

Hormigón armado de alta resistencia con metacaolín y humo de sílice en ambiente marino: un trabajo experimental

High strength reinforced concrete with metakaolin and silica fume in marine environment: an experimental work

Marcelo Henrique Farias de Medeiros⁽¹⁾, Andressa Gobbi⁽²⁾, Janine Groenwold⁽²⁾, Carlos Gustavo Marcondes⁽²⁾ y Paulo Helene⁽³⁾

Recibido | Received: 04-08-2011
Aceptado | Accepted: 13-10-2011

Resumen

Una posible forma de modificar la dosificación, que tiene por objeto aumentar la vida útil de una estructura de hormigón armado, es la utilización de adiciones minerales. Sin embargo, sigue siendo importante estudiar algunos temas sobre la eficacia de estos materiales (sobre todo el metacaolín) en diferentes tipos de ambientes agresivos.

El objetivo de este trabajo es cuantificar el incremento de la vida útil producido por el metacaolín y el humo de sílice. Este trabajo avanza en este aspecto, presentando una forma fácil y práctica de cuantificar el incremento de vida útil producido por la utilización de adiciones en el hormigón de alta resistencia expuesto al ambiente marino. Los resultados demostraron que el metacaolín y el humo de sílice aumentaron, respectivamente, un 240% y un 440% la vida útil en ambiente marino. Esto puso de manifiesto la alta eficacia de la adición de metacaolín y humo de sílice para lograr un hormigón de mayor durabilidad para regiones muy afectadas por sales.

Palabras clave: hormigón; metacaolín; humo de sílice; durabilidad; ambiente marino.

Abstract

A possible way to modify the mix design, aiming to increase the service life of a reinforced concrete structure, is the use of mineral admixtures. However, it is still important to study some topics about the efficiency of these materials (especially metakaolin) in different types of aggressive environments.

The aim of this work is to quantify the increase in the service life caused by metakaolin and silica fume. This work advanced in this point, considers an easy and practical way to quantify the service life extension caused by the use of admixtures in high strength concrete exposed to marine environment. The results showed that metakaolin and silica fume increased service life in marine environment by 240 per cent and 440 per cent, respectively. This evidenced the high efficiency of the metakaolin and silica fume admixture as a way to produce more durable concrete for regions highly influenced by salt spray.

Keywords: concrete; metakaolin; silica fume; durability; marine environment.

(1) Profesor Dr. Departamento de Ingeniería Civil, Universidad Federal de Paraná (Paraná, Brasil).

(2) Ing. Departamento de Ingeniería Civil, Universidad Federal de Paraná (Paraná, Brasil).

(3) Profesor Dr. Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de Sao Paulo (Sao Paulo, Brasil).

1. INTRODUCCIÓN

En 1900, se fabricaron unos 40 millones de m³ de hormigón en todo el mundo, mientras que en 1997 la cantidad fabricada fue de 6.400 millones de m³. Esto es un poco más de 1 m³ de hormigón por persona y año. Sólo el agua corriente se utiliza en mayor cantidad y frecuentemente debido a que se desperdicia [1, 2].

Por consiguiente, el hormigón armado es el material estructural más utilizado en la construcción en todo el mundo. Este material se ha utilizado desde 1850 y a pesar de ello, durante mucho tiempo no existió preocupación por su durabilidad. No obstante, desde hace algunos años, los ingenieros y toda la sociedad en general, han considerado la durabilidad del hormigón como un tema importante. En primer lugar por una razón económica, porque el coste de las reparaciones ha alcanzado un nivel tan alto que muchas veces supera el valor de la nueva construcción. Por otra parte, el aumento de la durabilidad tiene una relación directa con un problema medioambiental y ecológico como es el de la conservación de los recursos naturales [3, 4]. Además, el hormigón se ha utilizado en ambientes cada vez más hostiles como plataformas marinas y diferentes tipos de industrias químicas y nucleares. Por consiguiente, cada vez es más importante que el hormigón sea capaz de bloquear la penetración de agentes agresivos.

Uno de los principales agentes agresivos causante de corrosión en las estructuras de hormigón armado es el ión cloruro. Este ión agresivo está presente principalmente en regiones costeras, atmósferas industriales, depósitos de agua tratada y piscinas.

Es bien conocida la mejora producida por el metacaolín y el humo de sílice como adiciones al hormigón en la inhibición de la penetración de cloruros [5-10]. Sin embargo, es necesario estudiar formas de cuantificar el incremento de vida útil producido por estas adiciones minerales. Las mejoras de este trabajo en este aspecto, plantean una forma fácil y práctica de cuantificar la prolongación de la vida útil, producida por la utilización de adiciones en hormigón de alta resistencia expuesto al ambiente marino.

Antes de presentar el trabajo experimental es importante aclarar que, en este estudio, se consideró como vida útil el estadio de corrosión inicial de las armaduras de acero. Los modelos existentes están simplificados y no proporcionan valores exactos. Teniendo en cuenta esto, es importante destacar que las predicciones de vida útil presentadas en este trabajo sólo son válidas en las condiciones siguientes:

- El modelo elegido sólo considera el transporte de iones por difusión y no considera el mecanismo de absorción, aunque éste también tiene un gran efecto sobre la penetración de los iones cloruro en el hormigón.
- La estructura de hormigón armado está al comienzo de su vida útil (empezando desde el periodo de iniciación).
- El agente de degradación más rápido es el ataque por cloruros.
- Ningún factor externo accidental ha afectado a las propiedades del recubrimiento de hormigón.

Para calcular los coeficientes de difusión de cloruros se suele utilizar normalmente el ensayo de migración del cloruro según ASTM1202/08. Sin embargo, se sabe que este ensayo tiene problemas relacionados principalmente con el efecto Joule, que provoca el calentamiento diferencial de los electrodos del estudio. Por ello, también es importante aclarar que los coeficientes de difusión de cloruros utilizados en este trabajo se calcularon basándose en un ensayo que también presenta inconvenientes.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

El cemento utilizado en este trabajo se denomina CPV ARI, que es equivalente al cemento tipo III según ASTM C 150 [11] y al cemento CEM I 42.5 R según EN 197 (cemento Portland de alta resistencia inicial). La composición química y las propiedades físico-mecánicas del cemento se presentan en la Tabla 1.

El metacaolín y el humo de sílice evaluados en este estudio tienen una densidad específica de 2,65 kg/dm³ y 2,18 kg/dm³, respectivamente. La composición química del metacaolín y el humo de sílice se presenta en la Tabla 2.

El árido grueso utilizado para preparar el hormigón era un árido granítico denso, de machaqueo (densidad aparente = 1.424 kg/m³ y densidad específica = 2.742 kg/m³). El árido fino era arena silíceo natural (densidad aparente = 1.480 kg/m³ y densidad específica = 2.600 kg/m³). El análisis granulométrico de los áridos utilizados en este trabajo se presenta en la Figura 1.

