

The Materials Research Society (MRS)

XI NACE Central Mexico Section

International Congress

XXI International Materials Research Congress 2012

Cancún, México

M.J. Pellegrini C.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Departamento de Integridad y Diseño de Materiales compuestos/Grupo Corrosión Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih., México.

Universidad Autónoma de Sinaloa, Facultad de Ingeniería. Los Mochis. Sinaloa. México
E-mail: manuel.pellegrini@cimav.edu.mx

A. Borunda T.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Departamento de Integridad y Diseño de Materiales compuestos/Grupo Corrosión Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih., México.

G. Vázquez O.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Departamento de Integridad y Diseño de Materiales compuestos/Grupo Corrosión Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih., México.

S. Martínez S.

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Departamento de Integridad y Diseño de Materiales compuestos/Grupo Corrosión Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih., México.

C. Gaona T.

Universidad autónoma de Nuevo León. FIME-CIIIA, Avenida Universidad s/n., Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

C. Barrios D.

Universidad Autónoma de Sinaloa, Facultad de Ingeniería. Los Mochis. Sinaloa. México

F. Almeraya-Calderón

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Departamento de Integridad y Diseño de Materiales compuestos/Grupo Corrosión Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih., México.

“CORROSIÓN ACELERADA DE ACERO EMBEBIDO EN MORTERO CON CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ Y NANO ÓXIDO DE SÍLICE”

ABSTRACT

These days it has been shown that the nanoparticles (NP) have exceptional physical and chemical properties, to an extent that there are several studies referred to construction industry. These studies are aimed at achieving a better understanding of nanoscale properties of mortar. Main researches of nanometric mortar (NM) have added NP as: Nano-Silica (NS), nanoalumina, iron and titanium oxides nanoparticles, magnetite ash, carbon nanotubes and fly ash. However, these researches have been aimed at improving the mechanical properties of mortar, so there are few records of studies of the electrochemical behavior of NM. In this work, four groups of mortar prisms were made (size 40x40x160 mm) with an embedded bar, the water:cementitious ratio was 0.55, fine aggregate (sand), rice hunk ash (10.00, 30.00% of cement weight) and NS (1.00% of cement weight). All prisms specimens were submitted to Accelerated corrosion test with impressed voltage using a constant voltage of 12 V in 5% NaCl solution. The condition of prism was continuously monitored and the time of initiation of first crack was recorded. Moreover, the mortar porosity was determinate.

The results of the measurements of the time of initiation of first crack show higher values in mortar prisms with higher NS content and moreover, the mortar porosity increases with NS content. The simultaneous use of Rice hunk ash and NS help to increase the time of initiation of first crack.

Keywords: nanometric-mortar, porosity, nanoparticles

RESUMEN

En la actualidad se ha comprobado que las nanopartículas (NP) presentan propiedades físicas y químicas excepcionales, a grado tal que existen diversos estudios dirigidos al ramo de la construcción. Dichos estudios tienen como finalidad lograr un mejor entendimiento de las propiedades del concreto a escala nanométrica. Las principales investigaciones en morteros nanométricos (MN) han incorporado NP tales como: nano óxido de sílice (NOS), nanoalúmina, óxidos de hierro y de titanio nanométricos, cenizas de magnetita, nanotubos de carbono y cenizas volantes.

Sin embargo las principales investigaciones se han encaminado a mejorar las propiedades mecánicas del mortero, por lo que son pocos los antecedentes de estudios del comportamiento electroquímico en MN. En este trabajo, Se fabricaron cuatro lotes de probetas prismáticas de mortero (40x40x160 mm) con varilla embebida, relación agua/cementante de 0.55, agregado fino (arena), ceniza de cascarilla de arroz CCA (10.00, 30.00 % peso del cemento) y NOS (1.00 % peso de cemento). Todos los prismas fueron sometidos a la prueba de “Corrosión Acelerada” (CA) mediante corriente impresa a voltaje constante de 12 V en solución salina al 5.00%. La condición de los prismas fue monitoreada continuamente hasta la presencia de la primera grieta en el mortero. Además, la porosidad del mortero fue determinada.

Los resultados en la medición del tiempo de iniciación de la primera grieta muestran valores mayores con el incremento del porcentaje de CCA y NOS. Por otra parte, la porosidad del mortero se incrementa con el contenido de CCA y NOS. El uso simultáneo de Ceniza de CCA y NOS ayuda a aumentar el tiempo de iniciación de la primera grieta.

