

En español

Influencia de la adición de escoria de alto horno en la penetración de los cloruros en el concreto

Juan Lizarazo Marriaga¹, Peter Claisse²

RESUMEN

Debido a que en estructuras de concreto hechas con cemento Portland la penetración del ion cloruro es la principal causa de deterioro por corrosión del refuerzo, el estudio y prevención de los mecanismos que generan corrosión en el concreto son fuentes de constante investigación. En el presente artículo se presentan los resultados de una investigación analítica y experimental sobre la influencia de la adición de la escoria de alto horno en las propiedades que gobiernan los fenómenos de transporte iónico del concreto, especialmente los del ion cloruro. Las relaciones entre los coeficientes de difusión con la resistividad eléctrica, la carga pasada y la resistencia a la compresión, fueron evaluadas para mezclas con diferentes porcentajes de remplazo de escoria. De la misma forma, mediante un modelo computacional y un ensayo de migración eléctrica se obtuvieron los coeficientes intrínsecos de difusión, la porosidad, la capacidad de fijación de cloruros y la concentración química de la solución de poros. Los resultados obtenidos mostraron que la escoria aporta importantes beneficios en la penetración del ion cloruro, obteniéndose un concreto menos vulnerable a la corrosión.

Palabras clave: concreto, difusión, migración eléctrica, cloruros.

Recibido: marzo 25 de 2010

Aceptado: julio 01 de 2011

Introducción

Durante la producción en una siderúrgica, además del hierro crudo usado como materia prima, se adicionan al alto horno coque y flujos de caliza o dolomita con el fin de combinar los compuestos de calcio y magnesio presentes en los flujos calcáreos, con los aluminatos y silicatos presentes en el hierro usado como materia prima. Como resultado de dicha combinación se obtiene un hierro con cierto grado de pureza y como residuo una escoria que, si es enfriada rápida y adecuadamente, presenta características vítreas y propiedades potencialmente cementicias.

La escoria de alto horno ofrece amplias posibilidades técnicas como cementante, permitiendo además con su uso una disminución en los consumos de cemento Portland, industria que es responsable en una buena proporción, de la producción industrial de gases tipo invernadero. Desde un punto de vista ambiental, el uso de la escoria de alto horno produce beneficios como

In English

The influence of the blast furnace slag replacement on chloride penetration in concrete

Juan Lizarazo Marriaga³, Peter Claisse⁴

ABSTRACT

Corrosion of steel reinforcement due to chloride penetration is the greatest cause of durability problems in concrete; intense international research has been carried out to understand and avoid this. This paper summarises the results of a theoretical and experimental research programme investigating the influence of blast furnace slag on chloride-related transport properties. The relationship between the apparent chloride diffusion coefficient, electrical resistivity and compressive strength was measured. Chloride, hydroxide, sodium and potassium's intrinsic diffusion coefficients were obtained by using a computational model and an electrical migration test. The initial hydroxide composition of the pore solution, porosity and chloride binding capacity were also determined from the model. The results showed that blast furnace slag improved chloride penetration resistance, resulting in concrete which was less vulnerable to corrosion.

Keywords: concrete, diffusion, chloride migration, chloride

Received: March 25th 2010

Accepted: July 1th 2011

Introduction

In addition to iron ore or iron pellets, coke and limestone or dolomite fluxes are used during the production of iron in a blast furnace so that the calcium and magnesium from the calcareous fluxes combine with the ore's aluminates and silicates. This reaction leads to good quality iron being obtained and also a non-metallic waste, known as slag. If this slag is rapidly cooled, it develops a glassy internal structure and has cementitious activity potential.

Blast furnace slag offers many technical possibilities as cementitious material and may be used to reduce Portland cement consumption. This is particularly beneficial because the cement industry accounts for a large amount of international industrial production of greenhouse gases. From an environmental standpoint, the use of blast furnace slag provides benefits including

¹ Ingeniero Civil, Especialista y Magister, Universidad Nacional de Colombia. Doctor, Coventry University, Reino Unido. Profesor asistente, Universidad Nacional de Colombia, Colombia. jmlizarazom@unal.edu.co

² Físico, University of Oxford. Doctor en Ingeniería Civil, University of Leeds. Profesor Titular, Coventry University, Reino Unido. P.Claisse@coventry.ac.uk

³ Civil Engineer, Specialist and Master, Universidad Nacional de Colombia. Doctor, Coventry University, UK. Assistant Professor, Universidad Nacional de Colombia, Colombia. jmlizarazom@unal.edu.co

⁴ Physics, University of Oxford. Doctor in Civil Engineering, University of Leeds. Lecturer, Coventry University, UK. P. Claisse @ coventry.ac.uk

En español

la disminución del uso de cemento y la utilización de un subproducto industrial; y desde un punto de vista económico, los costos del procesamiento de la escoria pueden ser en principio inferiores que los costos que se generan en la producción del cemento normal.

Siendo la penetración del ion cloruro la principal causa del deterioro por corrosión de las estructuras de concreto, este artículo reporta los resultados de una investigación analítica y experimental sobre la influencia de la adición de escoria de alto horno en las propiedades que gobiernan los fenómenos de transporte iónico del concreto. En una primera parte, para mezclas con diferentes proporciones de escoria, se determinó experimentalmente la relación existente entre los coeficientes aparentes de difusión del ion cloruro, obtenidos mediante la segunda ley de Fick, con la resistividad eléctrica, la carga pasada durante el ensayo ASTM C1202 y la resistencia a la compresión. En una segunda parte, mediante un modelo computacional y un ensayo de migración eléctrica se obtuvieron los coeficientes intrínsecos de difusión, la porosidad, la capacidad de fijación de cloruros y la concentración química de la solución de poros al inicio del ensayo de migración.

Teoría

Existen varios mecanismos de transporte que pueden generar movimiento de materia dentro de un medio poroso: la difusión hace referencia al flujo causado por una diferencia del potencial químico o de concentración, migración cuando la principal causa del flujo es una diferencia en el potencial eléctrico, y permeabilidad cuando existe una diferencia en la presión de un gas o fluido. De la misma manera, es posible obtener flujo mediante succión capilar o sortividad.

La difusión del ion cloruro es evaluada tradicionalmente mediante las leyes de Fick. La relación entre el flujo iónico J_i y su concentración c_i es conocida como la primera ley de Fick (ecuación 1) para la condición de flujo constante. D_i es el coeficiente de difusión, c_i es la concentración y x es la distancia en la dirección del movimiento. Para la condición no estacionaria, donde la concentración es función del tiempo t , el flujo es definido mediante la ecuación 2, conocida como la segunda ley de Fick.

