

**The Materials Research Society (MRS)**

**XI NACE Central Mexico Section**

**International Congress**

**XXI International Materials Research Congress 2012**

**Cancún, México**

**Pedro Montes-García**

Instituto Politécnico Nacional CIIDIR Unidad  
Oaxaca  
Hornos No. 1003, Santa Cruz Xoxocotlán  
C.P. 71230, Oaxaca, México.  
Tel: 01 (951) 51 70610, Fax: 01 (951) 51 70400

**Víctor Jiménez-Quero**

Instituto Politécnico Nacional CIIDIR Unidad  
Oaxaca  
Hornos No. 1003, Santa Cruz Xoxocotlán  
C.P. 71230, Oaxaca, México.  
Tel: 01 (951) 51 70610, Fax: 01 (951) 51 70400  
E-mail: victor.jimenez@cimav.edu.mx

Miguel de Cervantes No. 120 Complejo  
Industrial Chihuahua  
C.P. 31109 Chihuahua, Chihuahua, México.  
Tel: (52) 614 439 11 35

**José Chacón-Nava**

Centro de Investigación en Materiales  
Avanzados S.C. Unidad Chihuahua  
Miguel de Cervantes No. 120 Complejo  
Industrial Chihuahua  
C.P. 31109 Chihuahua, Chihuahua, México  
Tel: (52) 614 439 11 35

Centro de Investigación en Materiales  
Avanzados S.C. Unidad Chihuahua

**“EFFECTS OF W/C, FLY ASH AND CALCIUM NITRITE  
ON CORROSION OF STEEL IN HIGH PERFORMANCE  
CONCRETE WITH A CONSTRUCTION JOINT”**

## **ABSTRACT**

This research analyses the effectiveness of the water-to-cement ratio (w/c), fly ash and a calcium nitrite based corrosion inhibitor to prevent the corrosion of reinforcing steel embedded in high performance concrete with a construction joint. The interactive effect between the inhibitor and fly ash was evaluated because the occurrence of a negative effect when both ingredients are added together in a concrete mixture has been reported. All the concrete mixtures studied in this investigation had 8.2% of silica fume. Twenty seven prismatic concrete specimens were fabricated with dimensions of 5.5 x 23 x 30 cm each containing two steel rods embedded for the purpose of corrosion monitoring. The specimens were exposed to a simulated marine environment with two daily cycles of wetting and drying for one year. To evaluate the deterioration of the specimens, visual inspection, corrosion potentials and linear polarization resistance tests were carried out. The results indicate that the use of a low w/c, the addition of fly ash and the addition of the corrosion inhibitor contributed to the reduction of the corrosion of steel in the concrete specimens. The results further suggest that the combination of fly ash and corrosion inhibitor does not promote the deterioration of concrete.

**Keywords:** Silica fume, corrosion potentials, linear polarization resistance

## **RESUMEN**

Esta investigación analiza la efectividad de la relación agua-cemento ( $a/c$ ), ceniza volante y un inhibidor de corrosión a base de nitrito de calcio para evitar la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto de alto comportamiento con una junta constructiva. El efecto interactivo entre el inhibidor y la ceniza volante se evaluó porque la aparición de un efecto negativo ha sido reportada cuando ambos ingredientes se añaden juntos en una mezcla de concreto. Todas las mezclas de concreto estudiadas en esta investigación tenían 8,2% de humo de sílice. Veinte siete especímenes prismáticos de concreto fueron fabricados con dimensiones de 5,5 x 23 x 30 cm cada uno con dos barras de acero embebidas con el propósito de monitorear la corrosión.

Los especímenes fueron expuestos a un ambiente marino simulado con dos ciclos diarios de humedecimiento y secado durante un año. Para evaluar el deterioro de los especímenes se llevaron a cabo pruebas de inspección visual, potenciales de corrosión y resistencia a la polarización lineal. Los resultados indican que el uso de una baja relación  $a/c$ , la adición de ceniza volante y la adición del inhibidor de la corrosión contribuyeron a la reducción de la corrosión del acero en los especímenes de concreto. Los resultados también sugieren que la combinación de las cenizas volantes y el inhibidor de corrosión no promueven el deterioro del concreto.

**Palabras clave:** Humo de sílice, potenciales de corrosión, resistencia a la polarización lineal

## **INTRODUCCIÓN**

Anteriormente se consideraba al concreto reforzado como químicamente inerte e impermeable al paso de líquidos y gases; sin embargo, actualmente se sabe que no lo es, ya que las estructuras que lo emplean son susceptibles a fallar por corrosión, al oxidarse las varillas de acero en el interior del concreto, provocando agrietamientos a consecuencia de esta oxidación (Del Valle et al., 2001).

Existen métodos sencillos y de uso frecuente para evaluar la corrosión del acero de refuerzo, entre ellos se encuentra la observación, pero debido a la naturaleza electroquímica del proceso de la corrosión, la medición de potenciales y la resistencia a la polarización lineal, son algunos de los métodos electroquímicos más usados para determinar la condición de la corrosión en un sistema. (Alan D. Zdunek y David Prine, 1995).

Debido a la importancia del problema de la corrosión del acero embebido en el concreto reforzado, se han propuesto diferentes métodos para prevenirlo; sin embargo, debido a la naturaleza tan compleja del fenómeno, cada método parece proporcionar escasa protección al acero de refuerzo. Se considera que la combinación de dos más métodos de prevención puede ser una buena alternativa para disminuir esta corrosión (Montes y col., 2004-C)

Investigaciones previas indican que la combinación de ceniza volante con otros materiales cementantes suplementarios y aditivos químicos puede proporcionar concretos de alto desempeño económicos y durables (Malotra, 1999). Así también, que el inhibidor de corrosión a base de nitrito de calcio, además de mejorar el desempeño de la ceniza volante en la corrosión del acero, no afecta las características mecánicas del concreto y es compatible con el humo de sílice (Berke, 1991); es decir, no tiene efectos negativos en las propiedades del concreto fresco y endurecido, sin embargo, la cantidad de ceniza volante debe ser limitada a 20%, para evitar la segregación de los ingredientes durante el proceso de mezclado (Montes, 2002).

