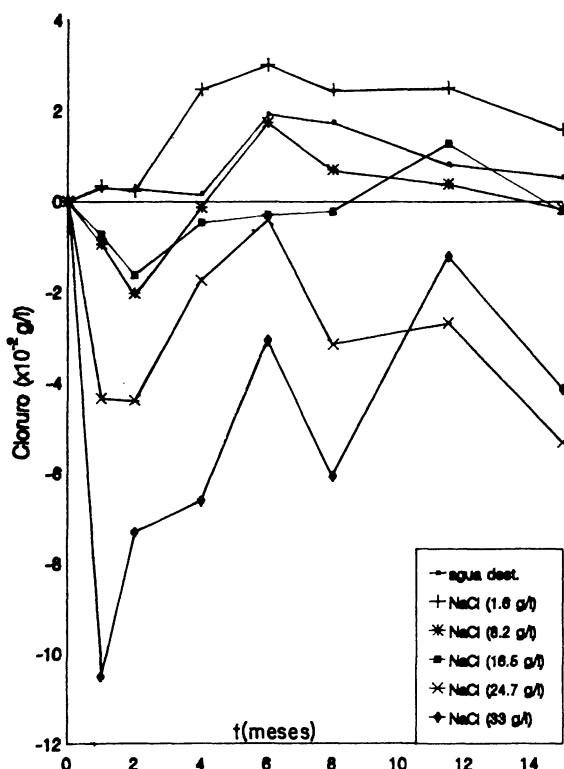


Fig.3.- Probetas tipo I. Evolución de la Concentración Iones Cloruro.

*Fig.3.- Type I specimens. Evolution of the Chloride Ions Concentration.*

### III. 2. Influencia de la concentración de cloruros en el agua de amasado

En la figura 5 se representa la evolución de la concentración de iones calcio ( $\times 10^{-2}$ g/l) en agua destilada, en disolución de NaCl de concentración 16.5g/l y en disolución de NaCl de concentración 33g/l frente al tiempo (en meses) tanto para probetas tipo I como tipo II.

De esta gráfica, se han obtenido como datos más significativos, los valores de concentración a los 2, 8 y 15 meses. Estos valores aparecen en la tabla 8.

En la figura 5, se observa el comportamiento de las probetas en función de la concentración de cloruros en el agua de amasado, respecto al proceso de aporte de iones calcio a la disolución. Como se puede apreciar, las únicas diferencias que se observan, si bien son pequeñas, son debidas a la diferente concentración de cloruros en disolución, que provoca un incremento del aporte de iones calcio a la disolución por parte de las probetas, pero este aporte no se ve influenciado por la concentración de cloruros procedentes del agua de amasado. Por lo cual, se puede observar que, tanto en agua destilada (patrón), como en las distintas disoluciones ensayadas, las curvas pertenecientes a las probetas tipo I y II se asemejan, no existiendo diferencias significativas en los valores de las concentraciones obtenidas (tabla 8).

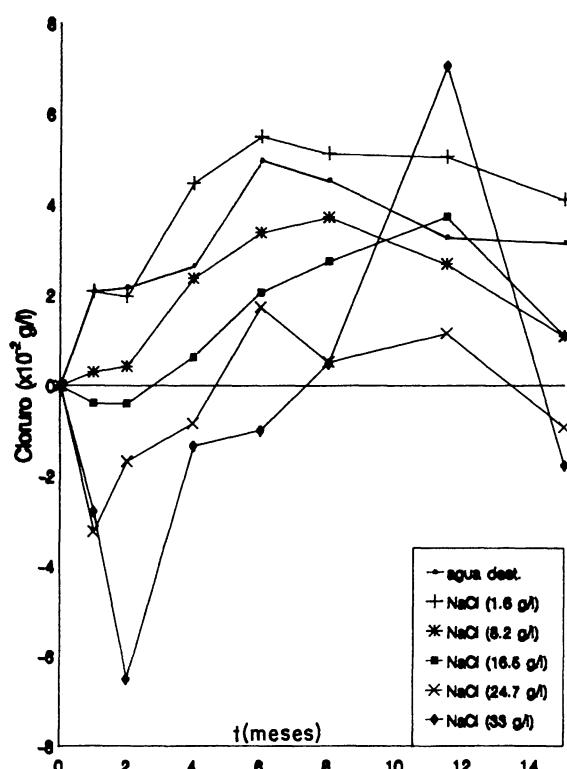


Fig.4.- Probetas tipo II. Evolución de la Concentración Iones Cloruro.