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2)$$

Assumiendo una situación ideal en la que únicamente los iones cloruro presentan difusión dentro de un medio homogéneo y semiinfinito, influenciados por un gradiente de concentración constante, es posible obtener una solución aproximada de la segunda ley de Fick por medio de la ecuación 3; $c(x,t)$ se define como la concentración de cloruros para cualquier tiempo y posición, c_0 como la concentración inicial de cloruros dentro de la solución de poros, c_s la concentración constante en la superficie, D_a el coeficiente de difusión aparente, y $erfc$ la función de error de Gauss (Crank, 1976).

In English

recycling an industrial by-product and, from an economic standpoint, the costs of processing the slag may be lower than the cost of Portland cement production.

Chloride penetration is the greatest cause of durability problems in concrete because of steel reinforcement corrosion. This paper summarises the results of a theoretical and experimental research programme regarding the influence of blast furnace slag on ion transport properties in concrete. The relationships between the apparent chloride diffusion coefficients, electrical resistivity and compressive strengths were obtained for mixtures using different slag proportions. A computational model and an electrical migration test were used for obtaining the intrinsic diffusion coefficients for chloride, hydroxide, sodium and potassium. The initial hydroxide composition of the pore solution, the porosity, and the chloride binding capacity were also determined from the model.

Theory

Several transport mechanisms can promote ion movement within porous media; diffusion is the flux produced by a difference in chemical potential or concentration, migration is the flux caused by a difference in electric potential and permeability is a measurement of flux when there is a difference in fluid pressure. Capillary suction and sorptivity may create such pressure or concentration gradients.

The relationship between flux J_i and concentration c_i in a solution is known as Fick's first law of steady state diffusion (equation 1). D_i is the diffusion coefficient, c_i is the ion concentration and x is the distance. For non-steady state conditions, when concentrations are changing t , flux is defined by Fick's second law (equation 2).

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2)$$

Assuming an ideal situation in which only chloride ions diffuse in homogeneous semi-infinite media, influenced by a constant concentration gradient, an approximate solution of Fick's second law can be obtained by using equation 3 (Crank, 1976). In this, $c(x,t)$ is defined as chloride concentration for any time and position, c_0 is the initial concentration of chlorides in the pore solution, c_s is a constant concentration on the external surface, D_a gives the apparent diffusion coefficient and $erfc$ is the Gaussian error function.

En español

In English

$$c(x,t) - c_0 = (c_s - c_0) \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4tD_a}} \right) \right) \quad (3)$$

$$c(x,t) - c_0 = (c_s - c_0) \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4tD_a}} \right) \right) \quad (3)$$

De manera complementaria, el flujo iónico es determinado mediante la ecuación 4, conocida como de Nernst-Planck. En ésta se establece el flujo de cualquier especie iónica *i*, bajo la acción de un gradiente de concentración y un campo eléctrico.

$$J_i = D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (4)$$

En esta ecuación, *z* es la carga eléctrica de la especie *i*, *F* la constante de Faraday, *R* la constante universal de gas, *T* la temperatura absoluta y *E* el potencial eléctrico. La ecuación de Nernst-Planck es usada comúnmente en ensayos de migración eléctrica sobre muestras de concreto (NTBUILD-492, 1999). En un ensayo de migración, además del campo eléctrico externo aplicado, existe un campo eléctrico interno producido como resultado del intercambio iónico de las diferentes especies libres en la solución de poros del concreto (Lizarazo-Marriaga y Claisse, 2009a). Los iones libres de moverse dentro de la solución de poros (Cl⁻, OH⁻, Na⁺, Ca⁺ y K⁺) generan un potencial eléctrico adicional conocido como el potencial de membrana, que en compañía del principio de electroneutralidad gobiernan la migración iónica en un medio poroso.

Modelo computacional

El modelo computacional utilizado en esta investigación permite simular un ensayo de migración similar al descrito en el estándar ASTM C1202. Éste utiliza un esquema de diferencias finitas para dar solución a la ecuación de Nernst-Planck, ajustando el campo eléctrico mediante el cálculo del potencial de membrana durante toda la duración del ensayo y verificando el cumplimiento de la condición de electroneutralidad. Una descripción más detallada del modelo se encuentra en la referencia (Claisse y Beresford, 1997; Claisse et al., 2010).

El modelo físico propuesto permite determinar la corriente y el potencial de membrana a partir de las propiedades del concreto y las condiciones del ensayo; sin embargo, en realidad es la condición inversa la que se requiere; la corriente y el potencial de membrana pueden ser medidos en el laboratorio, mientras que la medición de las propiedades que dominan el transporte reviste gran complejidad. Para dar solución a este problema la metodología adoptada consistió en optimizar los resultados del modelo numérico por medio de una red neuronal artificial, de manera que las propiedades son determinadas mediante dichos valores obtenidos experimentalmente. Las propiedades optimizadas son los coeficientes intrínsecos de difusión para las especies involucradas en el ensayo (Cl⁻, OH⁻, Na⁺, y K⁺), la porosidad, la capacidad de fijación de cloruros y la concentración de iones hidroxilo de la solución de poros. El desarrollo de dicha técnica se sale del alcance del presente artículo y no será discutida; sin embargo, está plenamente documentada en las referencias Lizarazo-Marriaga y Claisse (2009b) y Lizarazo-Marriaga y Claisse (2010).

Con el objetivo de adaptar los complejos fenómenos que suce-

If there is an electric field gradient (which may be caused by concentrations of the migrating ions themselves), the ionic flux can be determined from equation 4 which is known as the Nernst-Planck equation. This describes the flow of any ion species influenced by the action of a concentration gradient and an electric field.

$$J_i = D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (4)$$

z_i is the electrical charge of species *i*, *F* is the Faraday constant, *R* is the gas constant, *T* absolute temperature and *E* electrical voltage. The Nernst-Planck equation is commonly used in electrical migration tests on concrete samples (NTBUILD-492, 1999). An internal electric field is produced in addition to the external applied electric field as a result of free species' ion exchange within the pore solution of concrete during a concrete migration test (Lizarazo-Marriage and Claisse, 2009a). Ions which are free to move (Cl⁻, OH⁻, Na⁺, Ca⁺ and K⁺) generate an additional electric potential known as membrane potential which, due to the principle of electro-neutrality, determines ion migration within a porous medium.

Computational model

The computer model used in this research simulated a concrete migration test like that described in ASTM C1202. The code uses a finite difference algorithm to solve the Nernst-Planck equation, calculating membrane potential throughout the duration of the test, and adjusting the field to achieve electro-neutrality. A more detailed description of the model has been given by Claisse and Beresford (1997) and Claisse et al., (2010).

The purpose of the computational model was to give output for the current passed and membrane potential using the properties of concrete and test conditions as input data. However, in reality, the reverse condition is required; electric current and membrane potential can be measured in the laboratory while measuring other transport properties is highly complex. To solve this problem, the methodology adopted in this research was to use the results from the numerical model to optimise an artificial neural network so that concrete properties were calculated from experimental results. The concrete properties obtained involved intrinsic diffusion for the species involved in the test (Cl⁻, OH⁻, Na⁺ and K⁺), porosity, chloride binding capacity and pore solution hydroxyl ion concentration. The development of this technique lies beyond the scope of this paper and will not be discussed; however, it has been fully documented in Lizarazo-Marriaga and Claisse (2009b) and Lizarazo-Marriaga and Claisse (2010).