Montes (2002) menciona también que el inhibidor y la ceniza volante por sí solos no proveen suficiente protección contra la corrosión, pero al parecer la combinación de los dos muestra un beneficio significativo en concreto de alto desempeño, incrementando la resistencia a la difusión de cloruros (Montes y col., 2003; Montes y col., 2004-A; Montes y col., 2004-C; Montes y col., 2006). Además, en este estudio se reporta que dicha combinación no causa efectos indeseables en la resistencia a la compresión del concreto (Montes, 2002; Montes, 2005).

Por otra parte, otros autores han mencionado que la combinación de ceniza volante e inhibidor de la corrosión parece tener efectos perjudiciales, disminuyendo la resistencia a la difusión del ión cloruro (Li y col., 1999). Los mismos autores sugieren que el inhibidor de la corrosión es responsable del incremento del diámetro de microporo causada por la reacción secundaria de la hidratación de la ceniza volante, así como la disminución del esfuerzo a la compresión del concreto (Li y col., 2000). Ma y col. (1998) indican que la adición de nitrito de calcio en el concreto de alto desempeño, en combinación con la ceniza volante, debilita la resistencia del concreto a la difusión del ión cloruro y reduce la resistencia a la compresión.

Los resultados reportados en la literatura sobre el uso de inhibidores de corrosión, ceniza volante y concreto de alto desempeño, cuando se usan para prevenir la corrosión, difieren considerablemente; por lo tanto, se requiere llevar a cabo más investigaciones en donde se evalúen no solamente los efectos principales causados por los métodos en estudio, sino

también las interacciones que resulten de las combinaciones de dichos métodos, lo cual se aborda en el presente trabajo.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Materiales y especímenes

Los materiales usados en el programa de pruebas fueron los siguientes:

Cemento portland, se utilizó cemento tipo CSA 10L-SF con bajo contenido de álcalis y 8.2 % de humo de sílice en todas la mezclas. La composición química y propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1. Análisis físico y químico del cemento utilizado**

Composición química	Resultado	Propiedades físicas	Resultado
Sílice (SiO <sub>2</sub> )	26.7 %	Fineza malla 45mm	94.3 % pasa
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.0 %	Blaine (superficie específica)	555m <sup>2</sup> /kg
Óxido de hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2.9 %	Tiempo de fraguado Vicat	125 minutos
Óxido de calcio total (TCaO)	59.6 %	Expansión en autoclave	0%
Óxido de magnesio Oxide (MgO)	0.9 %	Resistencia a la compresión a 3 días	26.0 MPa
Trióxido de azufre	2.7 %	Resistencia a la compresión a 7 días	35.1 MPa
Pérdidas por ignición	1.7 %	Resistencia a la compresión a 28 días	55.1 MPa
Óxido de calcio libre (FCaO)	1.5 %	% humo de sílice	8.2 %
Álcalis equivalente (as Na <sub>2</sub> O)	0.46 %		

Ceniza volante. La ceniza volante utilizada fue Tipo F de acuerdo a la clasificación de la ASTM (ASTM 2000), sus propiedades físicas y químicas, así como sus características se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2. Análisis físico y químico de la ceniza volante utilizada**

<b>Especificaciones para ceniza volante Clase F</b>			
<b>Propiedades físicas</b>	<b>Resultado</b>	<b>ASTM C618-94</b>	<b>CSA A23.5-M86</b>
Índice de actividad resistente con cemento portland a 7 días	81.3	Mín. % del control, 75	Mín. % of control,68
a 28 días	87.1	Mín. % del control, 75	Mín. % of control, 75
Fineza: % retenido en malla de 45 mm	13.2	Máx 34%	Máx. 34%
Sanidad en autoclave: expansión o contracción, %	0.03	Máx. 0.8%	Máx 0.8%
Requerimiento de agua: % of control	95.0	Máx. 105%	N/A
<b>Composición química</b>			
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO <sub>3</sub> , % (35.0 + 15.2 +31.4)	81.6	70.0 %	N/A
SO <sub>3</sub> , %	2.01	5.0%	Máx. 5%
Contenido de humedad, %	0.15	3.0%	Máx. 3%
Pérdidas por ignición, %	2.03	6.0%	Máx. 12%
Densidad relativa	2.5	---	---
Carbón, %	0.45	---	---
Álcalis totales, %	1.70	---	---
Álcalis solubles, %	0.138	---	---

Agregados. El agregado grueso utilizado fue calizo con tamaño máximo de 12.5 mm y densidad relativa de 2.69. El agregado fino fue arena de río con módulo de finura de 2.65 y densidad relativa de 2.62.

Aditivos químicos. Los aditivos químicos utilizados fueron un inclusor de aire ASTM C260, un retardante de fraguado ASTM C494 y un superplastificante ASTM C494 (ASTM 2000).

Inhibidor de corrosión. Se utilizó un inhibidor comercial a base de nitrito de calcio que contenía un mínimo de 30% de nitrito de calcio.

Ambiente marino simulado. La solución con cloruros se preparó de acuerdo a las recomendaciones de la ASTM D 1141-90.