2.1. Diseño de la mezcla

Para las dosificaciones de la mezcla utilizadas en este trabajo, se mantuvieron constantes los parámetros siguientes:

- Tres relaciones material cementiceo/áridos: 1:2,8; 1:3,6 and 1:4,4;
- Dosificación de adición empleada = 10 % del peso de cemento (en sustitución del contenido de cemento);

Tabla 1. Composición química y propiedades físico- mecánicas del cemento
Table 1. Chemical composition and physical properties of cement

(a) Composición Química (%) / (a) Chemical compositions (%)										
Cemento Cement	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cal libre Free lime	Álcalis totales Na ₂ O _e * Total Alkalies as Na ₂ O _e *
CPV-ARI	21.80	5.63	3.58	58.08	2.76	2.75	0.12	0.65	1.81	0.55
* Na ₂ O _e = Na ₂ O + 0.658 K ₂ O										
(b) Propiedades Físico – mecánicas / (b) Physical properties										
Cemento Cement	Peso específico Specific gravity (23 °C)	Finura Fineness		Tiempo de fraguado Setting time		Resistencia a compresión del mortero (MPa) Compressive strength of mortar (MPa)				
		Residuo en tamiz de 75µm (%) Residue on sieve of 75µm (%)	Area de superficie específica Blaine (m ² /kg) Blaine's specific surface area (m ² /kg)	Inicio Initial set (h:min)	Final Final set (h:min)	3 días days	7 días days	28 días days		
CPV-ARI	3.10	0.3	377	3:50	5:00	29.6	37.0	42.0		

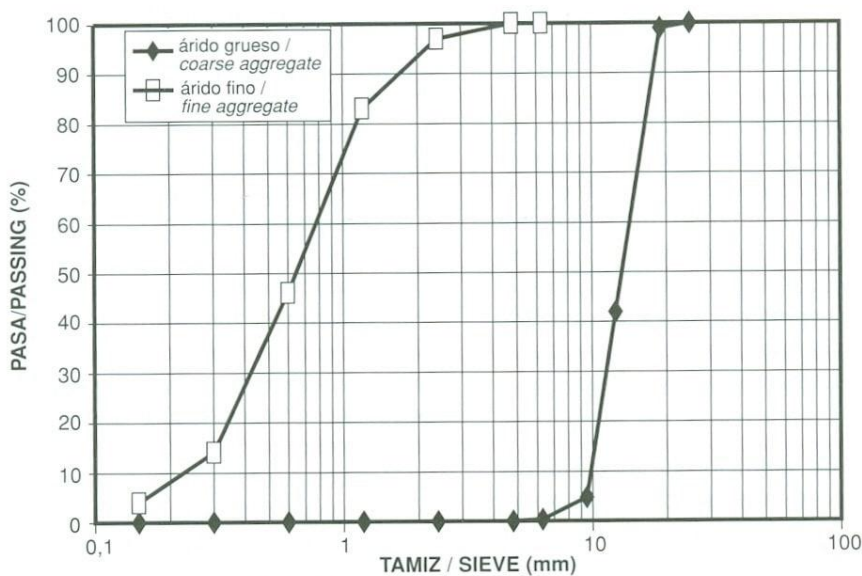


Figura 1. Análisis granulométrico de áridos
 Figure 1. Granulometric analysis of aggregates

Tabla 2. Composición química de las adiciones
Table 2. Chemical compositions mineral admixtures

Composición Química (%) Chemical compositions (%)									
Adición / Mineral Admixture	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Álcalis totales Na ₂ O _e * Total alkalies as Na ₂ O _e *
Metacaolín / Metakaolin	51.57	40.5	2.8	—	—	—	0.08	0.18	0.20
Humo de sílice / Silica fume	21.3	5.3	—	64.4	2.2	1.9	0.2	0.6	0.59

* Na₂O_e = Na₂O + 0.658 K₂O

Tabla 3. Dosificaciones del hormigón
Table 3. Mix proportions of concrete

Conglomerante: Aridos Binder: aggregates	Abreviatura Abbreviation	Sustitución Substitution	cemento : adición : árido fino : árido grueso ; agua/cemento cement : mineral admixture : fine aggregate : coarse aggregate ; water/cement	γ_c (kg/m ³)	C (kg/m ³)
1 : 2.8	R	referencia (0%) reference (0%)	1.00 : 0.00 : 0.82 : 1.98 ; 0.24	2 424	600
	M	metacaolín (10%) metakaolin (10%)	0.90 : 0.10 : 0.75 : 2.05 ; 0.26	2 361	582
	S	humo de sílice (10%) silica fume (10%)	0.90 : 0.10 : 0.75 : 2.05 ; 0.26	2 479	589
1 : 3.6	R	referencia (0%) reference (0%)	1.00 : 0.00 : 1.21 : 2.39 ; 0.28	2 475	507
	M	metacaolín (10%) metakaolin (10%)	0.90 : 0.10 : 1.12 : 2.48 ; 0.29	2 409	492
	S	humo de sílice (10%) silica fume (10%)	0.90 : 0.10 : 1.12 : 2.48 ; 0.30	2 389	487
1 : 4.4	R	referencia (0%) reference (0%)	1.00 : 0.00 : 1.59 : 2.81 ; 0.32	2 470	432
	M	metacaolín (10%) metakaolin (10%)	0.90 : 0.10 : 1.48 : 2.92 ; 0.33	2 359	411
	S	humo de sílice (10%) silica fume (10%)	0.90 : 0.10 : 1.48 : 2.92 ; 0.34	2 451	427

– La consistencia, medida mediante el ensayo de asentamiento, se ajustó a un valor constante de 80 mm \pm 10 mm.

La Tabla 3 presenta las proporciones de la mezcla, densidad plástica (γ_c) y consumo de conglomerante (C) de cada dosificación empleada. La medición de la densidad plástica se obtuvo llenando un contenedor metálico de volumen y peso conocidos con hormigón ($\gamma_c = \text{masa de hormigón} \div \text{volumen del contenedor}$). El consumo de conglomerante es γ_c dividido por la suma de las distintas proporciones de la mezcla de hormigón (conglomerante + áridos + relación agua/cemento).

Es importante señalar que la adición de metacaolín y humo de sílice se traduce en una reducción del contenido de mortero entre un 46 y un 48 %. Esto sucede porque parte de un material más denso (cemento Portland) se sustituye por un material menos denso (metacaolín o humo de sílice). Así se obtiene un mayor volumen de pasta y, por consiguiente, es posible reducir la masa del contenido de mortero.

2.2. Condiciones de curado y dimensiones de las probetas

Todas las probetas fueron curadas a 23°C \pm 2°C y un 98 % de humedad relativa durante 28 y 91 días para el ensayo de absorción. El periodo de curado de 91 días se ha usado en el ensayo de migración del cloruro para simular una estructura de hormigón armado con una hidratación avanzada y una alta proporción de reacción puzolánica.

En los ensayos de absorción, de migración de cloruros y de resistencia a compresión se usaron probetas cilíndricas de $\phi 10 \times 20$ cm.

2.3. Caracterización del hormigón (resistencia a compresión, absorción por inmersión y volumen de poros)

Para caracterizar cada una de las dosificaciones de este estudio, se han utilizado los siguientes ensayos. El procedimiento de ensayo para determinar la absorción por inmersión y el volumen de los poros sigue la norma ASTM C642/06. Las probetas se secan en un horno ventilado a 70°C hasta masa constante. Después se acondicionan en una cámara de secado con 50 % de humedad relativa y 25°C de temperatura. A continuación se pesan las probetas (obteniendo el peso en seco) y después se sumergen en un recipiente lleno de agua.

La absorción por inmersión y el volumen de poros son parámetros relacionados con la calidad del hormigón. Estas propiedades tienen relación directa con la penetración de los agentes agresivos en el hormigón sumergido o permanentemente saturado y húmedo.

2.4. Ensayo rápido de penetración de cloruros

Este ensayo se ha realizado siguiendo las especificaciones de la norma ASTM C1202/08. Después del periodo de curado, se cortan rebanadas de hormigón, de la parte central de las probetas, de 50 mm de

1. INTRODUCTION

In 1900, about 40 million m^3 of concrete were produced all over the world, whereas in 1997 the amount produced was about 6.4 billion m^3 . This is a little more than 1 m^3 of concrete per person per year. Only fresh water is used in larger amounts, and this is very often because it is wasted [1, 2].