The following conditions were assumed in the model in order to

den durante un ensayo de migración a la metodología numérica propuesta se asumieron las siguientes condiciones: 1) las únicas especies que se encuentran libres dentro de la solución de poros o en las celdas externas son Cl^- , OH^- , Na^+ , y K^+ ; 2) los únicos iones que interactúan o reaccionan con la matriz cementicia del concreto son los cloruros, para ellos la capacidad de fijación o adsorción se estableció por medio de una isoterma lineal; 3) la relación entre el coeficiente intrínseco de difusión D_{in-Cl} y el coeficiente de difusión aparente D_{ap-Cl} se definió mediante la ecuación 5, la cual establece la relación entre la porosidad (ϵ) y el factor de fijación de cloruros (α).

$$\frac{\alpha}{\epsilon} = \frac{D_{in-Cl}}{D_{ap-Cl}} \quad (5)$$

Experimentación

Materiales

Las mezclas de cemento Portland y escoria de alto horno fueron preparadas manteniendo constante la relación agua-cemento en valores fijos iguales a 0,4 y 0,5. De la misma forma, se utilizó para todas las mezclas una cantidad de cementante igual a 400 kg por metro cúbico de concreto y los porcentajes de adición fueron de 30 y 50% de remplazo de escoria por cemento Portland. La tabla 1 muestra el diseño de mezcla realizado y la correspondiente nomenclatura usada en esta investigación. Todos los ensayos fueron efectuados a edades superiores a 120 días de curado bajo condiciones controladas de temperatura y humedad.

Tabla 1. Diseño de las mezclas usadas

MEZCLA	AGUA/ CEMENTANTE	ESCORIA [KG/M ³]	CEMENTO [KG/M ³]
OPC 4	0,4	0	400
OPC 5	0,5	0	400
S-430	0,4	120	280
S-450	0,4	200	200
S-530	0,5	120	280
S-550	0,5	200	200

Ensayos

Corriente y potencial de membrana en el ensayo ASTM C1202: el procedimiento usado para medir la corriente eléctrica se llevó a cabo de acuerdo con las recomendaciones de dicho estándar. En éste, una muestra cilíndrica de concreto de 100 mm de diámetro y 50 mm de espesor es puesta en contacto en cada uno de sus extremos con una solución rica en cloruros y una solución alcalina, respectivamente. Mediante celdas externas que sirven de reservorios y que contienen electrodos metálicos se aplica una diferencia de potencial eléctrico de 60 V D.C durante 6 horas. Previo al ensayo la muestra es saturada completamente con una bomba de succión. Adicional al ensayo estandarizado, el potencial de membrana fue medido agregando a la muestra de concreto un puente salino en la mitad de la probeta, con la finalidad de medir el perfil del voltaje durante las seis horas del ensayo.

Ensayo de difusión de cloruros: los coeficientes aparentes de difusión para las diferentes muestras adicionadas con escoria de alto horno fueron obtenidos con la función de error de Gauss

include the complex phenomena which occur during a migration test: (a) the only free species found in the pore solution or external cells would be Cl^- , OH^- , Na^+ and K^+ ; (b) the only ions that interact or react with the cement matrix would be chlorides; and (c) a linear binding capacity isotherm would be established for chlorides. The relationship between the intrinsic diffusion coefficient D_{in-Cl} and the apparent diffusion coefficient D_{ap-Cl} was thus defined by Equation 5, establishing the relationship between porosity (ϵ) and chloride binding factor (α).

$$\frac{\alpha}{\epsilon} = \frac{D_{in-Cl}}{D_{ap-Cl}} \quad (5)$$

Experiments

Materials

Mixtures of Portland cement and blast furnace slag were prepared at constant 0.4 and 0.5 water to cement ratios. For all mixtures, 400 kg of cementitious material was used per cubic meter of concrete. The replacement levels were 30% and 50% slag. Table 1 shows the mix designs developed and the corresponding nomenclature used in this research. All tests were conducted at ages beyond 120 days, with curing in water tanks.

Table 1. Mix design

MIX	WATER / BINDER	SLAG [KG/M ³]	PORTLAND CEMENT [KG/M ³]
OPC 4	0.4	0	400
OPC 5	0.5	0	400
S-430	0.4	120	280
S-450	0.4	200	200
S-530	0.5	120	280
S-550	0.5	200	200

Tests

Current and membrane potential as in ASTM C1202: The procedure used for measuring electric current was conducted according to standard recommendations. A 100 mm diameter and 50 mm thick concrete cylinder was placed in contact with a chloride and alkaline solution at each end. A 60 V (DC) electric potential difference was applied for 6 hours through the external cells at each end serving as reservoirs and containing metal electrodes. Prior to the test, the samples were fully saturated using a vacuum pump. In addition to the standardised test, membrane potential was measured by adding a salt bridge in the middle of the specimen; using this, the membrane voltage profile was measured during the six hours the test lasted.

Chloride diffusion test: The apparent diffusion coefficients for the mixtures blended with blast furnace slag were obtained using a Gaussian error function (equation 3) which provides a solution to

(ecuación 3), que da solución a la segunda ley de Fick para la condición de flujo no estacionario. Después de doce semanas de difusión la muestra fue partida en dos porciones iguales a lo largo de su eje longitudinal y la penetración del ion cloruro se midió usando el método colorimétrico (Meck y Sirivivatnanon, 2003). En la presente investigación se asumió que la concentración de cloruros a la cual se presentó el cambio de color debido a los precipitados del nitrato de plata fue cercana a 0,07 N (NTBUILD-492, 1999). La determinación del coeficiente de difusión se realizó mediante la solución numérica de la ecuación 3. Para esto, se asumió que al inicio del ensayo la muestra no contiene cloruros ($c_0 = 0$) y que la concentración a la cual el color cambia (c_c) fue de 0,07 mol/l.

Resistividad eléctrica: la resistividad eléctrica ha sido propuesta en múltiples ocasiones como medida de la durabilidad del concreto (Feldman et al, 1999; Betancourt y Hooton 2004), por lo que para su obtención se utilizó un generador de señales AC con una frecuencia de 500 Hz.