*Fig.4.- Type II specimens. Evolution of the Chloride Ions Concentration.*

### III. 2. Influence of the concentration of chloride ions in mixing water

In figure 5 the evolution of concentration of calcium ions ( $\times 10^{-2}$  g/l) in distilled water, in dissolution of NaCl concentration 16.5 g/l and in dissolution of NaCl concentration 33 g/l, is represented compared with time (in months) for samples type I and type II.

From this graph it has been obtained as significant data, the concentration values after 2, 8 and 15 months. These values appear in Table 8.

In figure 5, the behaviour of samples depending on the concentration of the chloride ion added in mixing water is observed, in relation to the contribution process of calcium ions to the dissolution. As it can be noticed, the small differences observed are due to the different concentration of chloride ions in dissolution, that promotes an increase of the contribution of calcium ions to the dissolution by samples. But this contribution is not influenced by the concentration of chloride ions from the mixing water. Therefore, it can be observed that in distilled water (standard) as well as in the different dissolutions tested, curves belonging to samples type I and II are alike, without significant differences in values of the concentrations obtained, (Table 8).

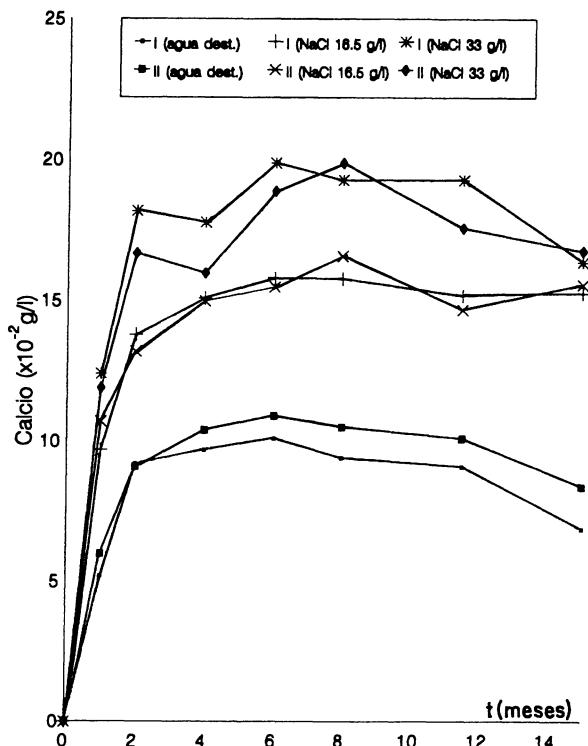


Fig.5.- Probetas tipo I y II. Evolución de la Concentración Iones Calcio.

*Fig.5.- Type I and II. Evolution of the Calcium Ions Concentration.*

TABLA 8 (TABLE 8)

Concentración de iones calcio ( $\times 10^{-2}$ g/l)						
	agua destilada		NaCl (16.5g/l)		NaCl (33g/l)	
	I	II	I	II	I	II
2 meses	8,2	9,1	13,8	13,2	18,2	16,7
8 meses	9,4	10,5	15,8	16,6	19,3	19,9
15 meses	6,9	9,4	15,3	15,6	16,4	16,8

En las figuras 6 a 10 se representan, comparativamente, los valores de concentración de cloruros ( $\times 10^{-2}$  g/l) en disolución para probetas tipo I y II sumergidas en disoluciones de NaCl de 1.6, 8.2, 16.5; 24.7 y 33 g/l frente al tiempo (en meses). En todas las gráficas se toman como curvas patrones las correspondientes a la evolución de la concentración de estos iones en agua destilada.

El objeto de estas gráficas es observar el efecto de la concentración de cloruros en el agua de amasado sobre el comportamiento de las probetas en cada disolución, comparativamente con su comportamiento en agua destilada.