Therefore, reinforced concrete is the structural material mostly used in constructions all over the world. This material has been used since 1850; despite this, there was no concern about its durability for a long time. However, some years ago, concrete durability was considered an important subject by engineers and all society. First for an economic reason, because the costs of repairs have reached such high levels that many times exceed the value of a new construction. On the other hand, the rise in durability involves an environmental and ecological issue with the conservation of natural resources [3, 4]. Moreover, concrete has been used in more and more hostile environments, such as maritime platforms and in different types of chemical and nuclear industries. Therefore, it is more and more important that concrete is capable to block the penetration of aggressive agents.

One of the main aggressive agents that cause corrosion in reinforced concrete structures is chloride ion. This aggressive ion is present mainly in coastal regions, industrial atmospheres, treated water reservoirs and swimming pools.

The benefit caused by metakaolin and silica fume as concrete admixture in inhibiting chloride penetration is already well known [5 - 10]. However, it is necessary to study ways to quantify the increase in service life caused by these mineral admixtures. This work advances in this point, considers an easy and practical way to quantify the service life extension caused by the use of mineral admixtures in high strength concrete exposed to marine environment.

Before presenting the experimental work it is important to clarify that in this work, service life was considered the initial corrosion stage of steel reinforcement and its value was estimated. The existing models are simplified generating not accurate values. Considering that, it is important to emphasize that the service life's predictions presented in this work are only valid in the conditions below:

- The model chosen considers only ion transportation by diffusion, and do not consider the mechanism of absorption although it has also great effect on chlorides ions ingress into the concrete;
- The reinforced concrete structure is at the beginning of its service life (starting from the initiation period);
- The fastest degradation agent is the chloride attack;
- No accidental external factors have affected the properties of the concrete cover.

Chloride migration testing according to ASTM1202/08 is normally used to estimate the chloride diffusion coefficients. However, it is known that this test has problems related mainly to the Joule effect, which causes the differential heating between the cells of study. So, it is also relevant to

clarify that chloride diffusion coefficients used in this work were estimated based on a test that also has shortcomings.

2. MATERIAL AND METHODS

The cement used in this work is denominated CPV ARI, which is equivalent to cement type III in accordance to ASTM C 150 [11] and to cement CEM I 42.5 R according EN 197 (high-early strength Portland cement). The chemical compositions and physical properties of the cement are listed in Table 1.

The metakaolin and the silica fume evaluated in this study has 2.65 kg/dm^3 and 2.18 kg/dm^3 specific gravity values respectively. The chemical composition of metakaolin and silica fume are presented in Table 2.

Coarse aggregate to prepare the concretes was a dense, crushed granitic stone (bulk density=1 424 kg/m^3 and specific gravity=2 742 kg/m^3). Fine aggregate was natural siliceous sand (bulk density=1 480 kg/m^3 and specific gravity=2600 kg/m^3). The granulometric analysis of aggregates used in this work is presented in Figure 1.

2.1. Mix design

The parameters below were kept constant for the mix design of this work.

- Three binder per aggregates ratios - 1:2.8; 1:3.6 and 1:4.4;
- Admixture ratio = 10 % by cement mass (instead of cement);
- The flow, measured by slump test, was adjusted to be constant at 80 mm \pm 10 mm.

Table 3 presents the mixture proportions, plastic density (γ_c), binder consumption (C) of each mix proportion. The plastic density was obtained filling a metallic container of known volume and weight with concrete ($\gamma_c = \text{concrete mass} \div \text{container volume}$). The binder consumption is γ_c divided by the concrete mix proportioning (binder + aggregates + water/cement ratio).

It is important to point out that the addition of metakaolin and silica fume resulted in the reduction in mortar content by 48 per cent to 46 per cent. This occurs because part of a denser material (Portland cement) was replaced with a less dense material (metakaolin or silica fume). This resulted in greater paste volume and, therefore, it was possible to reduce the mortar content in mass.

2.2. Curing conditions and dimensions of specimens

All the specimens were cured at 23°C \pm 2°C and 98 per cent of relative humidity for 28 and 91 days for absorption test. The curing period of 91 days was adopted for chloride migration tests to simulate a reinforced concrete structure with advanced hydration and high rate of pozzolanic reaction.

Cylinders of ϕ 10 x 20 cm were used in the compressive strength procedure, chloride migration and absorption tests.

espesor y 100 mm de diámetro. La norma ASTM C1202/08 recomienda la extracción de una rebanada por probeta para evitar la variabilidad en los resultados causada por las diferencias de porosidad entre las capas. Sin embargo, en este estudio, se han obtenido dos rebanadas por probeta basándose en estudios previos [12, 13] donde se prueba que el uso de más de una rebanada en el ensayo de migración no produce variación de los resultados.

Después de eso las probetas son saturadas al vacío durante 24 horas. Este procedimiento consiste en colocar las probetas en un desecador de vacío y aplicar una presión de vacío de 1 mmHg (133 MPa) durante 3 horas. Luego se llena el desecador con agua desaireada hasta que todas las probetas están sumergidas y se mantiene la presión de vacío durante una hora más. Seguidamente se apaga la bomba de vacío y se mantienen las probetas sumergidas durante 20 horas.

Las probetas de 50 mm de espesor se sitúan entre dos celdas acrílicas, cada una de ellas con 280 cm³ de volumen de solución. Una de las celdas se llena con una solución 0,3 M NaOH y la otra con una solución de NaCl al 3 %. Las celdas están conectadas durante 6 horas a una fuente de alimentación de 60 V, durante las cuales el electrodo de NaOH se convierte en el ánodo y el electrodo de NaCl se convierte en el cátodo. En la Figura 2 se muestra una presentación esquemática de la celda del ensayo de migración de cloruros.

Después de 6 horas de ensayo, se obtiene la carga total que ha pasado a través de la probeta (en culombios) integrando la corriente que ha pasado por la probeta durante la duración del ensayo.

En este ensayo se registra el flujo de corriente eléctrica frente al tiempo y con estos datos se calcula la carga total que ha pasado, lo que es un valor indicativo de la cantidad de iones cloruro que ha pasado a

través de la probeta. Sin embargo, estos resultados están relacionados con todos los movimientos de iones que tienen lugar en las probetas de hormigón y no específicamente con los movimientos de los iones cloruro.

3. RESULTADOS

3.1. Nomograma de la dosificación

La Figura 3 muestra el nomograma de la dosificación del hormigón curado durante 28 días en una cámara húmeda. Este nomograma presenta una visión de conjunto de la influencia de cada parámetro de la dosificación (contenido de conglomerante, relación agua – conglomerante y relación árido – cemento) en la resistencia a compresión del hormigón. Así la Figura 3 permite comparar los hormigones de referencia (sin adiciones) con los hormigones con adiciones minerales (metacaolín y humo de sílice). La resistencia a compresión se ha determinado usando 6 probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 20 cm de altura para cada una de las dosificaciones estudiadas.

3.2. Absorción por inmersión y volumen de poros

La Tabla 4 muestra los resultados de la absorción por inmersión en agua y el volumen de poros de los hormigones estudiados después de 28 y 91 días de curado. Estos dos parámetros son de gran importancia para la durabilidad del hormigón porque están directamente relacionados con los mecanismos de transporte en el hormigón, que rigen muchos procesos físicos y químicos de degradación del hormigón.