Resultados y discusión

Los coeficientes de difusión aparentes medidos para el ion cloruro mediante la ecuación 3, con el procedimiento descrito anteriormente, son mostrados en la figura 1. Allí se detalla el valor correspondiente a cada mezcla, además del perfil descrito por la segunda ley de Fick para las doce semanas de ensayo. Los beneficios obtenidos en el uso de escoria son importantes, tal como ha sido reportado anteriormente por Wang y Lee (2010). Para las mezclas con relación agua-cementante igual a 0,4, el remplazo de escoria produjo una disminución entre ocho y diecinueve veces el coeficiente para las mezclas con 30 y 50% de remplazo, respectivamente. A su vez, para las mezclas con relación agua-cementante igual a 0,5, se produjo una disminución entre diecisiete y diecinueve veces el coeficiente para las mezclas con 30 y 50% de reemplazo, respectivamente. De manera similar a lo reportado en la literatura (Geisler et al., 1992), se encontró que la adición de escoria de alto horno mejora notablemente la resistencia a la penetración de los cloruros, siendo el reemplazo de 50% más benéfico que el reemplazo del 30%. De la misma forma, los coeficientes obtenidos son menores, como era de esperarse, para la relación agua-cementante 0,4.

Fick's second law for the transient condition. After 12 weeks of diffusion, the samples were split into two equal portions along their longitudinal axes and chloride ion penetration was measured using the colorimetric method (Meck and Sirivivatnanon, 2003). It was assumed in this research that the chloride concentration at which the colour would change due to silver nitrate precipitates would be close to 0.07 N (NTBUILD-492, 1999). The diffusion coefficient was determined by the numerical solution of equation 3. It was assumed that the sample would contain no chlorides ($c_0 = 0$) at the start of the test and that the concentration at which the colour changed (c_c) would be 0.07 mol/l.

Electrical resistivity: Electrical resistivity has been proposed many times as a measurement of concrete durability (Feldman et al., 1999; Betancourt and Hooton 2004). An AC signal generator with a frequency of 500 Hz was used in this research to measure this property.

Results and discussion

Figure 1 shows the measured apparent diffusion coefficients for chloride which were calculated using equation 3 and the procedure described above. The Figure shows the coefficient for each mixture and the profile described by Fick's second law after 12 weeks diffusion. The benefits obtained from slag were significant, as has previously been reported by Wang and Lee (2010). For mixtures using 0.4 water to cementitious ratio, replacement by slag produced a decrease by a factor of 8 and 19 for mixtures with 30% and 50% replacement, respectively. For mixtures having 0.5 water to cementitious ratio there was a decrease by a factor of 17 and 19 for mixtures with 30% and 50% replacement, respectively. Results reported in the literature (Geisel et al., 1992) similarly found that the addition of blast furnace slag significantly improves the penetration of chlorides. A 50% replacement level showed more benefit than 30% replacement. The coefficients obtained were lower for 0.4 water to cementitious ratio, as would be expected.

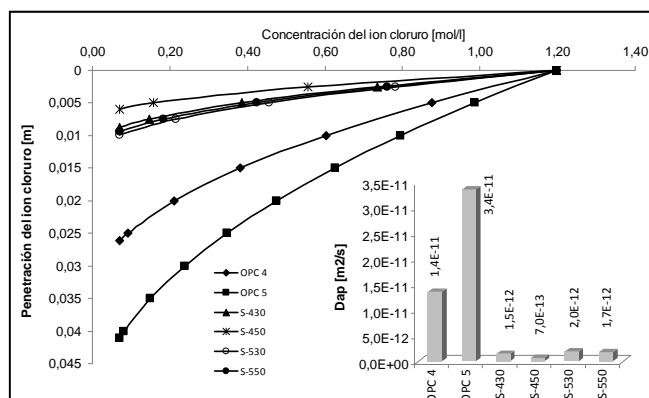


Figura 1. Coeficientes aparentes de difusión medidos [m²/s]

Entre las razones por las cuales la escoria de alto horno mejora la resistencia a la penetración de cloruros está la presencia de compuestos producto de la hidratación, como son los silicatos de

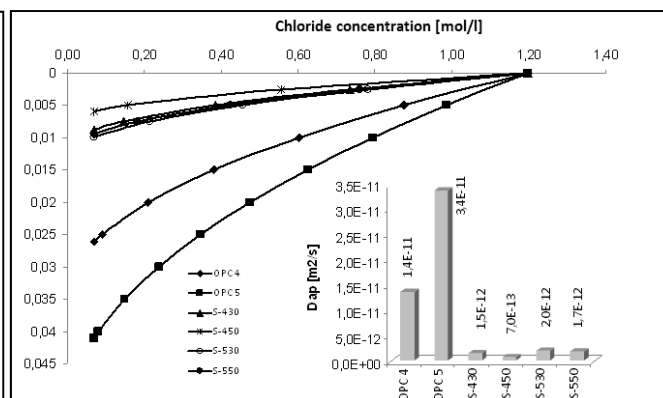


Figure 1. Measured apparent diffusion coefficients [m²/s]

One reason why blast furnace slag improves resistance to chloride penetration is the presence of hydration compounds such as calcium silicates attached to aluminium or magnesium chains.

En español

calcio adheridos a cadenas de aluminio o magnesio, que tienen la posibilidad de fijar de manera física cloruros libres y obstruir los posibles canales por los cuales éstos se mueven. De la misma forma, la porosidad y la forma de la matriz porosa del concreto es refinada debido al remplazo de EAH. Una tercera razón es la abundante presencia de aluminato tricálcico en la escoria, compuesto que tiene la capacidad de fijar cloruros, adhiriéndolos a la matriz y evitando su movimiento (Luo *et al.*, 2003).

La resistividad eléctrica de las muestras ensayadas es mostrada en la figura 2 (izquierda). Se observa que para ambas relaciones agua-cementante, en la medida en que aumenta el porcentaje de adición la resistividad se incrementa, siendo máxima para un contenido de adición del 50%. La relación entre la resistividad y el coeficiente de difusión es mostrada en la figura 2 (derecha), donde se observa que la tendencia de los datos tiene una forma exponencial; para las muestras adicionadas con escoria, "grandes" incrementos de resistividad producen "pequeños" cambios en el coeficiente de difusión, mientras que para muestras sin adición, "pequeños" incrementos de resistividad producen "grandes" incrementos en los coeficientes de difusión. El aumento de la resistividad en las mezclas con escoria aumenta la resistencia del material ante la corrosión del refuerzo, tal y como ha sido reportado por Song y Saraswathy (2006).