Palabras claves: mortero-nanométrico, porosidad, nanopartículas

INTRODUCCIÓN

La corrosión del acero de refuerzo en estructuras lleva a pérdidas económicas millonarias, las cuales se estima se pudieran evitar hasta en un 30% si se tomaran medidas adecuadas referentes a la prevención de la corrosión. ^[1]

El mantenimiento de una estructura de concreto se basa principalmente en la disminución de la corrosión del refuerzo embebido. Estructuras de ingeniería, como es el caso de puentes y carreteras, se ven afectadas debido a los daños producidos por la corrosión del refuerzo. La pérdida de adherencia concreto-refuerzo, agrietamiento de concreto y disminución de

propiedades mecánicas son algunos de daños que se presentan, comprometiendo la integridad y funcionalidad de la estructura. ^[2]

Con la intención de proveer durabilidad al concreto y mortero reforzado, ya sea mejorando sus propiedades mecánicas, estructurales, físicas o químicas, en diversas investigaciones se ha realizado sustitución del cemento por algunos tipos de cenizas, de las cuales destacan: cenizas volantes, cenizas de alto horno, cenizas de bagazo de caña, CCA, entre otras. ^[3-15]

Por otro lado, en busca de opciones para reducir la velocidad de corrosión del acero de refuerzo, se ha estudiado el uso de partículas nanométricas. Entre otras, las aplicaciones que tienen las nanopartículas están el uso en la industria biomédica, telecomunicaciones, armamento y sistemas de defensa, producción agrícola, remediación de la contaminación atmosférica, procesamiento de alimentos entre otros. Además de ser utilizados actualmente para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los morteros y concretos.

En los últimos años, según investigaciones realizadas por diversos autores se ha encontrado que algunas nanopartículas tienen características excepcionales tanto químicas como físicas, siendo también aplicadas en materiales del ramo de la construcción. Las nanopartículas adicionadas tienen como propósito principal mejorar las propiedades del concreto o pasta de cemento a nivel nanométrico. Algunas de estas son: nanosilice, nanoalumina, óxido de hierro y titanio nanométricos, ceniza de magnetita, nanotubos de carbono y cenizas volante. Ya que las investigaciones han sido encaminadas esencialmente a mejorar las propiedades mecánicas del concreto, existen pocos estudios en los cuales se aborde el comportamiento electroquímico de concretos con adiciones de partículas nanométricas. ^[16-17]

Además, el uso combinado de cenizas y NOS tiene beneficios que se ven reflejados en la actividad puzolánica de la mezcla. Debido a que las NOS tienen un área superficial elevada y un alto contenido de sílice, aceleran la actividad puzolánica a edades tempranas, lo cual es más lento son el uso individual de cenizas.

Por otro lado, el gel C-H-S generado sirve de relleno en los vacíos presentes en la matriz de cemento, presentándose un concreto más uniforme y compacto que el concreto común, y por consecuencia se aumenta su durabilidad. Referente a la resistencia a la compresión a edades tempranas, estas son afectadas con las sustituciones de cenizas, sin embargo la adición de NOS viene a mejorar esta desventaja. El estudio de las sustituciones o adiciones realizadas en el concreto con cenizas en combinación con NP se ha enfocado a las propiedades mecánicas, físicas y microestructurales, predominando las investigaciones de CV con diversas NP, siendo muy escaso el estudio en ambientes nocivos para esta combinación de adiciones. ^[18-24]

Teniendo como sustento lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo principal determinar el comportamiento en corrosión acelerada del acero de refuerzo embebido en mortero con sustituciones de CCA y NOS, obteniendo además la porosidad del mortero.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Preparación de Ceniza de Cascarilla de Arroz

La ceniza de cascarilla de arroz fue sometida a molienda en Aparato de Los Ángeles con esferas metálicas (Figura 1) durante 180 min, realizando posterior tamizado en Malla 325. Siendo el material que paso la malla el utilizado para la elaboración de probetas.



Figura 1. Molienda de Ceniza de Cascarilla de Arroz

Elaboración de Muestras

Se fabricaron 5 lotes de probetas prismáticas de tamaño de 4x4x16 cm. con varilla de 0.95 cm de diámetro embebida de 16.0 cm. de longitud (se protegió el acero con pintura epóxica la zona de interface aire-mortero), para la prueba de CA.