*In figures 6 and 10, the concentration values of chloride ions ( $\times 10^{-2}$  g/l) in dissolution for samples I and II submerged in dissolutions of NaCl concentrations of 1.6; 8.2; 16.5; 24.7 and 33 g/l, are represented in a comparative way, and timed (in months). In all the graphs the standard curves taken are the ones corresponding to the evolution of the concentration of these ions in distilled water.*

*The purpose of these graphs is to observe the effect of the concentration of chloride ions in mixing water, on the behaviour of samples in each dissolution, compared with the behaviour in distilled water.*

Por tanto, antes de comentar los resultados obtenidos en cada gráfica, se va a estudiar el comportamiento de las probetas en agua destilada. Cabe indicar, que si bien la evolución de la concentración de cloruros en disolución para ambos tipos de probetas es paralelo, alcanzándose el máximo de la concentración en el 6º mes, hay una diferencia importante en cuanto al aporte de cloruros a la disolución. Así, en las probetas tipo I la concentración máxima que se alcanza es de  $1.94 \times 10^{-2}$  g/l y en las probetas tipo II el valor sube hasta  $5 \times 10^{-2}$  g/l, existiendo, cuando el proceso entra en fase de equilibrio, una diferencia media entre la concentración de cloruros en disolución, para cada tipo de probetas, de  $2.7 \times 10^{-2}$  g/l.

En la figura 6, el proceso es similar al ya comentado en agua destilada; el máximo también se alcanza en el 6º mes, siendo los valores de concentración de cloruros en este punto de 3,01 y  $5,51 \times 10^{-2}$  g/l para probetas tipo I y II respectivamente, y la diferencia media entre los valores obtenidos, para cada tipo de probetas, de  $2.5 \times 10^{-2}$  g/l.

En la figura 7, el comportamiento de las probetas difiere del observado en agua destilada, aunque para las probetas tipo II las diferencias son pequeñas. Respecto a la influencia de la concentración de cloruros en el agua de amasado sobre el aporte de dichos iones a la disolución, puede decirse que existe un mayor aporte de cloruros en las probetas tipo II, cuya diferencia media frente a los valores alcanzados para la probeta tipo I es de  $1.9 \times 10^{-2}$  g/l.

En la figura 8, hay claras diferencias en el comportamiento de ambos tipos de probetas en agua destilada. Con referencia a la influencia de la concentración de cloruros en el agua de amasado, se observa que hay un mayor aporte de cloruros a la disolución por parte de las probetas tipo II, es decir, por parte de las probetas con mayor concentración de cloruros en el agua de amasado, como se observa en todas las gráficas ya estudiadas. Las diferencias de concentración entre ambos tipos de probetas fluctúan a lo largo de todo el proceso, oscilando entre 0,3; 3 y  $1.3 \times 10^{-2}$  g/l a los 1, 8 y 15 meses respectivamente.

En la figura 9, las diferencias con respecto al comportamiento en agua destilada son importantes, ya que como se ha visto anteriormente la cinética del proceso difería, en relación al patrón, en mayor medida cuanto mayor era la concentración de cloruros en la disolución. Sin embargo, el comportamiento observado como consecuencia de dichos iones en el agua de amasado es similar en todas las gráficas, siendo la concentración de cloruros en la disolución siempre mayor en las probetas tipo II, con diferencias de concentración que varían entre 1,1; 2,2 y  $4,4 \times 10^{-2}$  g/l a los 1, 8 y 15 meses respectivamente.

En la figura 10, se observa un comportamiento similar al comentado en la figura 9, aunque se presentan aun mayores fluctuaciones en los valores de concentración de cloruros en disolución, obtenidos para ambos tipos de probetas. Como se aprecia en las diferencias obtenidas a los 1, 8 y 15 meses, que oscilan entre 7,7; 6,6 y  $2,4 \times 10^{-2}$  g/l respectivamente. Al igual que en los casos anteriores la concentración de cloruros en el medio es mayor en las probetas tipo II.