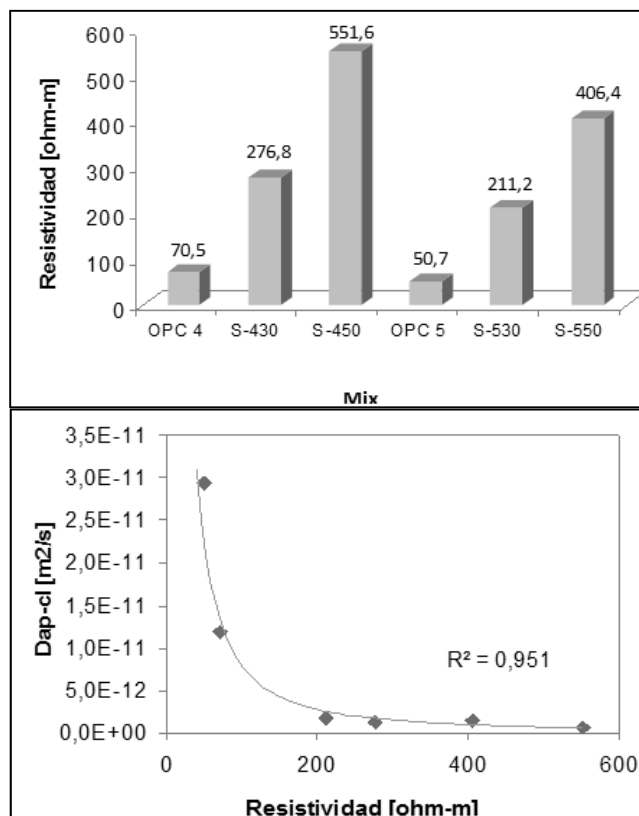


Figura 2. Relación resistividad-coeficiente aparente de difusión del ion cloruro medido

Los valores de carga pasada en culombios después de seis horas del ensayo ASTM C1202 se muestran en la figura 3 (izquierda). Se observa una disminución de la carga en la medida en que aumenta el porcentaje de adición y en la medida en que dismi-

In English

They can bind free chlorides and clog the possible channels through which they move. The pores' porosity and morphology thus becomes refined due to the slag replacement. Another reason is the abundant presence of tricalcium aluminates in the slag which can bind chlorides, adhering them to the matrix and preventing their movement (Luo *et al.*, 2003).

The electrical resistivity of the samples tested is shown in Figure 2 (left-hand side). It was observed that as percentage addition increased, resistivity also increased for both water to cement ratios, this being highest for 50% replacement. The relationship between resistivity and diffusion coefficient is shown in Figure 2 (right-hand side); this shows that data was exponential; "large" increases in resistivity for blended samples yielded to "small" changes in the diffusion coefficient, while for samples without addition, "small" increases in resistivity produced "large" increases in the diffusion coefficients. The increase in resistivity for mixtures using slag increased resistance to corrosion of reinforcement, as has been reported by Song and Saraswathy (2006).

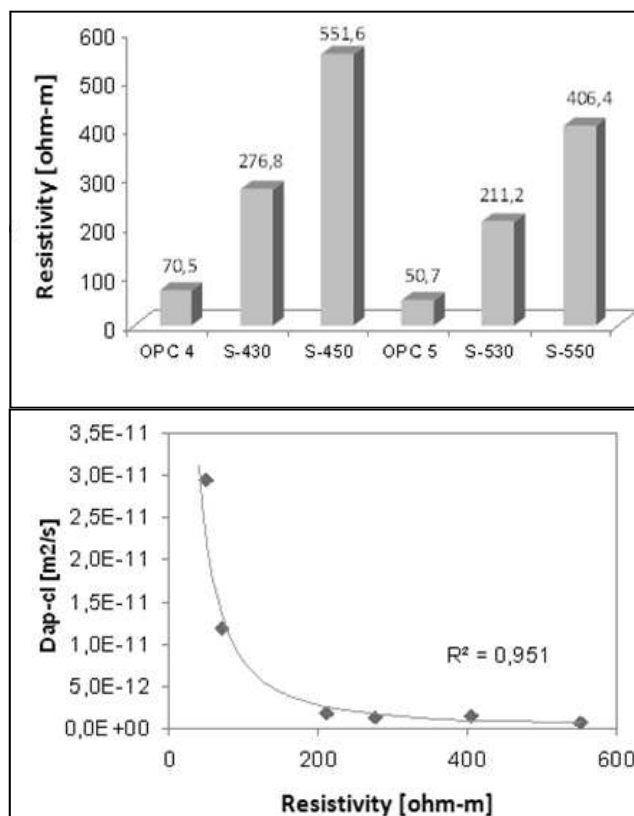


Figure 2. Resistivity of measured chloride apparent coefficient of diffusion relationship

The values of charge passed in coulombs after six hours of the ASTM C1202 test are shown in Figure 3 (left-hand side). There was a decrease in the charge passed as the level of slag replacement increased and the water to binder ratio decreased. For both water to binder ratios, the samples without slag showed high

En español

In English

nuye la relación agua-cemento. Para ambas relaciones agua-cementante las muestras sin escoria presentan una alta penetrabilidad del ion cloruro, mientras que las muestras adicionadas exhiben una penetrabilidad entre baja y muy baja. Aunque al ensayo se le atribuyen algunas deficiencias como son el efecto Joule debido al incremento de la temperatura, la asociación de la carga pasada con únicamente la migración de los cloruros cuando hay otras especies móviles durante el experimento, y la medición de la conductividad eléctrica más que la penetrabilidad del ion cloruro, la figura 3 (derecha) muestra que existe una aceptable correlación entre el coeficiente de difusión medido y la carga pasada, y para condiciones de control de calidad el ensayo podría ser utilizado en muestras adicionadas con escoria de alto horno.

chloride ion penetration while the blended samples showed low and very low penetration. Some deficiencies have been identified for this test, such as the Joule effect which causes a temperature rise, the association of all the charge passing with the migration of chlorides (when other species are mobile during the experiment) and measuring electrical conductivity instead of chloride ion penetration. However, Figure 3 (right-hand side) shows that there was acceptable correlation between the measured diffusion coefficient and the charge passing. These results showed that for quality control conditions the ASTM C1202 test could be used reliably in slag blended samples to identify problems with mixes.