### Diseño de mezclas

La preparación de la mezclas de concreto se realizó con base en un diseño factorial  $3^3$  considerando tres relaciones agua/cemento (0.29, 0.37 y 0.45), tres contenidos de ceniza volante (0%, 20% y 40%) y tres dosis de inhibidor de corrosión (0, 12.5 y 25 l/m<sup>3</sup>). Se diseñaron en total 27 mezclas de acuerdo con el método propuesto por Mehta y Aïtcin (1990). Las cantidades de ingredientes para cada mezcla se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3.- Proporcionamiento de mezclas**

No de mezcla	CV Kg	Cem Kg	A G	AF	Agua	IA	SP	R	IC	A/C
L-1	0	544	1029	664	154	587	2844	1087	0	0.28
L-2	0	544	1029	664	155	1413	2844	1087	12500	0.29
L-3	0	544	1029	664	155	1859	2844	1087	25000	0.29
L-4	87	422	992	646	148	1049	2202	1052	0	0.29
L-5	87	422	992	646	148	1498	1857	1052	12500	0.29
L-6	87	422	992	646	148	1798	1782	1052	25000	0.29
L-7	177	317	987	650	145	1048	841	1051	0	0.29
L-8	177	317	987	650	145	1198	938	1051	12500	0.29
L-9	177	317	987	650	145	1048	946	1051	25000	0.29
L-10	0	441	997	702	164	591	1491	1037	0	0.37
L-11	0	441	997	702	164	649	1240	1037	12500	0.37
L-12	0	441	997	702	164	591	1063	1037	25000	0.37
L-13	73	351	985	694	158	803	839	512	0	0.37
L-14	73	351	985	694	157	657	941	512	12500	0.37
L-15	73	351	986	694	158	730	751	512	25000	0.37
L-16	150	268	993	699	155	845	941	0	0	0.37
L-17	150	268	993	699	155	705	676	0	12500	0.37
L-18	150	268	993	699	155	691	367	0	25000	0.37
L-19	0	371	957	690	167	609	0	995	0	0.45
L-20	0	371	957	691	166	538	0	995	12500	0.45
L-21	0	371	957	691	166	425	0	995	25000	0.45
L-22	63	300	963	707	165	427	273	390	0	0.45
L-23	63	300	963	707	164	428	0	390	12500	0.45
L-24	63	300	963	748	163	214	0	390	25000	0.45

No de mezcla	CV Kg	Cem Kg	A G	AF	Agua	IA	SP	R	IC	A/C
L-25	132	236	992	730	166	323	397	0	0	0.45
L-26	132	236	992	728	166	397	0	0	12500	0.45
L-27	132	236	992	728	166	161	0	0	25000	0.45

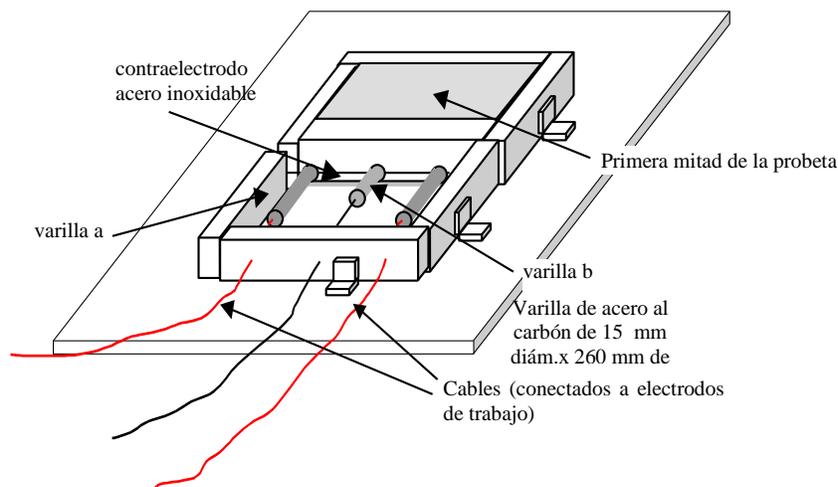
CV= Ceniza Volante, Cem= Cemento, AG= agregado Grueso, AF= Agregado Fino, IA= Includor de Aire, SP= Superplastificante, R= Retardante, IC= Inhibidor de Corrosión, A/C= Relación Agua/Cemento

## Características de los especímenes

Se elaboraron 27 especímenes prismáticos de concreto con dimensiones de 0.23 m x 0.30 m x 0.55 m, en los cuales se embebieron dos varillas de acero al carbono de 15 mm de diámetro.

El espesor de recubrimiento fue de  $20 \pm 2$  mm para acelerar el proceso de la corrosión. Se incluyó un contra electrodo para efectuar las lecturas de resistencia a la polarización lineal (RPL) el cual consistió en una varilla de acero inoxidable de 15 mm de diámetro x 150 mm de largo. Las varillas de acero al carbono tenían conectados cables para la realización de las pruebas electroquímicas.

La junta constructiva se simuló preparando los especímenes en dos mitades. La primera mitad se coló en un día, y al siguiente día se preparó concreto con las mismas características y se coló la segunda mitad (Figura 1).



**Figura 1.- Características de los especímenes utilizados**

## **Simulación del ambiente marino**

El ambiente marino artificial se simuló durante un año en una cámara en la cual se variaba la temperatura en un rango de  $26 \pm 2$  ° C para el ciclo húmedo, y  $55 \pm 2$  ° C para el ciclo seco; esto representa el efecto de la marea mediante ciclos de humedecimiento y secado.

### **Pruebas**

La actividad corrosiva en el acero de refuerzo se monitoreó usando la técnica de la resistencia a la polarización lineal (RPL) conforme a la norma ASTM G59, G102-89 y C876-91, utilizando el equipo CMS 105® (GAMRY Instruments Inc). Se utilizó como referencia un electrodo saturado de calomel (cloruro de mercurio).

La constante de proporción fue de 26 mV como se recomienda por Alonso et al. (1998); estas mediciones se efectuaron a los 60, 120, 180, 240, 300 y 360 días. Las lecturas de potenciales de corrosión fueron realizadas utilizando la técnica de media celda conforme a la norma ASTM C876-91.

Al término de cada sesión de las pruebas electroquímicas se realizó inspección visual de las caras de los especímenes para verificar su estado, con el fin de encontrar indicios de corrosión, tales como manchas de óxido, grietas paralelas a la varilla de acero o concreto deteriorado.

Después de un año de exposición al ambiente marino simulado a los especímenes se les realizó la autopsia para evaluar el daño y estimar el área superficial de corrosión ( $A_{corr}$ ).