Comparando los resultados de la absorción por inmersión y del volumen de poros, se comprueba en todos los casos que la adición de metacaolín y de humo de sílice conlleva una mejora del hormigón. Todos los

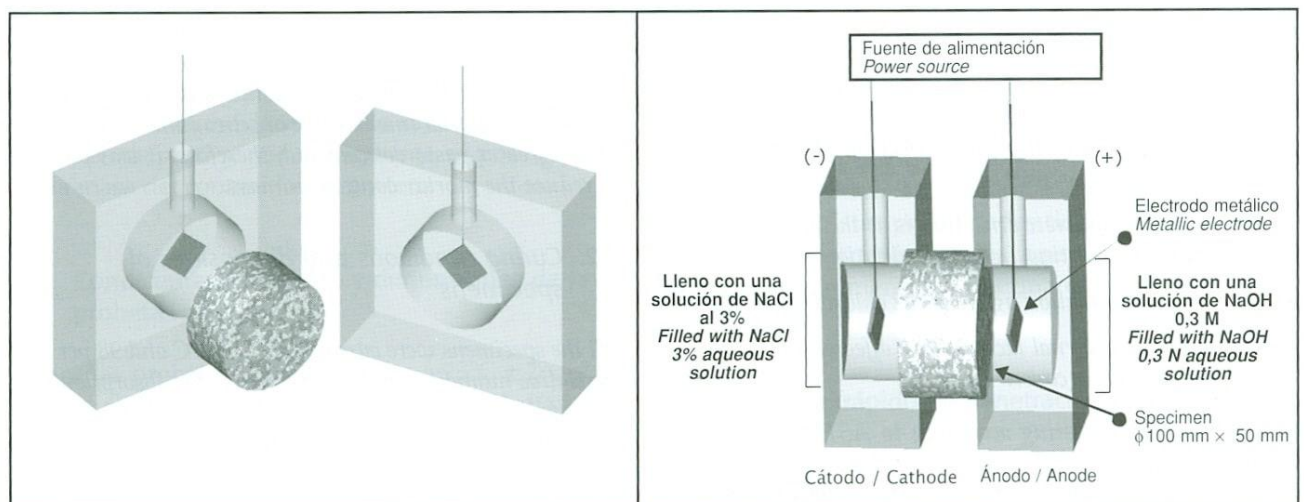


Figura 2. Esquema de la celda para el ensayo de migración de cloruros
Figure 2. Experimental arrangement of accelerated chloride migration test cell

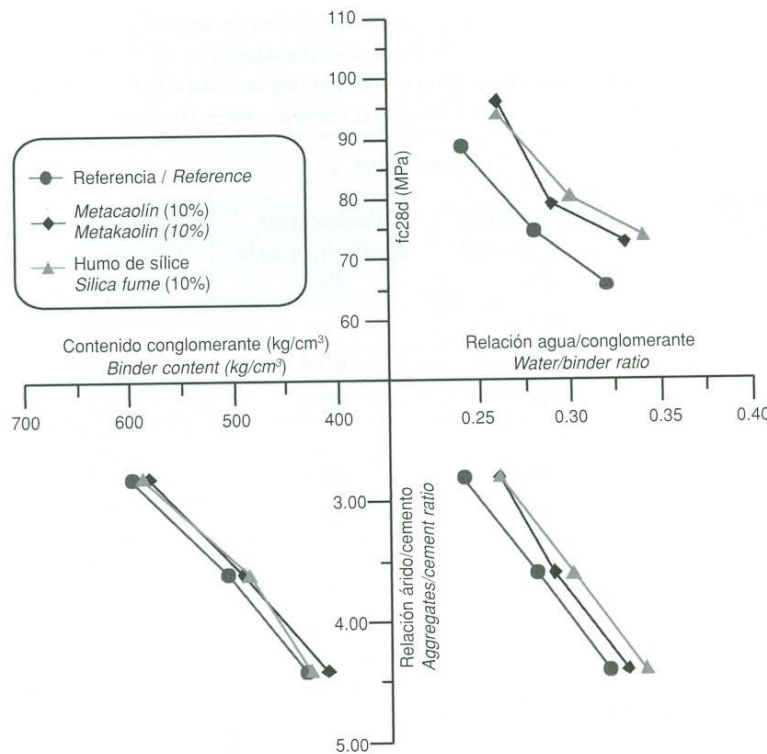


Figura 3. Nomograma de dosificación del hormigón (Asentamiento = 80 ± 10 mm; periodo de curado = 28 días)
 Figure 3. Mix design nomogram of concrete (slump = 80 ± 10 mm; curing time= 28 days)

Tabla 4. Absorción de agua y porosidad (Periodo de curado = 28 y 91 días; asentamiento = 80 ± 10 mm)
 Table 4. Water absorption and voids volume (curing time = 28 and 91 days; slump = 80 ± 10 mm)

Conglomerante: Áridos Binder: aggregates	28 días/days				91 días/days			
	Absorción por inmersión Immersion absorption (%)	Reducción Reduction rate (%)	Volumen de poros Voids volume (%)	Reducción Reduction rate (%)	Absorción por inmersión Immersion absorption (%)	Reducción Reduction rate (%)	Volumen de poros Voids volume (%)	Reducción Reduction rate (%)
1 : 2.8 R	2.4	—	5.1	—	1.8	—	4.4	—
1 : 2.8 M	1.4	41.6	3.6	29.4	1.3	27.8	3.1	29.5
1 : 2.8 S	1.6	33.3	4.8	5.9	1.1	38.9	2.8	36.4
1 : 3.6 R	2.6	—	6.6	—	2.2	—	5.2	—
1 : 3.6 M	2.2	15.4	5.1	22.7	1.8	18.2	4.3	17.3
1 : 3.6 S	2.3	11.5	5.4	18.2	2.0	9.1	4.8	7.7
1 : 4.4 R	2.8	—	10.1	—	2.5	—	5.9	—
1 : 4.4 M	2.5	10.7	6.0	40.6	1.9	24.0	4.5	23.7
1 : 4.4 S	2.5	10.7	6.0	40.6	2.2	12.0	5.1	13.6

2.3. Concrete characterization (Compressive strength, immersion absorption and voids volume)

These tests were used to characterize each of the mix proportions of this work. The test procedure to determine immersion absorption and voids volume followed the standard ASTM C642/06. The specimens were dried in a 70°C ventilated oven until constant mass. Then, the specimens cooled in a dry chamber with 50 per cent relative humidity and 25°C temperature. After that, the specimens were weighed (getting the dry weight) and then submerged in a container with water.

The immersion absorption and voids volume are parameters related to the quality of the concrete. These properties present direct relation with the penetration of aggressive agents in concrete submerged or permanently saturated and humid.