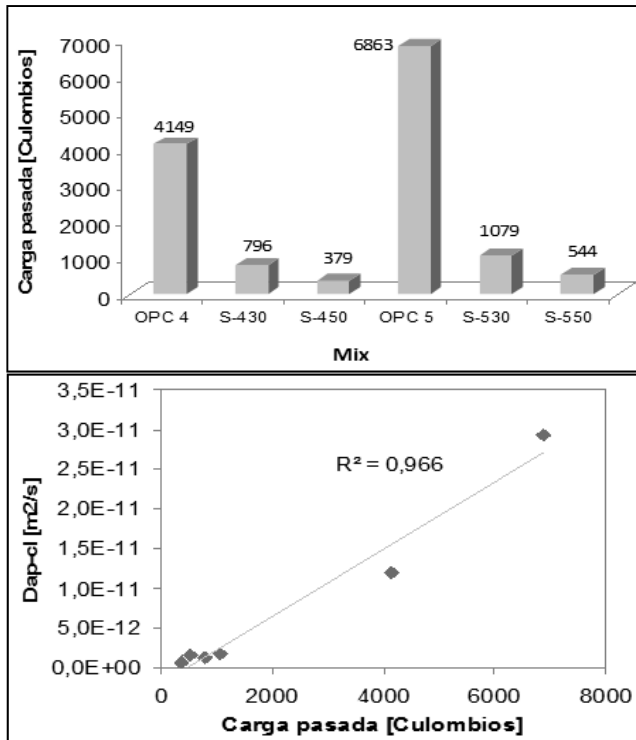


Figura 3. Relación carga pasada - coeficiente aparente de difusión medido

En la figura 4 (izquierda) se muestran los resultados de resistencia a la compresión para las mezclas ensayadas. Allí se observa que las mezclas con adición de escoria presentan un máximo valor en la resistencia cuando el reemplazo de escoria es del 30% para ambas relaciones agua-cementante. Aunque no hay importantes incrementos de resistencia, tampoco se presentan disminuciones, lo que permite utilizar el concreto adicionado con escoria de alto horno como material estructural y someterlo a las mismas solicitaciones a las que puede estar sometido el concreto hecho con solo cemento Portland. En la figura 4 (derecha) se observa que no existe una relación definida entre la resistencia a la compresión y el coeficiente de difusión; este resultado cobra un significativo valor ya que la resistencia a la compresión es el ensayo más popular en tecnología del concreto y tiende a ser usado como correlación para estimar las demás propiedades del concreto.

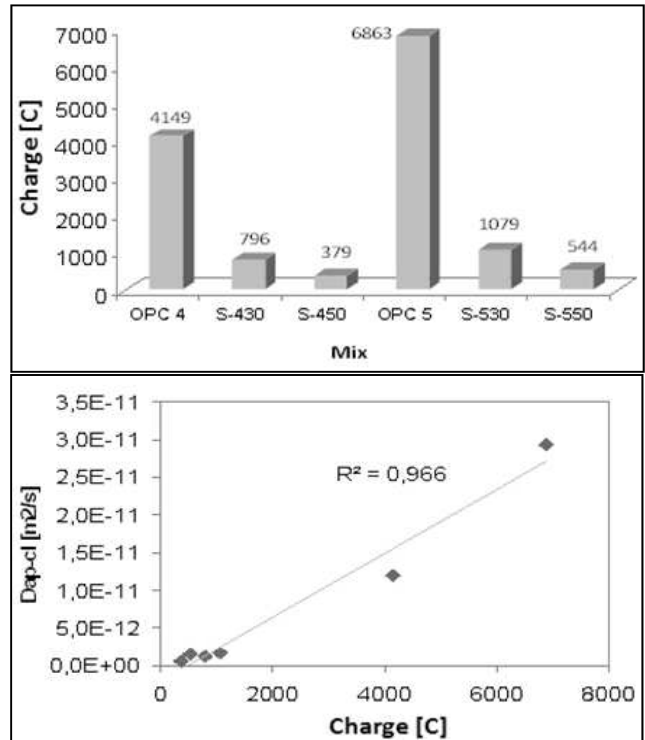
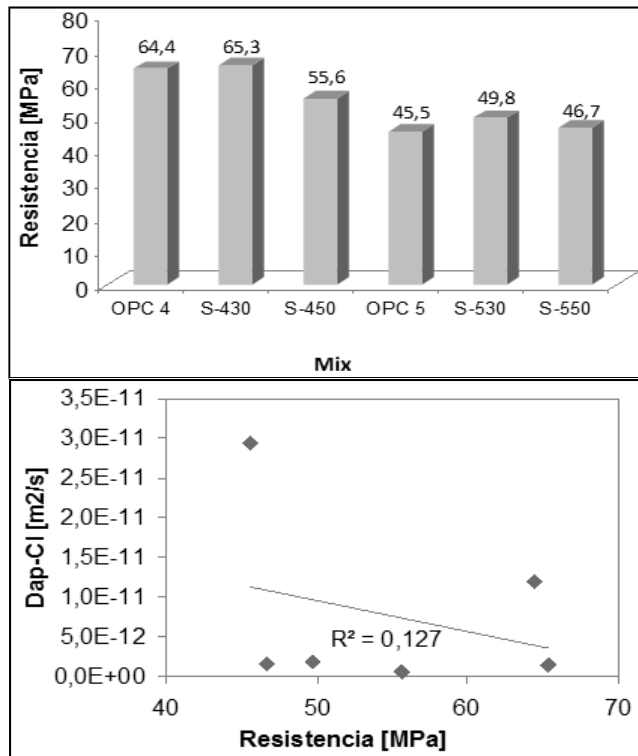


Figure 3. Charge passed cf apparent coefficient of diffusion

Figure 4 (left-hand side) shows the results for compressive strength for all mixtures tested. It may be noted that maximum strength was reached when slag replacement was 30% for both water to binder ratios. Although there were no significant increases in strength, the values obtained did not decrease, thus indicating that blast furnace slag blends can be used as structural material in similar conditions to Portland cement. Figure 4 (right-hand side) shows that there was no clear relationship between compressive strength and diffusion coefficient. This result was significant because compressive strength is the most popular test in concrete technology and tends to be used as correlation for estimating other properties.

En español



In English

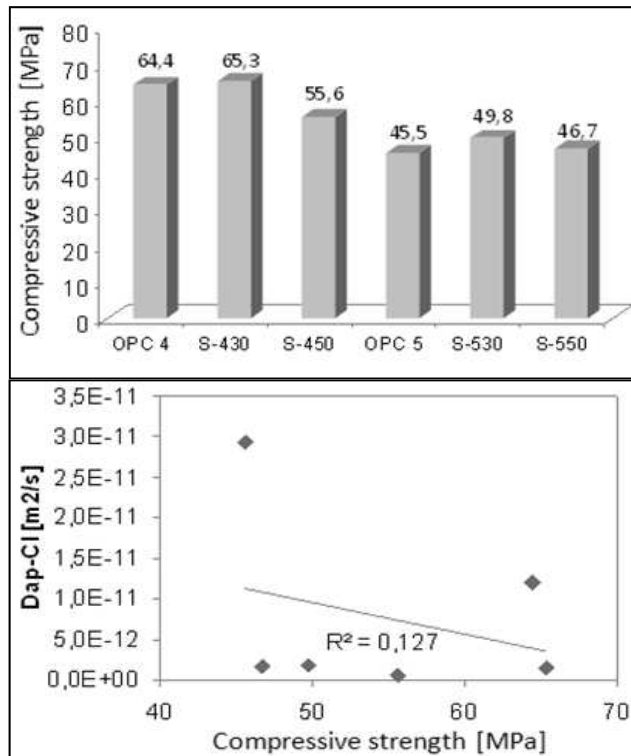


Figura 4 Relación resistencia a la compresión - coeficiente aparente de difusión medido

Figure 4. Compressive strength of measured chloride apparent coefficient of diffusion

Una vez realizados los ensayos de corriente eléctrica y potencial de membrana, a partir de la red neuronal propuesta se calcularon las diferentes propiedades relacionadas con el transporte iónico de las muestras ensayadas. La tabla 2 muestra los resultados de la simulación, donde para cada mezcla aparecen los coeficientes intrínsecos de difusión simulados para los iones cloruro D_{in-Cl} , hidroxilos D_{in-OH} , sodio D_{in-Na} y potasio D_{in-K} . De la misma forma, aparece el coeficiente de difusión aparente simulado, calculado de acuerdo con la ecuación 5.