Además, se fabricaron 5 lotes probetas cubicas de mortero simple de 2.5 cm de lado, para pruebas de porosidad y absorción. Todas con relación agua/cemento de 0.55, relación arena/cemento 2.75 y porcentajes de CCA y NOS respecto al peso del cemento según tabla 1. Se utilizó Cemento Portland Ordinario (CPO) para la fabricación de las probetas.

Tabla 1. Proporciones de materiales para mezclas

Etiqueta	Cemento	CCA	NOS
100-0-0	1.00	-	-
90-10-0	0.90	0.10	-
70-30-0	0.70	0.30	-
89-10-1	0.89	0.10	0.01
69-30-1	0.69	0.30	0.01

El mezclado se realizó mecánicamente en mezcladora de tres velocidades (Figura 2) de dimensiones según norma ASTM C305, utilizando superplastificante en diversas proporciones hasta lograr trabajabilidad de las mezclas según norma ASTM-1437, garantizando que la fluidez estuviera en un intervalo de 110 ± 30 %. Se realizó vibrado de las mezclas. La NOS se diluyó en el agua destilada antes de la realización de la mezcla y en el caso del uso CCA esta se mezcló en seco con el cemento antes la realización mezclado húmedo hasta lograr una consistencia uniforme.



Figura 2. Preparación mecánica de mezclas

En figura 3 se muestran las probetas endurecidas después de 24 hrs. de fraguado. El curado se realizó por inmersión en agua destilada durante 28 días para el caso de la CA y 90 días para el caso de la porosidad. Las probetas fueron fabricadas por triplicado.



Figura 3. Probetas endurecidas antes de proceso de curado

Prueba de Corrosión acelerada

A los 28 días de curado, las probetas se sometieron a la prueba de corrosión acelerada con corriente impresa, utilizando una solución acuosa al 5% NaCl, voltaje constante de 12 V y una temperatura de 25 ± 1 °C. El arreglo experimental se muestra en la Figura 4.

La condición del prisma fue monitoreada continuamente hasta la aparición de la primera grieta, registrando el tiempo de aparición de la misma.

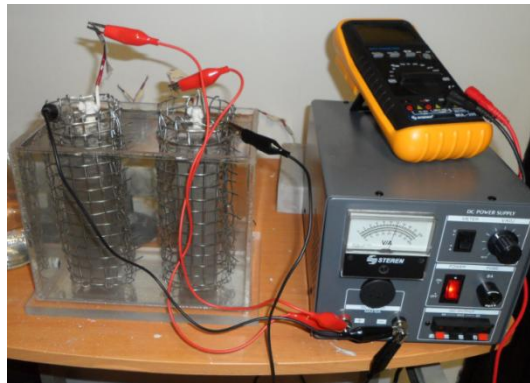
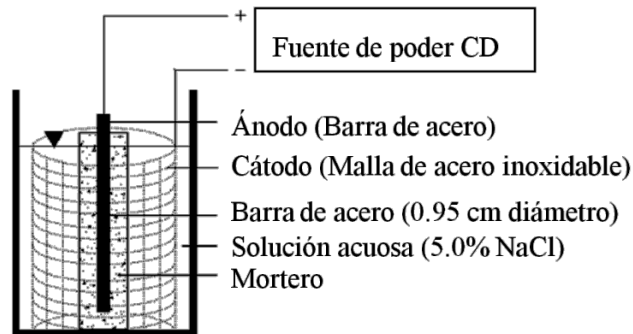


Figura 4. Arreglo experimental de CA con corriente impresa

Prueba de porosidad y coeficiente de absorción de agua

Para ambas pruebas se cortaron las caras extremas superior e inferior de probetas con disco adiamantado. Se realizó secado de probetas en horno hasta peso constante a una temperatura de 100 ± 5 °C.

La parte central se colocó en desecador de vacío con las dos caras extremas expuestas, aplicando una presión de vacío de 1mm Hg (133 Pa) durante tres horas. Posteriormente se agregó al desecador agua desoxigenada (agua destilada hervida por tres horas) hasta que las probetas estuvieron completamente sumergidas, manteniendo la presión de vacío por una hora. Enseguida, se apagó la bomba de vacío y se mantuvieron sumergidas las rebanadas durante 20 horas (Figura 5).