## RESULTADOS

### Inspección visual

El registro de la condición de los especímenes se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4.- Inspección visual de los especímenes

A/C	CV (%)	IC (L/m <sup>3</sup> )	Especimen	Meses					
				2	4	6	8	10	12
0.29	0	0	L1	-	-	-	-	-	-
		12.5	L2	-	-	-	-	b	b
		25	L3	-	-	-	-	-	-
	20	0	L4	-	-	-	-	-	-
		12.5	L5	-	-	-	-	-	-
		25	L6	-	-	-	-	-	-
	40	0	L7	-	-	-	-	-	-
		12.5	L8	-	-	-	-	-	-
		25	L9	-	-	-	-	-	-
0.37	0	0	L10	-	-	-	-	-	-
		12.5	L11	-	-	-	-	-	-
		25	L12	-	-	-	-	-	-
	20	0	L13	-	-	-	b	a,b	a,b
		12.5	L14	-	-	-	-	-	-
		25	L15	-	-	-	-	-	-
	40	0	L16	-	-	-	-	-	-
		12.5	L17	-	-	-	-	-	-
		25	L18	-	-	-	-	b	b
- = buena condición, a= grieta paralela a la varilla a, b = grieta paralela a la varilla b, * =concreto deteriorado, cc= manchas de óxido.									

Tabla 4.- Inspección visual de los especímenes segunda parte

A/C	CV (%)	IC (L/m <sup>3</sup> )	Especimen	Meses					
				2	4	6	8	10	12
				0.45	0	0	L19	-	-
12.5	L20	-	-			-	a	a,b,*	a,b,cc,*
25	L21	-	-			-	a	a,b,cc,*	a,b,cc,*
20	0	L22	-		-	-	a	a	a,b
	12.5	L23	-		-	-	-	a,b	a,b
	25	L24	-		-	-	-	a	a,b
40	0	L25	-		-	-	-,*	-,*	b,*,
	12.5	L26	-		-	-	-,*	-,*	a,*,
	25	L27	-		-	-	-,*	-,*	-,*

- = buena condición, a= grieta paralela a la varilla a, b = grieta paralela a la varilla b,  
\* =concreto deteriorado, cc= manchas de óxido.

### Influencia de la relación agua cemento

Los datos en la Tabla 4 muestran una notable influencia de la relación agua/cemento en la resistencia del concreto al agrietamiento, debido a que en relaciones bajas no se registró deterioro de la superficie de los especímenes; sin embargo, con relaciones agua/cemento de 0.45 se registraron deterioros físicos a partir de los ocho meses de exposición, mostrándose grietas paralelas a las varillas de refuerzo y manchas de óxido a partir de los 10 meses de exposición.

Esto confirma que la resistencia a la tensión del concreto está en función de la relación agua/cemento; es decir, a menor relación agua/cemento, mayor resistencia a la tensión y por lo tanto, mayor resistencia al agrietamiento causado por la corrosión.

### Influencia de la ceniza volante

Los especímenes con altas relaciones agua/cemento que contenían ceniza no presentaron manchas de óxido, a diferencia del espécimen sin ceniza. Además, se observa que el espécimen que contenía el 20% de ceniza volante presentó menos agrietamiento que aquel que no las contenía, mientras que del espécimen con 40% de ceniza sólo se registró deterioro en la superficie del concreto. Con base en lo anterior se concluye que la adición de ceniza volante no tiene el mismo efecto en relaciones altas y bajas, por lo que se requiere analizar con más detalle las posibles interacciones entre estas variables.

### Influencia del inhibidor de corrosión

La adición del inhibidor de corrosión a base de nitrito de calcio en la mezcla de concreto con una relación agua/cemento de 0.29 muestra un efecto negativo en las condiciones físicas de la superficie de los especímenes de concreto. Este efecto no se observa para relaciones agua/cemento de 0.37 y 0.45, por lo que como en el caso de la ceniza el análisis de las interacciones entre variables es de suma importancia.

### Efecto interactivo de las variables

La combinación de ceniza volante e inhibidor de corrosión en las tres relaciones agua cemento ayudaron a disminuir el deterioro físico causado por la corrosión de la varilla de refuerzo y mostraron menos agrietamientos paralelos a la varilla en los especímenes que contenían mayor cantidad de ceniza e inhibidor. Esto fue aún más evidente en la combinación de 40% de ceniza y 25 L/m<sup>3</sup> de inhibidor, aunque para este caso se registró delaminación en la superficie del concreto, por lo que el deterioro superficial sugiere que el uso de este concreto puede ser limitado en las condiciones de exposición estudiadas.

### Potenciales de corrosión

Los potenciales de corrosión ( $E_{corr}$ ) obtenidos se analizaron contra el electrodo de referencia (calomel), según los criterios de la ASTM-C-876 que se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5. Criterios de la ASTM de corrosión del acero en el concreto para diferentes electrodos de referencia**

Cobre/Sulfato de cobre	Plata/cloruro de plata	Electrodo de Hidrógeno	Calomel	Condición de corrosión
>-200 mV	>-106 mV	>+116 mV	>-126 mV	Baja (10% de riesgo de corrosión)
-200 a -350 mV	-106 a -256 mV	+116 a -34 mV	-126 a -276 mV	Incierta
<-350 mV	<-256 mV	<-34 mV	<-276 mV	Alta (<90% de riesgo de corrosión)
<-500 mV	<-406 mV	<-184 mV	<-426 mV	Corrosión severa

## Influencia de la relación agua/cemento en los valores de $E_{corr}$

Los resultados se muestran en la gráfica a) de Figura 2. Las relaciones agua/cemento de 0.29 y 0.45 mostraron que las lecturas  $E_{corr}$  tienden a valores de mayor probabilidad de riesgo de corrosión (mayor de 90%), por lo que se considera que altas cantidades de cemento contribuyen a inducir micro grietas no apreciables a simple vista (lo cual es corroborado la inspección visual); sin embargo, se observa que con la relación agua/cemento de 0.37, la cual tiene un contenido de cemento intermedio respecto a las relaciones agua/cementantes mencionadas, se registran valores bajos de probabilidad de corrosión (10% de riesgo de corrosión).