The electrical test was used for measuring electric current and membrane potential. The neural network was then used to calculate ion transport-related properties. Table 2 shows the results of the simulation which produced results for the intrinsic diffusion coefficients for chloride (D_{in-Cl}), hydroxyl (D_{in-OH}), sodium (D_{in-Na}) and potassium (D_{in-K}). It also shows the simulated apparent diffusion coefficient calculated using equation 5.

Mezcla /Mix	D_{in-Cl} [m ² /s]	D_{in-OH} [m ² /s]	D_{in-Na} [m ² /s]	D_{in-K} [m ² /s]	D_{ap-Cl} [m ² /s]
OPC 4	1,96E-10	7,83E-11	2,23E-11	4,55E-12	8,96E-11
OPC 5	2,48E-10	7,45E-11	4,35E-11	1,37E-11	1,39E-10
S-550	1,60E-10	8,06E-11	1,36E-11	2,86E-12	6,23E-11
S-530	1,71E-10	8,03E-11	1,56E-11	3,17E-12	6,96E-11
S-450	1,64E-10	8,07E-11	1,42E-11	2,95E-12	6,47E-11
S-430	1,64E-10	8,07E-11	1,41E-11	2,93E-12	6,44E-11

Tabla 2. Propiedades calculadas con el modelo numérico

Table 2. Transport properties calculated from the numerical model

La relación entre el coeficiente aparente de difusión medido y el calculado se muestra en la figura 5. Se observa que entre dichos parámetros existe una buena correlación, lo que permite validar el modelo computacional propuesto. El coeficiente de determinación obtenido R^2 fue de 0,986, lo que demuestra una dependencia lineal entre dichas variables. Las diferencias encontradas entre los valores numéricos se deben a las ecuaciones básicas empleadas para el cálculo de los coeficientes, en el caso de difusión se empleó la segunda ley de Fick, mientras que en el caso de la electromigración se usó la ecuación de Nernst-Planck.

Figure 5 shows the relationship between apparent diffusion coefficient measured and calculated; it can be observed that the parameters had good correlation. The determination coefficient R^2 obtained was 0.986, which showed linear dependence between these variables. The differences between the numerical values were due to the basic equations used to calculate the coefficients. Fick's second law was used for diffusion and the Nernst Planck equation was used for electromigration coupled to diffusion.

La variación de la concentración de hidroxilos, la porosidad y la fijación de cloruros se muestra en la figura 6. Allí se observa que la alcalinidad expresada de acuerdo con la concentración de

The initial hydroxyl ion concentration, porosity and binding capacity factor for chlorides are shown in Figure 6. It can be

En español

In English

iones OH⁻ disminuye en la medida en que aumenta el porcentaje de adición. Esto se debe a que parte de los álcalis (Na⁺ K⁺) presentes en la solución de poros una vez hidratada la escoria se consumen mediante complejas reacciones químicas, produciendo una disminución del pH. Esta disminución afecta la conductividad de la solución de poros y la difusión-migración de cualquier especie debido a los cambios en el intercambio iónico. Los resultados numéricos de la concentración de OH⁻ se encuentran en rangos aceptables y lógicos de acuerdo con resultados previamente publicados (Bertolini *et al.*, 2004).

observed that alkalinity, measured as OH⁻ ion concentration, decreased as the percentage of slag replacement increased. This was because the alkalis (Na⁺ and K⁺) in slag pore solution were consumed by complex hydration reactions resulting in decreased pH. This decrease affected pore solution conductivity and mobile species' diffusion-migration due to changes in ion potential. The numerical results for the OH⁻ concentration generally agreed with results published previously by Bertolini *et al.*, (2004).

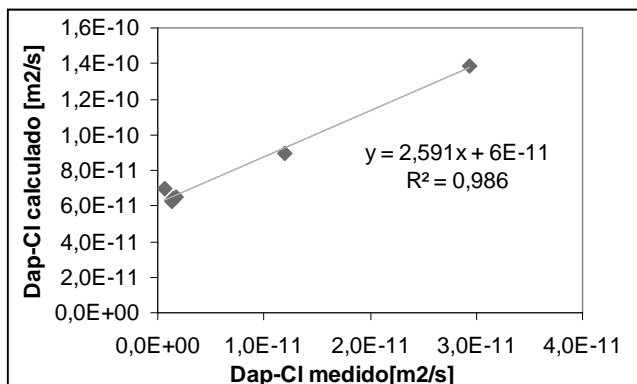


Figura 5. Relación coeficientes aparentes de difusión medidos y simulados

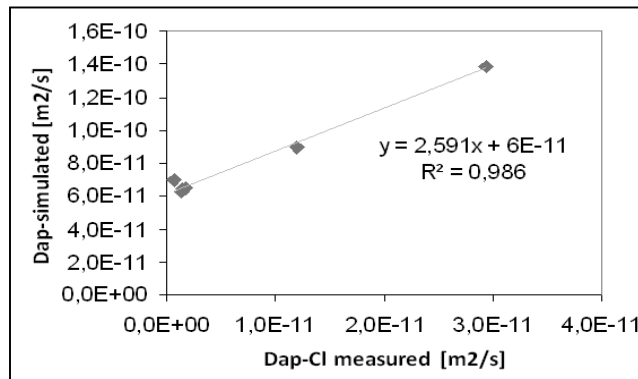


Figura 5 Measured and simulated apparent diffusion coefficient relationship

Para el caso de la porosidad se observa que ésta disminuye en la medida en que disminuye la relación agua-cemento y en la medida en que aumenta el contenido de adición. Es importante decir que la definición de la porosidad tal como es definida no hace estricta referencia al volumen de vacíos con respecto al volumen total, sino más bien al volumen de vacíos interconectados definidos por medio de la tortuosidad del sistema de poros de la muestra. Finalmente, se observa en la misma figura la capacidad de fijación de cloruros de la matriz cementicia (α). Como ya fue descrito, la adición de escoria estimula la fijación de cloruros debido a un incremento en los productos capaces de fijar cloruros libres, especialmente a un aumento en el contenido de alúmina de la escoria.

Regarding porosity, the results showed a decrease as water to binder ratio decreased and this was more significant as the amount of replacement increased. It should be noted that porosity was defined according to interconnected void volume related by the tortuosity of the concrete's pore system. The same Figure shows the cement matrix (a)chloride binding capacity. As described above, slag replacement promoted chloride binding due to an increase in products capable of reacting with them, especially due to the alumina content of the slag.