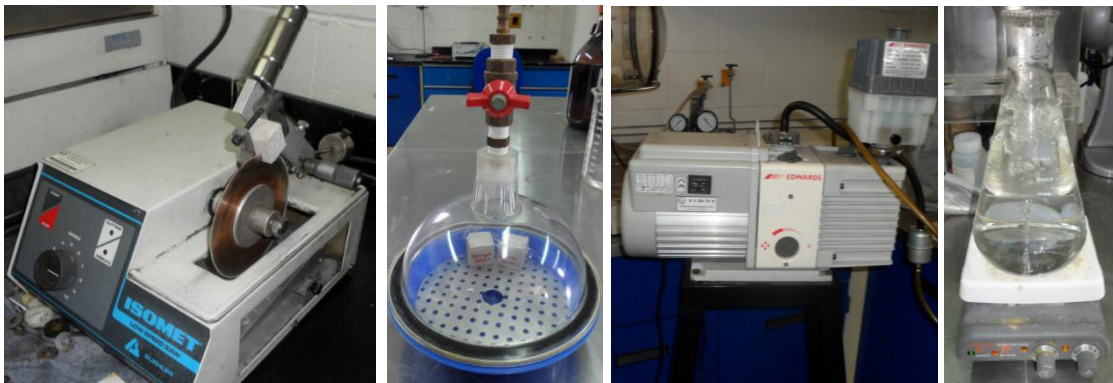


Figura 5. Desecador, Bomba de Vacío y Agua desairada

La porosidad del mortero se determinará según ecuación (1) [25,26].

$$P (\%) = 100 * \frac{W_a - W_d}{W_a - W_w} \quad (1)$$

Donde:

P= Porosidad de la muestra seca (g).

W_a = Peso del espécimen en condiciones saturadas (g).

W_d = Peso del espécimen seco (24 h. de secado en horno a 100 ± 5 °C) (g).

W_w = Peso del espécimen sumergido en agua (g).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopia electrónica de Barrido de CCA y Cemento

Las partículas que conforman a la CCA son irregulares y con aristas afiladas. En la figura 6 se muestra la CCA y CPO utilizadas como materia prima para la fabricación de las probetas, la CCA tiene partículas de 1.7 a 45.4 μm y el CPO de 1.3 a 63.0 μm . El CPO tiene partículas más finas que la CCA, pero a la vez cuenta con partículas de mayor tamaño.

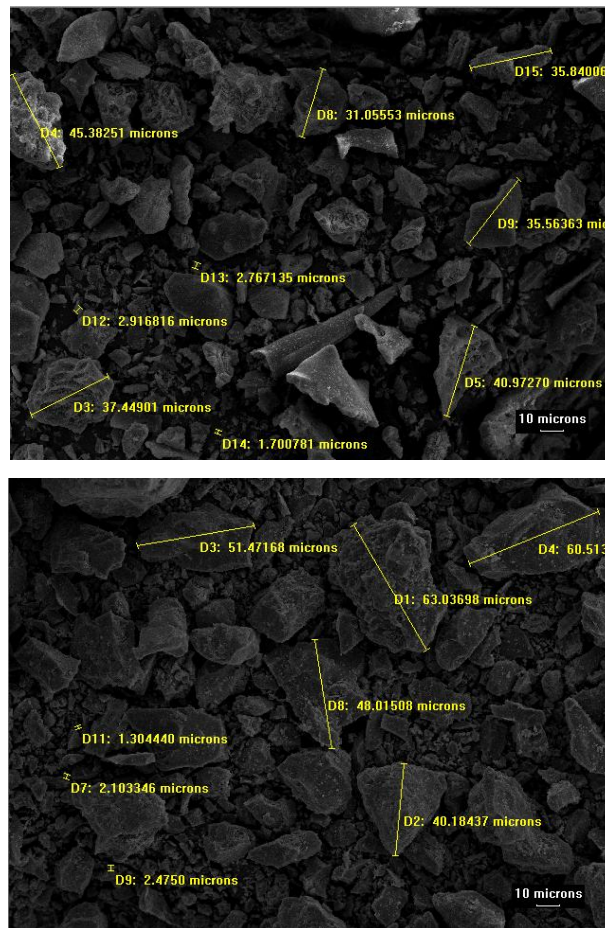


Figura 6. SEM Ceniza de Cascarrilla de arroz (sup) y Cemento Portland Ordinario (inf) (X500)

Granulometría del agregado Fino

La granulometría del agregado fino (arena) garantiza un acomodo adecuado de las partículas que lo conforman, de manera que el cementante ocupe el mínimo volumen de la mezcla. La granulometría de la arena utilizada se muestra en la Figura 7, su distribución de tamaños está dentro de los límites especificados por la norma ASTM C33.