*Therefore, before discussing about the results obtained in each graph, we are going to study the behaviour of samples in distilled water. It has to be observed that even if the evolution of the concentration of chloride ions in dissolution, for both types of samples, is parallel, reaching the maximum of the concentration during the 6<sup>th</sup> month, there is an important difference related to the contribution of chloride ions to the dissolution. So, in samples type I the maximum concentration reached is  $1.94 \times 10^{-2}$  g/l, and in samples type II the value rises up to  $5 \times 10^{-2}$  g/l, existing when the process begins its phase of balance, a mean difference in the concentration of chloride ions in dissolution for each kind of samples of  $2.7 \times 10^{-2}$  g/l.*

*In figure 6, the process is similar to the process in distilled water. The maximum is also reached during the 6<sup>th</sup> month, being the concentration values of chloride ions at this point: 3.01 and  $5.51 \times 10^{-2}$  g/l for samples type I and II respectively. And the mean difference between the values obtained for each kind of samples is  $2.5 \times 10^{-2}$  g/l.*

*In figure 7, the behaviour of samples differs from the one observed in distilled water, although for samples type II these differences are very small. Related to the influence that the concentration of chloride ions in mixing water, has on the contribution of these chloride ions to the dissolution, we should say that there is a higher contribution of chloride ions in samples type II, whose mean difference compared with the values reached for sample type I is:  $1.9 \times 10^{-2}$  g/l.*

*In figure 8, there are clear differences in the behaviour of both kinds of samples in distilled water. Concerning to the influence of the concentration of chloride ions in the mixing water, we can observe that there is a higher contribution of chloride ions to the dissolution by samples type II, in other words, by samples with a high concentration of chloride ions in the mixing water, as it is observed in all the graphs studied. Differences in concentration in both types of samples fluctuate along the process between 0.3; 3 and  $1.3 \times 10^{-2}$  g/l at 1.8 and 15 months respectively.*

*In figure 9, differences concerning to the behaviour in distilled water are important because as we have seen above, the kinetics of the process differed in relation to the standard, as the concentration of chloride ions in the dissolution increased. But, the behaviour observed as a consequence of the presence of those ions in the mixing water, is similar in all the graphs, being the concentration of chloride ions in the dissolution always higher in samples type II, with differences of concentration that oscillate between 1.1; 2.2 and  $4.4 \times 10^{-2}$  g/l during the 1<sup>st</sup>, 8<sup>th</sup> and 15<sup>th</sup> month respectively.*

*In figure 10, the behaviour observed is similar to the one in figure 9, although there are even higher fluctuations in the concentration values of chloride ions in dissolution, obtained for both samples. As it is observed in the differences obtained at the 1<sup>st</sup>, 8<sup>th</sup> and 15<sup>th</sup> month, which oscillate between 7.7, 6.6 and  $2.4 \times 10^{-2}$  g/l respectively. As it happened on the other cases, the concentration of chloride ions is higher in samples type II.*

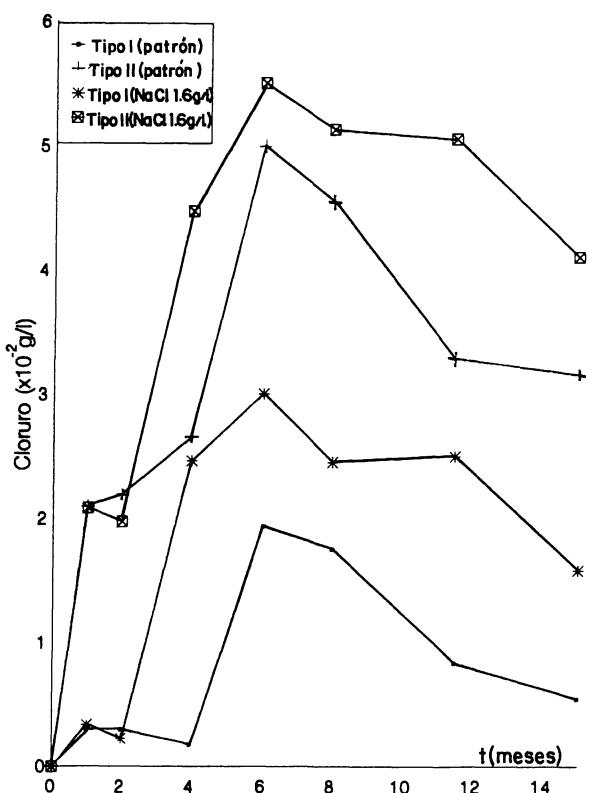


Fig.6.- Evolución de la Concentración de Iones Cloruro.  
Disolución de NaCl (1,6 g/l).

Fig.6.- Evolution of the Chloride Ions Concentration. NaCl  
solution (1.6 g/l).