2.4. Rapid chloride penetration test

This test was conducted following the specification in ASTM C1202/08. After the curing time, 50 mm thick and 100 mm diameter concrete slices were cut from the central portion of the cylinder. ASTM C1202/08 recommends the extraction of only one slice from each specimen to prevent

Tabla 5. Carga pasante en el ensayo de migración de cloruros según la norma ASTM C-1202 (Periodo de curado = 28 y 91 días; asentamiento = 80 ± 10 mm)

Table 5. Charge passed in chloride migration test in accordance to ASTM C-1202 (curing time: 28 and 91 days; slump = 80 ± 10 mm)

Conglomerante: Aridos Binder: aggregates	28 días / days		91 días / days	
	Carga pasante Charge passed (C)	Reducción Reduction rate (%)	Carga pasante Charge passed (C)	Reducción Reduction rate (%)
1 : 2.8 R	915	—	728	—
1 : 2.8 M	179	80.4	114	84.3
1 : 2.8 S	118	87.7	72	90.1
1 : 3.6 R	974	—	787	—
1 : 3.6 M	185	81.1	131	83.4
1 : 3.6 S	143	85.3	103	86.9
1 : 4.4 R	1 295	—	1 041	—
1 : 4.4 M	308	76.2	290	72.1
1 : 4.4 S	168	87.0	102	90.2

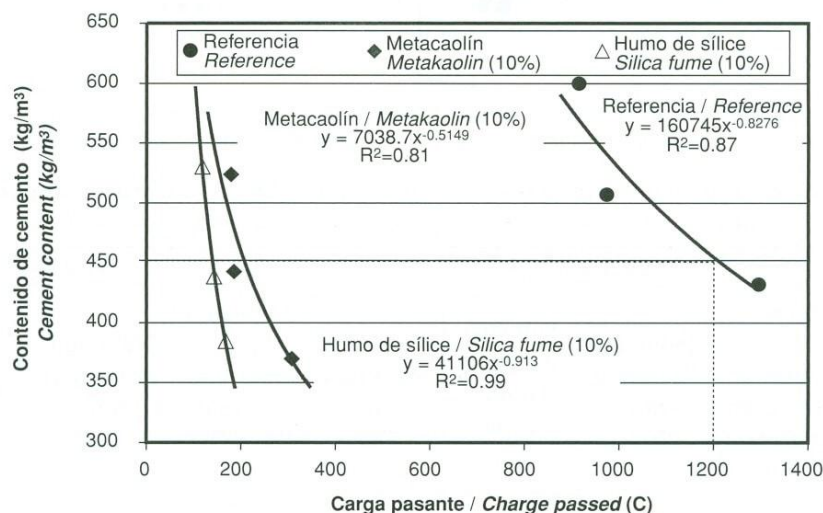


Figura 4. Carga pasante frente a contenido de cemento (Periodo de curado = 28 días; asentamiento = 80 ± 10 mm)
Figure 4. Charge passed X cement content (curing period of 28; slump = 80 ± 10 mm)

resultados indican que el uso de metacaolín y de humo de sílice produce una reducción en la absorción y en el volumen de poros del hormigón. La tasa de reducción de la absorción causada por el uso de metacaolín está entre 10,7 % y 41,6 %, mientras que para el uso del humo de sílice está entre 9,1 % y 38,9 %. De la misma manera la tasa de reducción del volumen de poros está entre 17,3 % y 40,6 % para el metacaolín y entre 5,9 % y 40,6 % para el humo de sílice.

3.3. Ensayo rápido de penetración cloruros

La tabla 5 muestra los resultados de la carga pasante obtenidos de acuerdo con ASTM 1202/08. En todas las edades el uso de metacaolín y de humo de sílice reduce significativamente la carga pasante en comparación con el hormigón de referencia. El humo de sílice tiene una mayor eficacia que el metacaolín; sin embargo se ha demostrado que ambas adiciones son muy eficien-

tes a la hora de reducir el ataque de los iones cloruro a una estructura de hormigón armado.

Aunque la tasa reducción del volumen de poros no supera el 40,6 %, el metacaolín presenta una reducción de la carga pasante entre el 72,1 % y el 84,3 % y el humo de sílice entre el 85,3 % y el 90,2 %. Esto indica la alta protección proporcionada por las adiciones analizadas en este estudio. Esta protección es extremadamente importante para incrementar la durabilidad del hormigón armado expuesto al ambiente marino. Como resultado, el metacaolín y el humo de sílice aumentan la vida útil de las estructuras de hormigón armado porque inhiben la penetración de los iones cloruro, uno de los agentes de degradación más importantes del hormigón armado.

La Figura 4 relaciona el contenido de cemento con la carga pasante para las diferentes dosificaciones estudiadas. Está claro que para cierto contenido de ce-

variability in the results caused by differences in porosity between the layers. However, in this work, two slices of each specimen were used based on previous work [12,13] where it was proven that the use of more than one slice in a migration test did not cause variation in results.

After that, the specimens were vacuum-saturated for 24 hours. This procedure consisted in conditioning specimens in a vacuum desiccator and in applying a vacuum pressure of 1 mmHg (133 MPa) for 3 hours. Then, the desiccator was filled with de-aerated water until all specimens were immersed and the vacuum pressure was maintained for one additional hour. After that, the vacuum pump was turned off and the specimens were kept immersed during 20 hours.

The 50 mm thick specimen was placed between two acrylic cells, each cell with 280 cm³ solution volume. One of the cells was filled with a 0.3 N NaOH solution and the other with 3.0 per cent NaCl solution. The cells were connected to a 60 V power source for 6 hours, along which the NaOH electrode becomes the anode and the NaCl electrode becomes the cathode. The schematic presentation of the accelerated chloride migration test cell is illustrated in Figure 2.

After 6 h under test, the total charge passed through the specimen (in coulombs) was obtained by integrating the current passed through the specimen during the test period.

In this test procedure, the electric current flow is recorded along time and with these data the total charge passed is calculated, which is an indicative value of the amount of chloride ions that passed through the specimen. However, these results are related to all the ionic movements that occur in the concrete specimens and does not specifically relate to the movement of chloride ions.

3. RESULTS

3.1. Mix design nomogram

Figure 3 shows the mix design nomogram of the concrete cured for 28 days in humid chamber. This nomogram presents an overview of the influence of each parameter of the mix design (binder content, water per binder ratio and aggregates per cement ratio) in the compressive strength of the concrete. Thus, Figure 3 allows comparing the reference concretes (without admixture) with the concretes with mineral admixtures (metakaolin or silica fume). The compressive strength was determined using 6 specimens ($\phi 10 \times 20$ cm cylinders) to each mix proportioning studied.

3.2. Immersion absorption and voids volume

Table 4 shows the results of water immersion absorption and voids volume of concretes studied after humid curing for 28 and 91 days. These two parameters are of great importance for the durability of the concrete because they are directly related to the transport properties of the concrete. These transport properties govern many physical and chemical processes of concrete degradation.

Comparing the results of immersion water absorption and voids volume, it is verified that in all cases the addition of metakaolin and silica fume resulted in the improvement of the concrete. All results indicated that the use of metakaolin and silica fume caused a reduction in absorption and in voids volume of the concrete. The reduction rate of absorption caused by the use of metakaolin was between 10.7 per cent and 41.6 per cent, while that for the use of the silica fume was between 9.1 per cent and 38.9 per cent. In the same way, the reduction rate of the voids volume was between 17.3 per cent and 40.6 per cent for metakaolin and between 5.9 per cent and 40.6 per cent for the silica fume.

3.3. Rapid Chloride penetration test

Table 5 presents the charge passed results obtained in accordance with ASTM 1202/08. At all ages, the use of metakaolin and silica fume significantly reduced the charge passed in comparison with the reference concrete. The silica fume presented greater efficiency than the metakaolin; however, it was demonstrated that both admixtures are very efficient in reducing the chloride ions attack in a reinforced concrete structure.

Although the reduction rate of the voids volume does not exceed 40.6 per cent, metakaolin presented a reduction rate of charge passed between 72.1 per cent and 84.3 per cent and the silica fume between 85.3 per cent and 90.2 per cent. This indicates the high protection caused by the admixtures studied in this work. This protection is extremely important for the increase in durability of the reinforced concrete exposed to maritime environment. As a result, metakaolin and silica fume extend the service life of reinforced concrete structures because they inhibit the penetration of chloride ions, one of the most dangerous degradation agents to reinforced concrete.

Figure 4 relates cement content and total charge passed of the mix proportions studied. It is clear that, for certain cement content, the chloride migration is extremely reduced for concretes with admixture (metakaolin or silica fume).