Estos resultados corroboran lo propuesto por Castro y col. (1997), quienes sugieren que la difusión de los iones cloruro es mayor cuanto más grande es la relación agua/cemento; por otra parte, Metha (1999) reporta que las relaciones bajas reducen la permeabilidad del concreto; sin embargo como se observa en la relación agua/cemento de 0.37, esto no necesariamente se cumple, ya que otros factores deben también ser considerados, debido a que relaciones bajas de agua/cemento por si solas de determinan la durabilidad o aún la permeabilidad del concreto (Neville, 1999).

## Influencia de la ceniza volante en los valores de $E_{corr}$

El análisis de datos de las gráficas a), b) y c) de la figura 2, sugiere una disminución de los valores de probabilidad de corrosión para la relación agua/cemento de 0.45, cambiando de valores de probabilidad severa de corrosión (mayor de 90%), a valores de probabilidad de corrosión menores de 90% con la adición de 20% y 40% de ceniza volante respectivamente.

En relaciones agua/cemento de 0.29 se observa un efecto benéfico con la incorporación de ceniza volante, al disminuir los valores de probabilidad de corrosión, encontrándose un mejor desempeño con la adición de 20% de ceniza.

Por lo tanto, se concluye que la ceniza volante tiene un efecto benéfico en la disminución de la probabilidad de la corrosión del acero de refuerzo, debido a que ayuda a disminuir la corrosión del acero de refuerzo limitando la penetración de iones cloruro (Thomas y Bamforth, 1999; Malhotra, 1994; Gjorv, 1995). Este efecto se logra mejorando la microestructura. Esto corrobora lo reportado por Malhotra y Ramezaniapour (1994), quienes mencionan que la ceniza volante en concreto endurecido incrementa la

permeabilidad del concreto; sin embargo, esto ocurre a edades tempranas, lo cual se evidencia bajo las condiciones y duración del estudio realizado.

## **Influencia del efecto del inhibidor de corrosión en los valores de**

### **$E_{corr}$**

Las gráficas a), d) y g) de la figura 2, muestran que el contenido del inhibidor ayuda a disminuir la probabilidad de corrosión las relaciones agua/cemento de 0.29 y 0.37. Los resultados muestran que el 90% de probabilidad de corrosión del espécimen sin inhibidor se redujo a 50% y 10% al adicionarle 12.5 L/m<sup>3</sup> y 25 L/m<sup>3</sup> de inhibidor, respectivamente. Sin embargo, para relaciones agua/cemento de 0.45 no mostraron ningún efecto sobre la disminución del riesgo de probabilidad de corrosión.



Los resultados indican que el inhibidor de corrosión a base de nitrito de calcio ayuda a formar una capa en la zona anódica para proteger a la capa pasivante (o repararla), modificando las condiciones para el desarrollo de la corrosión. Según lo reportado en otras investigaciones, el inhibidor retrasa la corrosión del acero de refuerzo para concretos con relaciones agua/cemento menores a 0.5 (Berke y Weil, 1994); así también, que se sugiere que su eficiencia inhibidora en relaciones agua/cemento altas se ve disminuida a menos que una gran cantidad de este producto sea agregado a la mezcla de concreto (Nmai y McDonal 1999). Sin embargo, como se observa en la etapa de inspección visual, la delaminación en la superficie del concreto observado con la adición del inhibidor de corrosión en la relación agua/cemento de 0.45, indica que el inhibidor pudo haber provocado que se incremente el volumen de los micropros, según lo reportado por Li y col. (2000).

### **Efecto interactivo de las variables en los valores de $E_{corr}$**

En esta etapa se analizaron los datos de las gráficas de la figura 2, en las cuales se observa una mayor disminución de los valores de probabilidad de corrosión para la relación agua/cemento de 0.29; la combinación de 20% de ceniza volante y de inhibidor (12.5 y 25 L/m<sup>3</sup>) muestra una reducción de los valores de  $E_{corr}$ , de valores menores de 90% de probabilidad de corrosión sin adiciones, a valores de 10% de probabilidad de riesgo, mientras que con los mismos contenidos de inhibidor y la adición de 40% de ceniza volante se observan valores de 50% de probabilidad de corrosión.

Para la relación agua/cemento de 0.45 se observa que, a mayores cantidades de ceniza e inhibidor de corrosión, se obtienen valores de menor probabilidad de riesgo a la corrosión; esto es, de valores de corrosión severa (mayor de 90% de riesgo). La combinación de 40% de ceniza y 25 L/m<sup>3</sup> redujo los valores a 10% de riesgo de corrosión. También se observa en la gráfica h) que las relaciones agua/cemento de 0.29 y 0.37, en combinación de 20% de ceniza volante y 25 L/m<sup>3</sup> de inhibidor, se obtuvieron valores de menor riesgo de corrosión.

Por lo tanto, se concluye que en relaciones agua/cemento altas y bajas, la combinación de altos contenidos de ceniza volante con altos contenidos de inhibidor disminuye los valores de riesgo de corrosión, lo que no coincide con lo mencionado en otras investigaciones, en las cuales se reporta que la combinación de ceniza volante e inhibidor en el concreto de alto desempeño debilita la resistencia de éste a la difusión de los cloruros, siendo perjudicial para el concreto debido a que aceleran la corrosión del acero de refuerzo (Li y Col.,2000). Se observó también una mayor influencia del contenido de la ceniza volante la cual limita en ingreso de los cloruros que provocan la corrosión del acero de refuerzo (ACI 2001).

## Análisis de densidades de corrosión

Los resultados de las densidades de corrosión ( $I_{corr}$ ) obtenidos utilizando la técnica de la resistencia a la polarización lineal (RPL) se analizaron según los criterios mostrados en la Tabla 6.