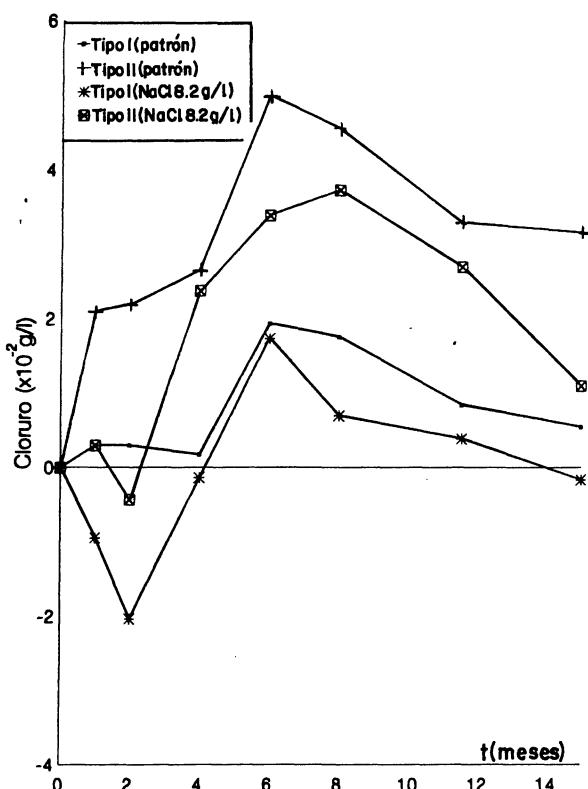


Fig.7.- Evolución de la Concentración de Iones Cloruro.  
Disolución de NaCl (8,2 g/l).

Fig.7.- Evolution of the Chloride Ions Concentration. NaCl  
solution (8.2 g/l).

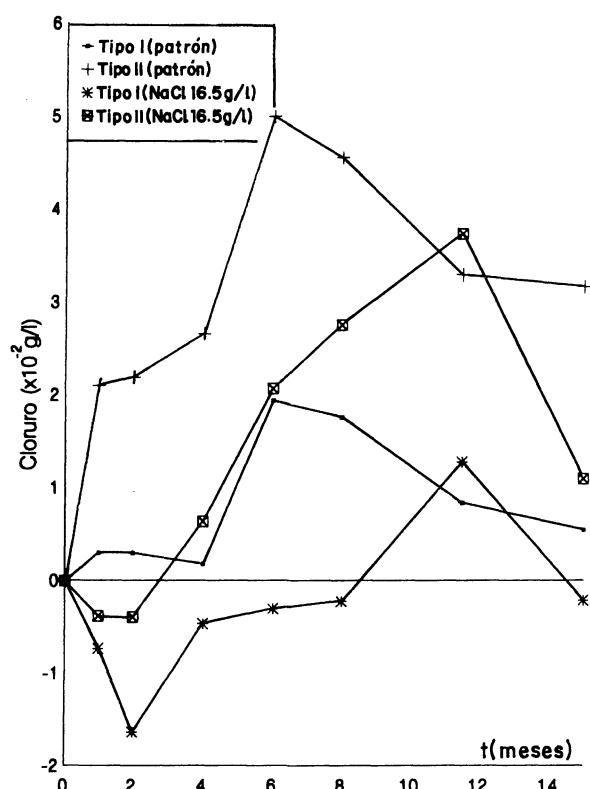


Fig.8.- Evolución de la Concentración de Iones Cloruro.  
Disolución de NaCl (16,5 g/l).

Fig.8.- Evolution of the Chloride Ions Concentration. NaCl  
solution (16.5 g/l).