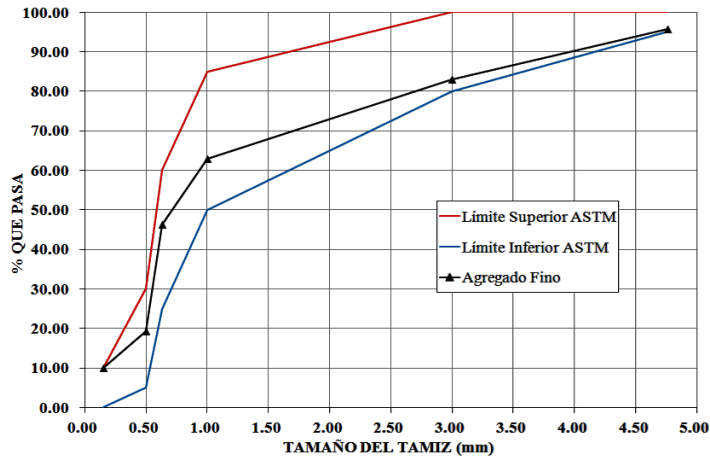


Figura 7. Granulometría del Agregado Fino

Trabajabilidad de las mezclas

La trabajabilidad de las mezclas se mide a partir de su consistencia o fluidez. Existen diferentes tipos de morteros según su consistencia (Seca, plástica o húmeda). Un mortero plástico debe de tener una fluidez de 100-120 %, un consistencia dura 800-100 % y una consistencia húmeda de 120-140 %, medido en tabla de flujo según norma ASTM-1437. Los morteros con consistencia plástica son 100-0-0 y 90-10-0, seca 70-30-0 y 69-30-1 y, húmeda el 89-10-1 (Figura 8).

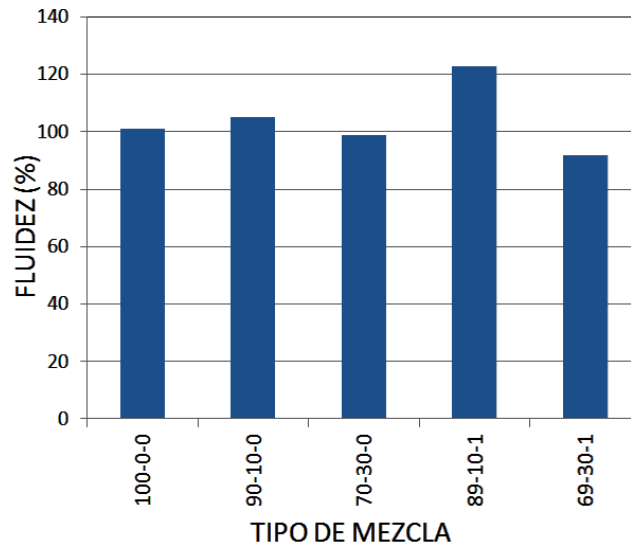


Figura 8. Fluidez de morteros

Porosidad del mortero

La adición de cenizas a una pasta cementicia aumenta su porosidad, pero a la vez reduce el diámetro promedio del poro. Obteniendo como beneficio una menor permeabilidad ^[27,28]. Las porosidades de los morteros son mayores respecto la Porosidad referencia ($P_{100-0-0}$), excediendo hasta un 8.00 % en caso de $P_{69-30-1}$. Comparando los morteros con CCA y los que utilizan CCA y NOS simultáneamente, se observa un incremento por la presencia del NOS (ver Tabla 2). Esto se debe a que el superplastificante retarda el proceso de hidratación de una pasta en presencia de NOS ^[29] y además, la presencia de NOS en una mezcla de consistencia seca produce un aumento en la porosidad de la pasta.

Tabla 2. Porosidades de Morteros

Etiqueta	Porosidad (%)	$P_i / P_{100-0-0}$ (%)
100-0-0	20.5	100.0
90-10-0	21.5	105.2
70-30-0	20.5	100.2
89-10-1	21.6	105.4
69-30-1	22.1	108.0

Corrosión Acelerada

La prueba de corrosión acelerada por corriente impresa permite medir el tiempo para la presencia de la primera grieta (Figura 9). Este parámetro es una medida indirecta de la resistencia del concreto con presencia de productos de hidratación, Este resistencia depende de la capacidad que tienen los cloruros de migrar a través del mortero ante la presencia de un gradiente de potencial.