**Tabla 6. Condición de la corrosión según la lectura de  $I_{corr}$**

Valor de $I_{corr}$	Condición de la corrosión
$<0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	Pasiva
$0.1 \text{ a } 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	De baja a moderada
$0.5 \text{ a } 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	De moderada a alta
$>1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	Alta

Fuente: Bromfield, 1997

## Influencia de la relación agua/cemento en los valores de $I_{corr}$

Al analizar los datos de la gráfica a) en la Figura 3, se muestra la influencia de la relación agua/cemento: para la relación agua/cemento de 0.45 se observan valores que muestran un efecto perjudicial en la condición de corrosión de la varilla de refuerzo, obteniéndose valores de alto porcentaje de corrosión a un año de exposición.

Por otra parte, para la relación agua/cemento de 0.29 se observan valores de baja a moderada condición; por lo tanto, se considera que, de manera similar que en los valores observados de  $E_{corr}$ , la condición de corrosión alta en relaciones agua/cemento de 0.45 es provocada por la porosidad del concreto, mientras que en la relación agua cemento de 0.29 las micro grietas son producidas por la expansión del mismo; encontrándose además en la relación agua/cemento de 0.37 valores de condición pasiva de la varilla de refuerzo. De esta manera se demuestra que la influencia de la relación agua/cemento en los valores de  $I_{corr}$  es muy marcada, y que la velocidad de corrosión es mayor para relaciones agua/cemento mayores, según lo reportan Otsuki y col. (2000).

## Influencia de las ceniza volante en los valores de $I_{corr}$

Los resultados en las gráficas a), b) y c) de la figura 3 muestran la influencia de la ceniza volante en las condiciones de corrosión del refuerzo para la relación agua/cemento 0.45. Se observa una condición de corrosión alta para la mezcla sin ceniza volante, y disminución gradual de dicha condición a moderada y baja cuando se le adicionó 20 y 40% de ceniza volante, respectivamente.

Se observa el mismo efecto de la ceniza en la relación agua/cemento de 0.29, de tal manera que la adición de ceniza mejoró la condición, de moderada a baja, a una condición de pasividad de la varilla de refuerzo.

Por lo tanto, se concluye que la ceniza volante tiene un efecto benéfico en la disminución de la condición de la corrosión del acero de refuerzo.

### **Influencia del inhibidor de corrosión en los valores de $I_{corr}$**

Al analizar los datos mostrados en las gráficas a), d) y g) de la figura 3, se observa que la adición del inhibidor de corrosión ayudó a disminuir la corrosión en relaciones agua/cemento de 0.29 y 0.37. En condiciones moderada a baja velocidad de corrosión sin inhibidor, la adición de 12.5 y 25 L/m<sup>3</sup> de inhibidor de corrosión disminuyó la velocidad de corrosión a condiciones de pasividad del acero de refuerzo; sin embargo, en las relaciones agua/cemento de 0.45 no se observa este efecto.

### **Efecto interactivo de las variables en los valores de $I_{corr}$**

Con base en el análisis de las gráficas de la figura 3 en las cuales se observa que la combinación de ceniza volante e inhibidor de corrosión disminuye la velocidad de corrosión para las relaciones agua/cemento estudiadas, y que a mayores cantidades de ceniza e inhibidor de corrosión se observan menores velocidades de la corrosión del acero de refuerzo, se concluye que la combinación de ceniza volante e inhibidor de corrosión disminuye la corrosión de concreto reforzado cuando es sometido a un ambiente contaminado con cloruros.

### **Análisis de datos de áreas de corrosión**

En esta etapa se analizan los datos obtenidos después de un año de exposición de los especímenes en un ambiente marino simulado, mediante la medición de las áreas de superficiales de corrosión ( $A_{corr}$ ) de las varillas, en la Figura 4 se muestran los datos de los resultados obtenidos.

### **Influencia de la relación agua/cemento en los valores de $A_{corr}$**

Al analizar los resultados se observa que en las relaciones agua/cemento de 0.29 y 0.45 se obtuvieron valores de  $A_{corr}$  superiores a los obtenidos en la relación agua/cemento de 0.37, corroborando los valores obtenidos para  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$ , como se observa en los datos de las gráficas a), b) y c) de la figura 4. Es evidente que la relación agua/cemento tiene un efecto significativo en las áreas  $A_{corr}$ .



### **Influencia de las ceniza volante en los valores de $A_{corr}$**

Como muestran los datos de la figura 4 a), para la relación agua/cemento de 0.29, la adición de ceniza volante disminuye los valores de  $A_{corr}$ , observándose una mayor disminución con adiciones del 20% de ceniza volante; sin embargo, para la relación agua/cemento de 0.37 no se observa que la ceniza volante contribuya a disminuir los valores de  $A_{corr}$ . Los resultados para la relación agua/cemento de 0.45 fueron similares a los de 0.37, no obstante, en este caso la adición del 40% de ceniza volante disminuyó el valor de  $A_{corr}$ . Lo anterior sugiere que para altas relaciones agua-cemento se requiere una mayor cantidad de ceniza volante

### **Influencia del inhibidor de corrosión en los valores de $A_{corr}$**

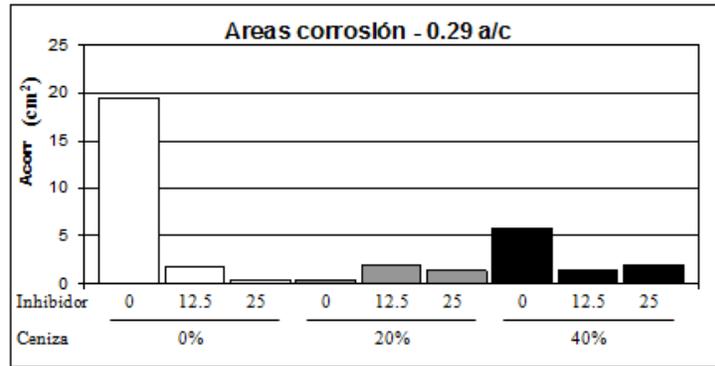
En la figura 4 a) se observa que para la relación agua/cemento de 0.29 el contenido de inhibidor contribuyó a disminuir significativamente los valores de  $A_{corr}$ ; sin embargo, para la relación agua/cemento de 0.37, sólo el contenido de 12.5 L/m<sup>3</sup> de inhibidor disminuyó el valor de  $A_{corr}$ , caso contrario se muestra en la figura 4 c), en la cual se observa que para la relación agua/cemento de 0.45 la adición de inhibidor no disminuyó los valores de  $A_{corr}$ .