This means that metakaolin and silica fume are materials that must be used for the construction of reinforced concrete structures exposed to chloride ions attack.

An interesting way to analyze the results is by using the Berke; Hicks recommendation [14], in which the relationship between the charge passed data and the chloride diffusion coefficient is considered. Thus, these authors proposed Equation 1 as an empirical way to estimate the chloride diffusion coefficient using charge passed data obtained according to ASTM C 1202. This equation was cited and very used by Andrade; Whiting [15].

$$D_{ap} = 0.0103 \times 10^{-8} Q_{(60V-6h)}^{0.84} \quad (1)$$

Where: D_{ap} = Apparent Diffusion Coefficient (cm²/s); $Q_{(60V-6h)}$ = total charge passed (voltage = 60 V during 6 hours of test).

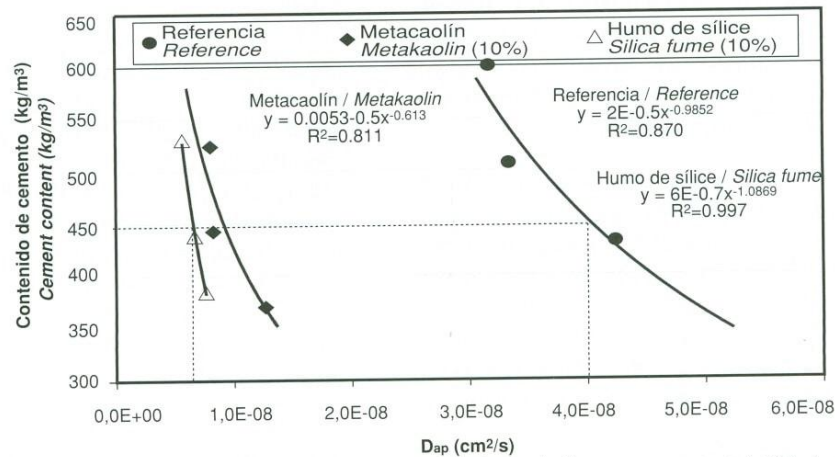


Figura 5. Estimación del coeficiente de difusión de cloruros partiendo de los datos de la carga pasante total (Periodo de curado = 28 días; asentamiento = 80 ± 10 mm)

Figure 5. Chloride diffusion coefficient estimation from the total charge passed data (curing time = 28 days, slump = 80 ± 10 mm)

mento la migración del cloruro se reduce notablemente en hormigones con adiciones (metacaolín y humo de sílice).

Esto significa que el metacaolín y el humo de sílice son materiales que deben usarse en la construcción de estructuras de hormigón expuestas al ataque de iones cloruro.

Una manera interesante de analizar los resultados es usar la recomendación de Berke y Hicks [14], en la cual se considera la relación entre los datos de la carga pasante y el coeficiente de difusión de cloruros. Así estos autores proponen la ecuación (1) como una manera empírica de estimar el coeficiente de difusión de cloruros, usando los datos de la carga pasante obtenidos de acuerdo con ASTM C 1202. Andrade y Whiting utilizan y citan esta ecuación [15].

$$D_{ap} = 0,0103 \times 10^{-8} Q_{(60V-6h)}^{0,84} \quad (1)$$

Donde: D_{ap} = Coeficiente de difusión aparente (cm^2/s); $Q_{(60V-6h)}$ = Carga pasante total (voltaje = 60V durante 6 horas de ensayo).

Utilizando la ecuación (1) se puede elaborar la Figura 5, que relaciona el contenido de cemento con el coeficiente de difusión de cloruros. El resultado es un gráfico con la misma tendencia que la Figura 4 porque el modelo lleva a ello.

4. DISCUSIÓN

La predicción de la vida útil es un área que necesita mayores progresos en lo que se refiere a la durabilidad del hormigón armado. Actualmente existen muchos modelos desarrollados en este área, aunque su validez aún debe ser estudiada y difundida.

Una manera simple y práctica de interpretar los datos del coeficiente de difusión de cloruros es usando las

leyes de difusión de Fick. Los autores ya han usado este procedimiento en estudios previos para analizar la eficacia de los tratamientos superficiales en el hormigón armado [16] y se describe seguidamente en este estudio.

El método está basado en la segunda ley de Fick y usa los datos del coeficiente de difusión de cloruros de cada caso para elaborar gráficos que relacionan el tiempo de vida en servicio con la profundidad a la que la concentración de cloruros alcanza el umbral de despasivación de la armadura.

Es importante verificar que esta aplicación está basada exclusivamente en el fenómeno de difusión del cloruro. Su extrapolación a otros mecanismos de penetración como la absorción, convección o una mezcla de ambos debe ser llevada a cabo cuidadosamente. Es necesario realizar más investigaciones de estos fenómenos para desarrollar una manera de hacer esas consideraciones. Sin embargo, la aplicación propuesta en este estudio es válida porque permite una comparación cuantitativa entre diferentes materiales y da una estimación de la vida útil.

Helene [17] presenta las ecuaciones (2) y (3) basadas en la segunda ley de Fick. Estas ecuaciones son usadas en este estudio para analizar los resultados de los coeficientes de difusión, permitiendo la creación de un gráfico que relaciona la profundidad de penetración de cloruros con la vida útil de la estructura de hormigón armado (Figura 6).

$$CP = 2(z)\sqrt{Dt} \quad (2)$$

$$\text{erf}(z) = 1 - \frac{C_{cl} - C_0}{C_s - C_0} \quad (3)$$

Donde D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2/\text{año}$), t es la vida útil (años), $\text{erf}(z)$ es la función error de Gauss, CP (penetración del cloruro) es la profundidad a la

Using Equation 1, it was possible to elaborate Figure 5, relating cement content with the chloride diffusion coefficient. The result was a graph with the same trend of Figure 4 because the model leads to this.

4. DISCUSSION

Service life prediction is an area that needs greater improvements concerning the durability of reinforced concrete. Currently, there are many models developed in this area, yet, their validation still needs to be studied and disseminated.

A simple and practical way to interpret the chloride diffusion coefficients data is using the diffusion Fick's laws. This procedure was already used by the authors in previous works to study the efficacy of surface treatments in reinforced concrete [16] and is described in this work.

The method is based on Fick's second law and uses the chloride diffusion coefficient data for each case to elaborate graphs relating the service life time with the depth where the chloride concentration reached the threshold for reinforcement depassivation.

It is important to verify that this is an application based exclusively on the chloride diffusion phenomenon. Its extrapolation to other penetration mechanism such as absorption, convection, or a mixture of them must be carefully conducted. It is necessary to conduct more research on these phenomena to develop a way to make these considerations. However, the application proposed in this work is valid because it allows a quantitative comparison between different materials and supplies service life estimation.

Helene [17] presented Equation 2 and Equation 3 based on the second Fick's law. These equations were used in this work to analyze results of diffusion coefficients, allowing the construction of a plot that correlates the chloride penetration depth with the reinforced concrete structure service life (Figure 6).

$$CP = 2(z)\sqrt{Dt} \quad (2)$$

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{C_{Cl} - C_0}{C_s - C_0} \quad (3)$$

Where D is the chloride diffusion coefficient (cm^2/year), t is the service life (years), $\operatorname{erf}(z)$ is the Gauss error function, CP (chloride penetration) is the depth at which the chloride concentration reached the threshold for reinforcement depassivation (cm), C_0 is the initial chloride concentration, C_s is the surface chloride concentration (per cent), C_{Cl} is the chloride concentration in depth and time (per cent) and C_{dep} is the chloride concentration threshold to depassivate the reinforcement (by weight of cement). Thus, to estimate the time for the chloride ions reach the reinforcement steel surface is necessary to consider $C_{Cl} = C_{dep}$.