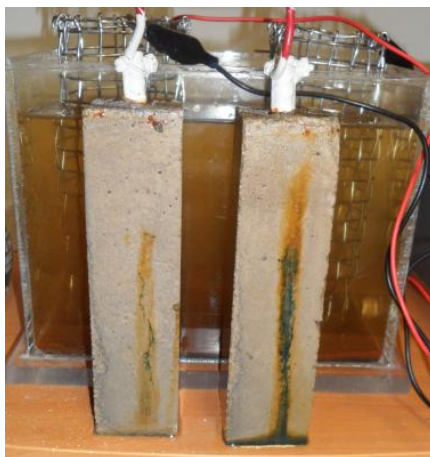


Figura 9. Fluidez de morteros

La presencia de CCA en la mezcla aumenta el tiempo para la presencia de la primera grieta ($T_{1a \text{ grieta}}$), superando un 17 y 51 % al blanco, para 90-10-0 y 70-30-0, respectivamente (ver Figura 10). De igual manera, él NOS produce un aumento en $T_{1a \text{ grieta}}$ de 46 y 68 %, para 89-10-1 y 69-30-1, respectivamente. El $T_{1a \text{ grieta}}$ difiere un 3% al sustituir 1 % de NOS en un mortero con en 10 % de CCA que con la sustitución individual del 30% de CCA. Lo anterior sugiere que la sustitución de NOS en un mortero favorece la resistencia del mortero a la corrosión en conjunto con la CCA.

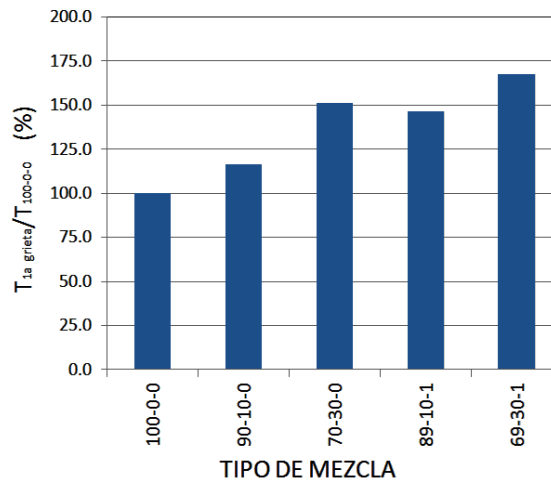


Figura 10. Fluidez de morteros

CONCLUSIONES

Es posible fabricar morteros plásticos utilizando simultáneamente sustituciones de CCA y NOS.

Las mezclas de consistencia seca con sustituciones de NOS presentan porosidades mayores que las mezclas plásticas y húmedas.

Las porosidades de un mortero con sustituciones de CCA y NOS, son mayores que un mortero fabricado sin sustituciones a los 90 días de hidratación.

La sustituciones de CCA y NOS en un mortero, favorecen el aumento del tiempo de aparición de la primera grieta en corrosión acelerada, siendo el tiempo hasta 60% mayor que un mortero fabricado sin sustituciones.