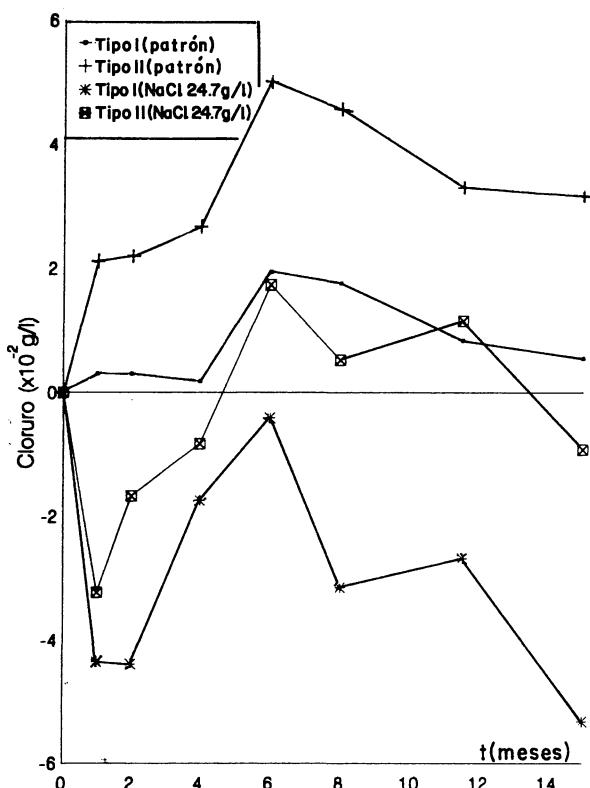


Fig.9.- Evolución de la Concentración de Iones Cloruro.  
Disolución de NaCl (24,7 g/l).

Fig.9.- Evolution of the Chloride Ions Concentration. NaCl solution (24.7 g/l).

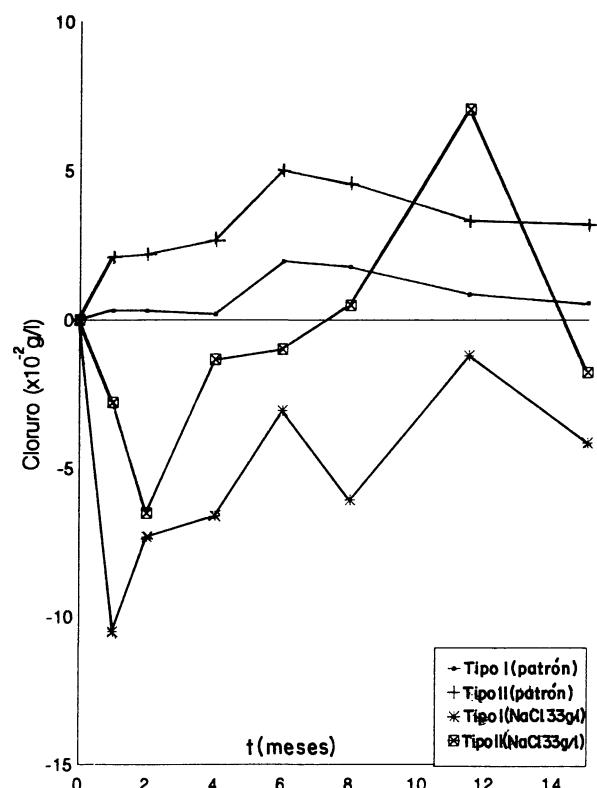


Fig.10.- Evolución de la Concentración de Iones Cloruro.  
Disolución de NaCl (33 g/l).

Evolution of the Chloride Ions Concentration. NaCl solution (33 g/l).

#### IV. CONCLUSIONES

Tras la realización de los ensayos, y a la vista de los resultados obtenidos, puede concluirse:

-La migración de iones calcio procedentes de las probetas de hormigón hacia las disoluciones ensayadas se ve escasamente afectada por el contenido en cloruros en el agua de amasado.

-El proceso de migración de iones calcio presenta una cinética claramente definida, independientemente de la concentración de iones cloruros que haya en la disolución.

-Se observa un aumento de la concentración de iones calcio en aquellas disoluciones con mayor contenido en cloruros. Puede deducirse, por tanto, que las soluciones con mayor concentración salina provocan un incremento en la fuga de calcio de la pasta de cemento.

-El proceso para los iones cloruros es muy diferente, encontrándose claras influencias de la concentración de cloruros, tanto en el agua de amasado como en las distintas disoluciones estudiadas.

-El contenido de cloruros en el agua de amasado repercute directamente en la concentración de estos iones que se va obteniendo en disolución, de tal forma

#### IV. CONCLUSIONS

In accordance with the results obtained from the tests, the conclusions are:

-The content of chloride ions in the mixing water, scarcely affects the migration of calcium ions from the samples of concrete.

-The migration process of calcium ions has a well-defined kinetics independently of the concentration of chloride ions that could be in the dissolution.

-An increase of the concentration of calcium ions is observed in those dissolutions with a higher content in chloride ions. So, we can deduce that the solutions with higher concentration of salt increase the calcium escape from cement.