To design Figure 6, it was necessary to fix some parameters, such as: $C_s=1.8$ and $C_{dep} = 0.4$ per cent by weight of cement.

Moreover, it is necessary to compare concrete adequacy to the same application. To do this, it is important to compare concretes of the same compressive strength and consistency measured by slump test. In this way, concrete of 80 MPa compressive strength were used as reference, and its binder content was extracted from the mix design nomogram (Figure 3).

With the binder content that corresponds to 80 MPa for each case studied (reference, metakaolin, silica fume), the cement content values were calculated and the respective chloride diffusion coefficients were estimated for each case using Figure 5. Thus, the data used in the construction of Figure 6 are presented in Table 6.

Figure 6 shows the relation between concrete cover and service life. It is clear that for concrete cover equal to 4 cm, the service life time of the structure is about 5 years for the reference concrete, 17 years (240 per cent increase) for the concrete with metakaolin admixture (10 per cent substituting cement) and 27 years (440 per cent increase) for the concrete with silica fume admixture (10 per cent substituting cement).

It is important to emphasize that the service life predictions presented in this work are only valid in the conditions below.

- The reinforced concrete structure is at the beginning of its service life (starting from the initiation period);
- The faster degradation agent is the chloride attack;
- Concrete subjected to immersion in water contaminated with chloride ions;
- No accidental external factor affected the properties of the concrete cover.

5. CONCLUSIONS

The conclusions expressed here apply to the characteristics of this work and materials. Any extrapolation to other materials or circumstances must be carefully conducted.

For concrete of the same consistency and cement content, the use of metakaolin and silica fume in the mix design of the concrete significantly reduced the water absorption, the voids volume and the chloride penetration in the concrete. These changes in the concrete mass transport are of great importance to extend the service life of a reinforced concrete structure exposed to marine environments. For this reason, the use of these admixtures in the mix proportion of concrete destined to constructions near the sea is of extreme importance. In this way, the use of these mineral admixtures in the mix proportioning of the concrete destined to this type of exposure is an important tool to be used.

que la concentración de cloruro alcanza el umbral de despasivación del armado (C_0), C_0 es la concentración inicial de cloruros, C_s es la concentración de cloruro en la superficie (%), C_{Cl} es la concentración de cloruro en profundidad y tiempo (%), y C_{dep} es el umbral de concentración de cloruro para despasivar la armadura (por peso de cemento). Así, para estimar el tiempo que tardan los iones cloruro en alcanzar la superficie de acero del armado es necesario considerar $C_{Cl} = C_{dep}$.

Para obtener la Figura 6 es necesario fijar una serie de parámetros, tales como: $C_s = 1,8\%$ y $C_{dep} = 0,4\%$ por peso de cemento.

Por otra parte, es necesario comparar la adecuación de hormigones a la misma aplicación. Para hacer esto es importante comparar hormigones con la misma resistencia a compresión y consistencia medida mediante el ensayo de asentamiento. De esta manera se usa como referencia un hormigón de 80 MPa de resistencia a compresión, y su contenido de conglomerante se extrae del nomograma de dosificación (Figura 3).

Con el contenido de conglomerante que corresponde a 80 MPa para cada caso estudiado (referencia, metacaolín, humo de sílice) se calculan los valores del contenido de cemento y se estiman los respectivos coeficientes de difusión de cloruros para cada caso usando la Figura 5. Así los datos usados para la creación de la Figura 6 se muestran en la Tabla 6.

La Figura 6 muestra la relación entre el recubrimiento de hormigón y la vida útil. Para un recubrimiento de 4 cm de hormigón, la vida útil de la estructura de hormigón es de alrededor de 5 años para el hormigón de referencia, 17 años (240 % de incremento) para el hormigón con adición de metacaolín (10 % de sustitución de cemento) y de 27 años (440 % de incremento) para el hormigón con adición de humo de sílice (10 % de sustitución de cemento).

Es importante recalcar que las predicciones de vida útil presentadas en este estudio solo son válidas en las siguientes condiciones:

- La estructura de hormigón armado está al principio de su vida útil (empezando desde el periodo de iniciación)
- El agente de degradación más rápido es el ataque de cloruros.
- El hormigón está sumergido en agua contaminada con iones cloruro.
- Ningún factor externo accidental afecta a las propiedades del recubrimiento de hormigón.

5. CONCLUSIÓN

Las conclusiones aquí expuestas se aplican solo a las características y materiales de este estudio. Cualquier

extrapolación a otros materiales y circunstancias debe realizarse con precaución.

Para hormigones con la misma consistencia y contenido de cemento, el uso de metacaolín y humo de sílice en el diseño de la mezcla del hormigón reduce significativamente la absorción de agua, el volumen de poros y la penetración de cloruros en el hormigón. Estos cambios en el transporte en la masa del hormigón son de gran importancia para aumentar la vida útil de una estructura de hormigón armado expuesta a ambientes marinos. Por esta razón, es de extrema importancia el uso de estas adiciones en la dosificación de hormigones destinados a construcciones cerca del mar. De esta manera, el uso de estas adiciones minerales en la dosificación del hormigón destinado a este tipo de exposición es una herramienta muy importante.

Comparando la eficacia de las dos adiciones, se puede afirmar que el metacaolín tiene un potencial para mejorar las propiedades de transporte, similar al correspondiente a hormigones con humo de sílice, adición puzolánica aceptada por los sectores técnico, científico y comercial.

Se ha demostrado que el metacaolín y el humo de sílice son capaces de reducir la carga pasante en el ensayo de migración de cloruros en un 84,3 % y un 90,2 % respectivamente. Esto demuestra la alta eficacia del metacaolín y del humo de sílice para fabricar hormigón de alta durabilidad destinado a regiones con una alta influencia de las salpicaduras con sales.

El método usado aquí para estimar la extensión de la vida útil permite concluir que la vida útil cuando se usa metacaolín y humo de sílice para reemplazar parte del cemento Portland aumenta en un 240 % y un 440 % respectivamente. Esta comparación se ha llevado a cabo en hormigones de la misma resistencia a compresión y consistencia para así comparar hormigones con el mismo uso.

Este es el punto en que se encuentra la mayor diferencia de comportamiento entre el metacaolín y el humo de sílice, presentando este último una mayor capacidad de aumentar la vida útil.

Este estudio propone una manera interesante de interpretar los resultados del coeficiente de difusión de cloruros. Las ventajas de este método son la posibilidad de hacer predicciones sobre la vida útil, la facilidad de interpretación y la correlación entre el recubrimiento de hormigón y la vida útil. Este procedimiento de interpretación puede convertirse en una herramienta importante para predecir la vida útil de las estructuras de hormigón armado. Sin embargo, es importante recalcar que esta aplicación está basada solo en el fenómeno de difusión de cloruros. Aún se desconoce como considerar otros fenómenos como la carbonatación y el ataque por sulfatos.