### **Efecto interactivo de las variables en los valores de $A_{corr}$**

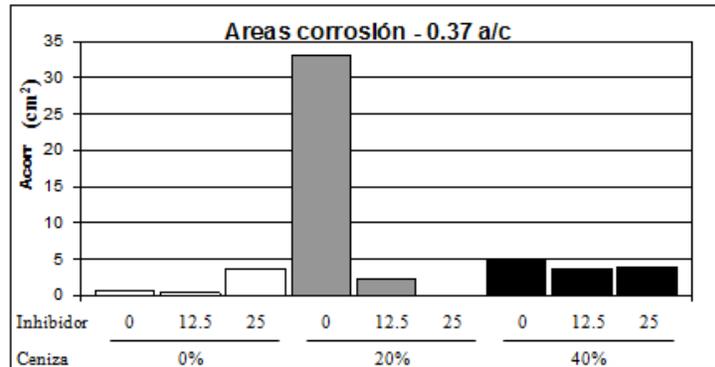
Los resultados muestran que se obtuvieron áreas de corrosión bajas en relaciones agua/cemento de 0.29 y 0.37 con la combinación de 20% de ceniza volante y 25 L/m<sup>3</sup> de inhibidor de corrosión (figura 4 a) y b)), mientras que para la relación agua/cemento de 0.45 se requirió la combinación de mayor cantidad de ceniza volante e inhibidor para disminuir los valores  $A_{corr}$  (figura 4 c).

La ceniza volante y el inhibidor de corrosión ayudaron a disminuir el área de corrosión en el acero de refuerzo. En relaciones agua/cemento altas la combinación de altos contenidos de ceniza volante con altos contenidos de inhibidor contribuyó a disminuir los valores de  $A_{corr}$ , observándose un mayor efecto del contenido de ceniza volante.

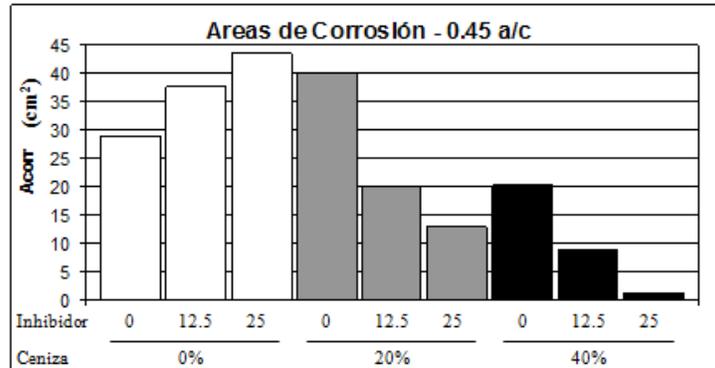
En resumen, los resultados de la inspección visual,  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  muestran que existe una clara influencia de la relación agua/cemento lo cual se demuestra en el registro de las condiciones físicas de los especímenes de concreto. Así mismo, la ceniza volante tiene un efecto benéfico en la disminución de la probabilidad y velocidad de la corrosión del acero de refuerzo, lo cual se demuestra con la disminución de los valores de las áreas superficiales de corrosión.



a)



b)



c)

Figura 4.- Resumen de las áreas superficiales de corrosión

El contenido de inhibidor ayuda a disminuir la probabilidad y velocidad de corrosión en relaciones agua/cemento bajas (0.29) formando una capa en la zona anódica para proteger (o reponer) la capa pasivante.

Los datos de las combinaciones de ceniza e inhibidor de corrosión mostraron una mayor disminución de los valores de probabilidad y velocidad de corrosión a mayores cantidades

de ceniza e inhibidor de corrosión para la relación agua/cemento de 0.45; sin embargo para relaciones agua/cemento de 0.29 y 0.37, con la combinación de 20% de ceniza volante y 25 L/m<sup>3</sup> de inhibidor se obtuvieron los menores valores de probabilidad y velocidad de corrosión, lo cual también se observa en los valores de  $A_{corr}$ .

Por lo tanto, se concluye que la combinación de ceniza volante con altos contenidos de inhibidor disminuyen los valores de riesgo y velocidad de corrosión del acero de refuerzo.

## **CONCLUSIONES**

Las relaciones agua/cemento bajas contribuyen a disminuir la corrosión del acero en el concreto reforzado.

La adición de ceniza volante tiene una marcada influencia sobre la disminución de la corrosión, este efecto se observa en las diferentes relaciones agua/cemento estudiadas.

Diferentes dosis de inhibidor de corrosión a base de nitrito de calcio disminuyen la corrosión del acero en concreto reforzado; sin embargo, en relaciones agua/cemento altas solo retrasa el inicio de la corrosión.

La combinación de ceniza volante e inhibidor de corrosión a base de nitrito de calcio disminuye la corrosión del acero de refuerzo. En relaciones agua/cemento menores a 0.45 la adición de 20% de ceniza volante y la adición de diferentes dosis de inhibidor tienen buen desempeño en la disminución de la corrosión del acero de refuerzo. En relaciones agua/cemento de 0.45, mayores cantidades de ceniza e inhibidor disminuyen notablemente la corrosión del acero de refuerzo.