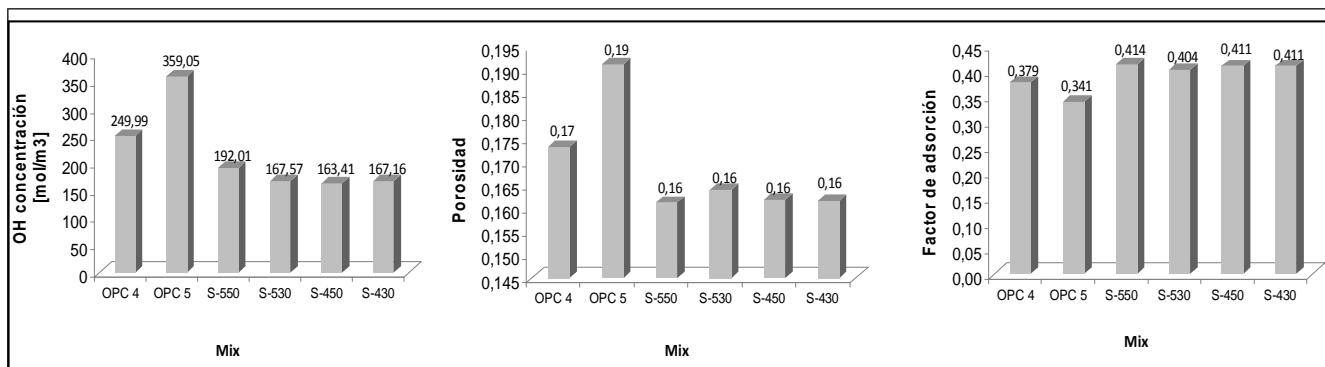


Figura 6. Simulación de la concentración de OH en la solución de poros al inicio del ensayo, la porosidad, y la capacidad fijación de cloruros

Figure 6. Concentration of hydroxyl ions, porosity and binding capacity factor simulated

Conclusiones

Del presente artículo de investigación se desprenden varias conclusiones, que se resumen a continuación:

Conclusions

Several conclusions drawn in this research paper are summarised below.

En español

- La escoria de alto horno puede ser usada como adición al cemento para producir concretos con características de resistencia a la compresión y a la penetración de cloruros similares o superiores a las obtenidas con sólo cemento Portland. Sin embargo, es necesario evaluar qué porcentaje de adición produce un óptimo de resistencia según sea el caso, ya que no necesariamente coinciden.
- El uso de la resistencia a la compresión, la resistividad eléctrica y la carga pasada de acuerdo con el ensayo ASTM C1202 en mezclas adicionadas con escoria de alto horno, como medida indirecta de la penetración del ion cloruro, debe ser realizada teniendo en cuenta las características y limitaciones de cada técnica.
- La adición de escoria de alto horno aumenta notablemente la resistencia del concreto a la penetración de cloruros; los coeficientes de difusión medidos experimentalmente disminuyeron por encima de ocho veces cuando las mezclas fueron adicionadas.
- La metodología numérica propuesta para evaluar el transporte iónico dentro del concreto ofrece la posibilidad de obtener con cierto grado de confiabilidad propiedades que experimentalmente revisten gran complejidad y altos costos en equipo y tiempo. En las mezclas ensayadas los resultados obtenidos estuvieron de acuerdo con lo esperado.
- Para trabajos futuros la metodología presentada en el artículo abre la posibilidad de estudiar las propiedades de transporte iónico de diferentes materiales cementantes.

In English

- Blast furnace slag can be used to produce concrete with compressive strength and chloride penetration similar or superior to that obtained with just Portland cement. However, it is necessary to evaluate which percentage of replacement produces optimum results;
- When compressive strength, electrical resistivity and charge passed in accordance with ASTM C1202 were measured in mixtures blended with blast furnace slag, as an indirect measurement of chloride ion penetration, each technique's characteristics and limitations should be considered;
- Replacement with blast furnace slag significantly increased the resistance of concrete to chloride penetration; diffusion coefficients measured experimentally decreased over 8 times when mixtures were blended;
- The proposed numerical modelling method for evaluating ion transport in concrete offered the possibility of finding reliable values for the properties while avoiding high costs involved in equipment and time. For the mixtures tested, the results agreed with expected values from references and other experiments; and
- The methodology presented in this paper opens the way forward for investigating the transport properties of several new cementitious materials for construction.

Referencias / References

- Bertolini, L., Elsener, B., Pedferri, P., Polder, R.B., *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis and Repair.*, Wiley, First edition, London, 2004, pp.155-195.
- Betancourt, J., Hooton, R.D., *Study of the Joule effect on rapid chloride permeability values and evaluation of related electrical properties of concretes.*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 2004, pp. 1007-1015.
- Claisse, P.A., Beresford T.W., *Obtaining More From the Electrical Chloride Test.*, *ACI - SP170-57*, Vol. 170, 1997, pp. 1119-1132.
- Claisse, P., Elsayad, H. Ganjian, E., *Modelling the rapid chloride permeability test.*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, 2010, pp. 405-409.
- Crank, J., *The Mathematics of Diffusion.*, Oxford University Press, Second Edition, Oxford, 1976, pp. 1-44.
- Feldman, R., Prudencio, L.R., Chan, G., *Rapid chloride permeability test on blended cement and other concretes: correlations between charge, initial current and conductivity.*, *Construction and Building Materials*, Vol.13, 1999, pp. 149-154.
- Geiseler, J., Kollo, H., Lang, E., *Influence of Blast Furnace Cements on Durability of Concrete Structures.*, *Materials Journal - ACI*, Vol. 92, 1992, pp. 252-257.
- Lizarazo-Marriaga, J., Claisse, P., *Effect of the non-linear membrane potential on the migration of ionic species in concrete.*, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009a, pp. 2761-2766.
- Lizarazo-Marriaga, J., Claisse, P., *Determination of the concrete chloride diffusion coefficient based on an electrochemical test and an optimization model.*, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 117, 2009b, pp. 536-543.
- Lizarazo-Marriaga, J., Claisse P., *Determination of the transport properties of a blended concrete from its electrical properties measured during a migration test.*, *Magazine of Concrete Research*, Vol. 62, 2010, pp. 163-175.
- Luo, R., Cai, Y., Wang, C., Huang, X., *Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete.*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003, pp. 1-7.
- NTBUILD-492., *Nordtest method: concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments.*, Nordic Council Ministers, 1999.
- Meck, E., Sirivatnanon, V., *Field indicator of chloride penetration depth.*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003, pp. 1113-1117.
- Song, H., Saraswathy, V., *Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag—An overview.*, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Vol. 138, pp. 226-233.
- Wang, X., Lee, H., *Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag.*, *Cement and Concrete Research*, 2010, Vol. 40, pp. 984-996.