-The process for chloride ions is very different. There are clear influences of chloride concentrations in mixing water as well as in several dissolutions studied.

-The content of chloride ions in mixing water has direct repercussions in the concentration of these ions in dissolution. So, the higher the amount of chloride ions

que el intercambio iónico entre la probeta y la disolución se favorece cuanto mayor es la cantidad de cloruros añadida en el agua de amasado.

-El flujo de iones también se ve favorecido por el aumento de la concentración de cloruros en disolución, modificándose no sólo los valores obtenidos sino también la cinética del proceso.

-Las fluctuaciones más importantes aparecen en aquéllas disoluciones más agresivas, esto es, en aquellas con mayor contenido en cloruros. Puede concluirse, por tanto, que las soluciones con mayor contenido de cloruros favorecen los procesos de difusión iónica de los hormigones sumergidos en las mismas, lo que implica un incremento importante de los procesos electroquímicos que inducen la corrosión de las armaduras.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la empresa VORSEVI S.A., sin cuya colaboración no habría sido posible la realización de este trabajo, así como al Ministerio de Educación y Ciencia por la ayuda concedida para el Intercambio de Personal Investigador entre Industrias y Centros Públicos de Investigación a las autoras López Villarino y Rodríguez García.

Al profesor D. Demetrio Gaspar Tébar por sus observaciones y sugerencias de gran valor para este trabajo.

*added in mixing water is, the more the ionic exchange between the sample and the dissolution is favoured.*

*-The flux of ions is also favoured by the increase of the concentration of chloride ions in dissolution, modifying not only the values obtained but also the kinetics of the process.*

*-The most important fluctuations appear in the most aggressive dissolutions, in other words, in dissolutions with a higher content in chloride ions. So, we can affirm that the solutions with a higher content of chloride ions favour the ionic diffusion process of the concretes submerged in those solutions. This implies an important increase of the electrochemical process that leads to the steel reinforcement corrosion.*

## ACKNOWLEDGEMENT

*The authors would like to express their gratitude to the company VORSEVI, S.A. without which we could not have carried out this study, and also to the Spanish Ministry of Education and Science for their statal Aid included in their Exchange Programme for Research to the authors López Villarino and Rodríguez García.*

*To the Professor Dr. Demetrio Gaspar Tébar for his Observations and advices of great value in this study.*

## BIBLIOGRAFÍA

- 1) JÍMENEZ MONTOYA, P. y otros. Hormigón armado. Vol.I, ed. Gustavo Gili, 12<sup>a</sup> edición, Barcelona, 1987.
- 2) VALVERDE ESPINOSA,I. Caracterización de áridos para hormigón en la depresión de Granada. Tesis doctoral. Universidad de Granada, Granada, 1992.
- 3) COMISIÓN PERMANENTE DEL HORMIGÓN. Instrucción para el proyecto y la ejecución de obras de hormigón en masa o armado EH-91. Real Decreto 1039/1991 de 28 de junio, 1991.
- 4) AENOR UNE 7133, 7134, 7244, 83.120, 83.124, 7082, 83.131, 83.130, 83.121, 83.115, 83.116, 83.133, 83.134, 7136, 7135, 7238, 7050, 7139, 7131, 7178, 7130, 7132, 7235, 80.300, 80.215, 80.217, 80.102 y 80.101.
- 5) L'HERMITE, R. A pie de obra. Ed. Tecnos, Madrid, 1971.
- 6) COMISIÓN PERMANENTE DEL CEMENTO. Instrucción para la recepción de cementos RC-93. Real Decreto 823/1993 de 28 de mayo, 1993.
- 7) ORUS, F. Materiales de construcción. Ed. Dossat, 7<sup>a</sup> edición, 1981.
- 8) ENCICLOPEDIA DE LA QUÍMICA INDUSTRIAL. La Química de los cementos. Vol.I, ed. Urmo, 1967.
- 9) LEA, F.M. y DESCH, E.H. Química del Cemento y el Hormigón. Publicaciones E.T.S. Ing. Caminos. Madrid, 1960.
- 10) TAYLOR, H.F.W. The Chemistry of Cements. Academic Press, London an New York, 1964.
- 11) BOGUE, R.H. La Química del Cemento Portland. Editorial Dossat, S.A. Madrid, 1952.

\* \* \*