## **AGRADECIMIENTO**

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Instituto Politécnico Nacional de México por el apoyo económico otorgado mediante el proyecto de investigación "Ceniza de bagazo de caña de azúcar como adición mineral para mejorar las propiedades de materiales basados en cemento y contribuir a la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>", clave SIP: 20120783.

## REFERENCIAS

1. *ACI Manual of Concrete Practice, Part 2. Construction Practices and Inspection Pavements*. American Concrete Institute. Farmington Hills, MI 48333-9094, 2001.
2. Alan D. Zdunek y David Prine. "Early detection of steel rebar corrosion by acoustic emission monitoring", *NACE*, 1955.
3. Alonso C., Andrade C and Gonzalez J.A. "Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcement in carbonated mortar made with several cement types", *Cement and Concrete Research*, Vol 18, No. 5, pp: 687-698, 1998.
4. ASTM C876-91: "Standard Method for Half -Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete", *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA., 1991.
5. *ASTM G59 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance*.
6. *Measurements*.
7. *ASTM G102 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*.
8. Berke, N. S. "Corrosion Inhibitors in concrete", *Concrete International*, American Concrete Institute, pp. 331-337, July, 1991.
9. Berke, N. S. y Weil T., G. "World Wide Review of Corrosion Inhibitors in Concrete", *CANMET. Advances in Concrete Technology*, Ottawa, Canada, Second Edition, Editor, V. M. Malhotra, January 1994.
10. Broomfield, J. P. "Corrosion of Steel in Concrete, Understanding, Investigation and Repair", *E & FN SPON*, U. K., 1997.
11. Castro B. P., Véleza L., y Balancán M. "Corrosion of reinforced concrete in a tropical marine environment and in accelerated test", *Construction and Building Materials*, Vol. 11, Nº. 2, pp. 75-81, 1997.
12. Del valle M. Angélica, Pérez L. Tezozómoc, Martínez M. Miguel. "El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado", *IMT*, 2001.
13. Gjorv. O. E. "Effect of Condensed Silica Fume on Steel Corrosion in Concrete", *ACI Materials Journal*, American Concrete Institute, November-December 1995.
14. Li Z., Ma B., Peng J. and Qi M. "The Microstructure and Sulfate Resistance Mechanism of High-Performance Concrete Containing CNI". *Cement and Concrete Composites* (22), 2000.
15. Li, Z., Peng J. and Ma, B. "Investigation of Chloride Diffusion for High-Performance Concrete Containing Fly Ash, Microsilica and Chemical Admixtures", *ACI Materials Journal*, May-June 1999.

16. Ma, B., Li, Z., Peng, J. "Effect of Calcium Nitrite on High-Performance Concrete Containing Fly Ash", Sixth CANMET/ACI Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Supplementary Papers. Bangkok, Thailand, May 31-June 5, 1998.
17. Malhotra, V.M. "Marking concrete greener with fly ash", *Concrete International*, Vol.21, No. 5, pp. 61-66, 1999.
18. Malhotra, V. M. and Ramezani pour, A. A. "Fly Ash in Concrete", Editor: V. M. Malhotra, CANMET, Ottawa, Canada, 1994.
19. Malhotra, V. M. "CANMET Investigations Dealing with High-Volumen Fly Ash Concrete", *Advanced in Concrete Technology*, Editor: V. M. Malhotra, CANMET, Ottawa, Canada, 1994.
20. Mehta P. K. "Advancements in Concrete Technology". *Concrete International*, American Concrete Institute, June 1999.
21. Mehta P. K. and Aitcin P. C. "Principles underlying production of high performance concrete". *Cement, Concrete and Aggregates*, ASTM, Vol. 12, No. 2, 1990, pp.70-78.
22. Mindess, S. and Young J.F. "Concrete", Prentice Hall, New Jersey 07458, USA, 1981
23. Montes Pedro. "Performance of corrosion inhibitor and epoxy coating in cracked reinforced concrete subjected to a marine environment", *The University of New Brunswick, Tesis*, 2002.
24. Montes P., Bremmer T. W. and Mrawira D. "Influence of Calcium Nitrite Inhibitor and Fly Ash on the Corrosion of High-Performance Concrete Slabs Containing a Construction Joint", *ACI, proceedings*, pp.51-70, 2003.
25. Montes P. and Bremner T. W. "Strength and Corrosin Protection of Silica Fume Concrete Containing Fly Ash or Calcium Nitrite Inhibitor or Both", *Proceeding*, pp281-302, May, 2004-A.
26. Montes P., Bremner T.W. and Lister D. "Influence of calcium nitrite inhibitor and crack width on corrosion of steel in high performance concrete subjected to a simulated marine environment", *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, No. 3, pp.243-253, 2004-C.
27. Montes P., Bremner T. W. And Castellanos F. "Interactive Effects of Fly Ash and CNI on Corrosion of Reinforced High-Performance Concrete", *Journal Materials and Structures*, Vol. 39, No. 2, pp. 177-185, March, 2006.
28. Neville A. M. and Aitcin P. "High Performance Concrete-An Overview", *Concrete* 1998.
29. Neville, A. M. "How Useful is the Water-Cement ratio?" *Concrete International*, American Concrete Institute, September 1999.

30. Nmai, C. K. and McDonald, D. "Long-Term Effectiveness of Corrosion-Inhibiting Admixtures and Implications on the Design of Durable Reinforced Concrete Structures: A Laboratory Investigation", *International Symposium on The Role of Admixtures in High Performance Concrete. Supplementary papers. Monterrey, Mexico, March 21-26, 1999.*
31. Otsuki, N., Miyazato, S., Diola N. B., and Suzuki H. "Influences of Bending Crack and Water-Cement Ratio on Chloride-Induced Corrosion of Main Reinforcing Bars and Stirrups" *Materials Journal*, Vol. 97, No. 4 July 1, 2000.
32. Thomas M. D. A. and Bamforth, P. B. "Modelling Chloride Diffusion in Concrete Effect of Fly Ash and Slag", *Cement and Concrete Research*, Elsevier, Vol. 29, 1999, pp. 487-495.