Finalmente, como información adicional, estudios recientes del Departamento de Construcción e In-

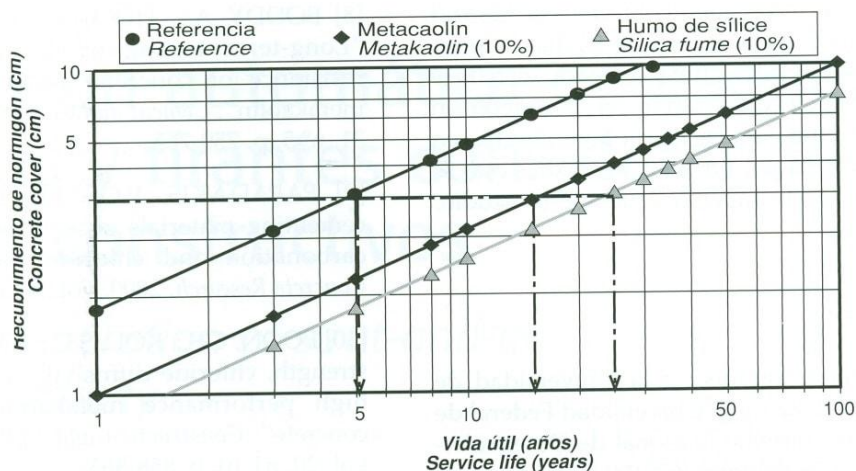


Figura 6. Influencia de las adiciones en la relación vida útil – recubrimiento de hormigón
 Figure 6. Influence of the admixtures in the relation service life – concrete cover

Tabla 6. Coeficientes de difusión de cloruros correspondientes a una resistencia a compresión de 80 MPa (asentamiento = 80 ± 10 mm)

Table 6. Chloride diffusion coefficients corresponding to compressive strength of 80 MPa (slump = 80 ± 10 mm)

Resistencia a compresión después de 28 días: 80 MPa Compressive strength after 28 days: 80 MPa			
Casos Estudiados Study cases	Contenido de conglomerante (kg/m ³) Binder content (kg/m ³)	Contenido de cemento (kg/m ³) Cement content (kg/m ³)	D _{ap} (cm ² /s) D _{ap} (cm ² /s)
Referencia / Reference	550	550	3.336E-08
Metacaolín / Metakaolin	492	442.8	1.000E-08
Humo de sílice / Silica fume	487	438.3	6.658E-09

Comparing the efficiency of the two mineral admixtures, it can be affirmed that metakaolin has potential for improving the transport properties similar to concretes with silica fume, that is a pozzolanic admixture accepted by the technical, scientific and commercial sectors.

It was demonstrated that metakaolin and silica fume are able to reduce the charge passed in the chloride migration test by 84.3 per cent and 90.2 per cent, respectively. This demonstrates the high efficiency of the metakaolin and silica fume for producing durable concrete destined to regions highly influenced by salt spray.

The method to estimate the service life extension used here allowed concluding that the service life time increased by 240 per cent and 440 per cent for metakaolin and silica fume admixtures used replacing part of Portland cement, respectively. This comparison was carried through for concretes of the same compressive strength and consistency to compare concretes with the same use.

This was the point at which greater difference in performance between metakaolin and silica fume was verified, with the latter admixture presenting greater capacity for extending service life time.

This work proposes an interesting way to interpret chloride diffusion coefficient results. The possibility of making service life predictions, easiness of interpretation and

correlation between concrete cover and service life are the advantages of this method. This interpretation procedure can thus become an important tool to predict the service life of reinforced concrete structures. However, it is important to verify that this is an application based exclusively on the chloride diffusion phenomenon. How to consider the other phenomena, like carbonation and sulfate attack still is unknown.

Finally, as additional information, recent works in the Civil Engineering-Construction Department of the Polytechnic University of Madrid indicate that in concretes over 91 days the improvement caused by the use of silica fume is reduced considerably compared to concrete without silica fume. As the service life predictions made in this study use specimens of 91 days, this is another variable that adds imperfections to the present work.

Acknowledgements

The authors would like to thank the University of São Paulo (POLI-USP), Federal University of Paraná (UFPR), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) for making this study possible by financially supporting it.

geniería Civil de la Universidad Politécnica de Madrid indican que en hormigones de más de 91 días la mejora lograda por el uso del humo de sílice se reduce considerablemente en comparación con hormigón sin humo de sílice. Como para las predicciones hechas en este estudio se han usado probetas de 91 días esto es una variable que añade imperfecciones a este estudio.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la Universidad de Sao Paulo (POLI – USP), a la Universidad Federal de Paraná (UFPR) al Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) y Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Sao Paulo (FAPESP) por financiar este estudio y hacerlo posible.

REFERENCIAS / REFERENCES

- [1] AİTCIN, P.-C. "Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow". *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, nº 9, p. 1349-1359.
- [2] AİTCIN, P.-C. *Binders for durable and sustainable concrete*. Routledge, 2007. 528 p. (Modern Concrete Technology Series, 16). ISBN: 978-0-415-38588-6.
- [3] FREYERMUTH, C.L. "Life-Cycle Cost Analysis for Large Segmental Bridges". *Concrete International*, 2001, vol. 23, nº 2, p. 89-95.
- [4] MEHTA, K. "Reducing the Environmental Impact of Concrete". *Concrete International*, 2001, vol. 23, nº 10, p. 61-66.
- [5] HISADA, M.; NAGATAKI, S.; OTSUKI, N. "Evaluation of mineral admixtures on the viewpoint of chloride ion migration through mortar". *Cement and Concrete Composites*, 1999, vol. 21, nº 5-6, p. 443-448.
- [6] THOMAS, M.D.A.; BAMFORTH, P.B. "Modelling chloride diffusion in concrete effect of fly ash and slag". *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29, nº 4, p. 487-495.
- [7] HASSAN, K.E. ; CABRERA, J.G.; MALIERE, R.S. "The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete". *Cement and Concrete Composites*, 2000, vol. 22, nº 4, p. 267-271.
- [8] BODDY, A.; HOOTON, R.D.; GRUBER, K.A. "Long-term testing of the chloride-penetration resistance of concrete containing high-reactivity metakaolin". *Cement and Concrete Research*, 2001, vol. 31, nº 5, p. 759-765.
- [9] PAPADAKIS, V.G. "Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress". *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, nº 2, p. 291-299.
- [10] POON, C.S.; KOU, S.C.; LAM, L. "Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete". *Construction and Building Materials*, 2006, vol. 20, nº 10, p. 858-865.
- [11] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). "Standard Specification for Portland Cement. ASTM C 150-11". *Annual book of ASTM Standards*. West Conshohochen, PA: ASTM, 2011.
- [12] MEDEIROS, M.H.F.; HOPPE FILHO, J.; HELENE, P. "Influence of the slice position on chloride migration tests for concrete in marine conditions". *Marine Structures*, 2009, vol. 22, nº 2, p. 128-141.
- [13] MEDEIROS, M.H.F. *Contribution to the durability study of surface treated concrete exposed to chloride ions action*. PhD Thesis. São Paulo, Brazil: University of São Paulo, 2008.
- [14] BERKE, N.S.; HICKS, M.C. "Estimating the life cycle of reinforced concrete decks and marine piles using laboratory diffusion and corrosion data". V. Chacker (ed.) *Corrosion forms and control of infrastructure*, ASTM STP 1137". Philadelphia: ASTM, 1992. p. 207-231.
- [15] ANDRADE, C.; WHITING, D. "A comparison of chloride ion diffusion coefficients derived from concentration gradients and non-steady state accelerated ionic migration". *Materials and Structures*, 1996, vol. 29, p. 476-484.
- [16] MEDEIROS, M.H.F.; HELENE, P. "Surface treatment of reinforced concrete in marine environment: Influence on chloride diffusion coefficient and capillary water absorption". *Construction and Building Materials*, 2009, vol. 23, nº 3, p. 1476-1484.
- [17] HELENE, P. "Durabilidad, interpretación y evaluación de resultados". Casanovas (Ed.) *Manual de Diagnóstico e Intervención en Estructuras de Hormigón Armado*. Barcelona: Col·legi d'Aparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona, 2000, p. 87-102.