REFERENCIAS

1. E. F. Gundaker, "Corrosion monitoring and protection for infrastructure projects", 2nd Latin American Region Corrosion Congress, NACE, 1996.
2. R. J. Kessler, R. G. Powers and I. R. Lasa, "Cathodic Protection Using Zinc Sheet Anodes and an Ion Conductive Gel Adhesive", NACE Corrosion Congress '97, Paper No. 234.
3. M. Sahmaran y V.C. Li, Study Durability properties of micro-cracked ECC containing high volumes fly ash. *Cement and Concrete Research*, 2009. 39(11):p. 1033–1043.
4. P. Chindapasirt, C. Chotithanorn, H.T. Cao y V. Sirivatnanon, Influence of fly ash fineness on the chloride penetration of concrete. *Construction and Building Materials*, 2007. 21(2):p. 356–361.
5. M. Bohác y M. Gregerova, The influence of blast-furnace slag hydration products on microcracking of concrete. *Materials Characterization*, 2009. 60(7):p. 729–734.
6. H. W. Song y V. Saraswathy, Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag—An overview. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. 138(2):p. 226–233.
7. R. Manoharan, P. Jayabalan y K. Palanisamy, Effect of chemical admixture on corrosion resistance of reinforced steel rods in concrete. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2009. 4(1):p. 13–26.
8. K. Ganesan y K. Rajagopal, Evaluation of bagasse ash as corrosion resisting admixture for carbon steel in concrete. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2007. 54(4):p. 230-236.
9. B. Chatveera a y P. Lertwattanakul, Durability of conventional concretes containing black rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, 2011. 92(1):p. 59-66.
10. A. Ramezaniapour, M. Mahdi khani y G. Ahmadibeni, The effect of rice husk ash on mechanical properties and durability of sustainable concretes. *International Journal of Civil Engineering*, 2009. 7(2):p. 83-91.
11. S. Rukzon y P. Chindapasirt, Durability An Experimental Investigation of the Carbonation of Blended Portland Cement Palm Oil Fuel Ash Mortar in an Indoor Environment. *Indoor Built Environment*, 2009. 18(4):p. 313-318.
12. C. H. K. Lam, A. W. M. Ip, J. P. Barford and G. McKay, Use of Incineration MSW Ash: A Review. *Sustainability*, 2010. 2(7):p. 1943-1968.
13. W.T. Tsai y Y.H. Chou, An overview of renewable energy utilization from municipal solid waste (MSW) incineration in Taiwan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006. 10(5):p. 491–502.
14. U. I Hernández Toledo, R. Alavéz Ramírez y P.Montes García, Cenizas de coco y hoja de pino para su uso como puzolana. *Naturaleza y Desarrollo*, 2009. 7(2):p. 34–45.
15. A. Del Valle Moreno, T. Pérez López, M. Martínez Madrid, "El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado", IMT, Publicación Técnica No.182, Qro. México, 2001.

16. Tobón J.I., Restrepo B.O., Payá B.J., *Adición de Nanopartículas al Cemento Pórtland*, DYNA 152, Medellín, Colombia.
17. Hui Li, Hui-gang Xiao, Jie Yuan, Jinping Ou, *Microstructure of cement mortar with nano-particles*, *Composites: Part B: Engineering* (2004) 35 (Marzo).
18. G. Li, *Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂*. *Cement and Concrete Research*, 2004. 34(6):p. 1043–1049.
19. T. Ji, *Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂*. *Cement and Concrete Research*, 2005. 35(10):p. 1943–1947.
20. Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu y C. Rongshen, *Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume*. *Construction and Building Materials*, 2007. 21(3):p. 539–545.
21. D.F. Lin, K.L. Lin, W.C. Chang, H.L. Luo y M.Q. Cai, *Improvements of nano-SiO₂ on sludge/fly ash mortar*. *Waste Management*, 2008. 28(6):p. 1081–1087.
22. K.L. Lin, W.C. Chang, D.F. Lin, H.L. Luo y M.C. Tsai, *Effects of nano-SiO₂ and different ash particle sizes on sludge ash–cement mortar*. *Journal of Environmental Management*, 2008. 88(4):p. 708–714.
23. H.L. Luo, W.T. Kuo y D.F. Lin, *The Application of Waterworks Sludge Ash to Stabilize the Volume of Cement Paste*. *Water science and technology*, 2011. 42(3):p. 570-578.
24. A. Chaipanich, T. Nochaiya, W. Wongkeo y P. Torkittikul, *Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites*. *Materials Science and Engineering A*, 2010. 527(35-39):p. 1063–1067.
25. S. Rukzon, P. Chindapasirt y R. Mahachai, *Effect of grinding on chemical and physical properties of rice husk ash*. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2009. 16(2):p. 242-247.
26. P. Chindapasirt y S. Rukzon, *Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar*. *Construction and Building Materials*, 2008. 22(8):p. 1601-1606
27. Chindapasirt P, Jaturapitakkul C, Sinsiri T. *Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste*. *Cem Concr Compos* 2005;27(4):425–8.
28. Poon CS, Wong YL, Lam L. *The influence of different curing conditions on the pore structure and related properties of fly ash cement pastes and mortars*. *Constr Build Mater* 1997; 11:383–93.
29. Byung-Wan J., Chang-Hyun K., *, Ghi-ho T., Jong-Bin P., *Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles*, *Construction and Building Materials* 21 (2007) 1351–1355.