

The Materials Research Society (MRS)

XXII INTERNATIONAL MATERIALS

RESEARCH CONGRESS 2013

NACE International Congress-Mexican Section

Pellegrini, Manuel

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.

Tel: 6681036979

E-mail: manuel.pellegrini@cimav.edu.mx

Borunda, Adan

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

E-mail: adan.borunda@cimav.edu.mx

Fajardo, Gerardo

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

E-mail: gerardo.fajardosn@uanl.edu.mx

Almeraya, Facundo

Universidad autónoma de Nuevo León.

E-mail: facundo.almeraya@cimav.edu.mx

Barrios, Carlos

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

Tel: 6688127641

E-mail: 3Universidad Autónoma de Sinaloa, Facultad de
Ingeniería. Los Mochis. Sinaloa. México

Villafañe, Alberto

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.,

Tel: 6141189906

E-mail: martinez.villafane@cimav.edu.mx

RESISTANCE TO CHLORIDE PENETRATION OF MORTAR CONTAINING RICE HUSK ASH AND NANO-SIO₂

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 a embedded bar, the water:cementitious ratio was 0.55, fine aggregate (sand), rice hunk ash (20.00% of cement weight) and NS (0.50% of cement weight). All prisms specimens were submitted to Accelerated corrosion test (ACT) 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. The rapid test chloride penetration (RTCP) was performed according to ASTM C1202-97. Moreover, the mortar porosity was determinate.

The results of the measurements of RTCP and ACT show than the mortar porosity decreased with NS content. Being acceptable simultaneous use of Rice Husk Ash and NS.

Keywords: nanometric-mortar, porosity, nanoparticles

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 los 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 con 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 3 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 3 lotes probetas cilíndricas 5 cm de diámetro para la prueba Rápida de Penetración (PRPC). 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 la probetas.

Tabla 1. Proporciones de materiales para mezclas

Etiqueta	Cemento	CCA	NOS
100-0-0	1.00	-	-
80-20-0	0.80	0.20	-
79.5-20-0.5	0.795	0.20	0.50

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 $110\pm 30\%$. 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 hr. de fraguado. El curado se realizó por inmersión en agua destilada durante 90 días. Las probetas fueron fabricadas por triplicado.



Figura 3. Probetas endurecidas.

Prueba de Corrosión acelerada

A los 90 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.

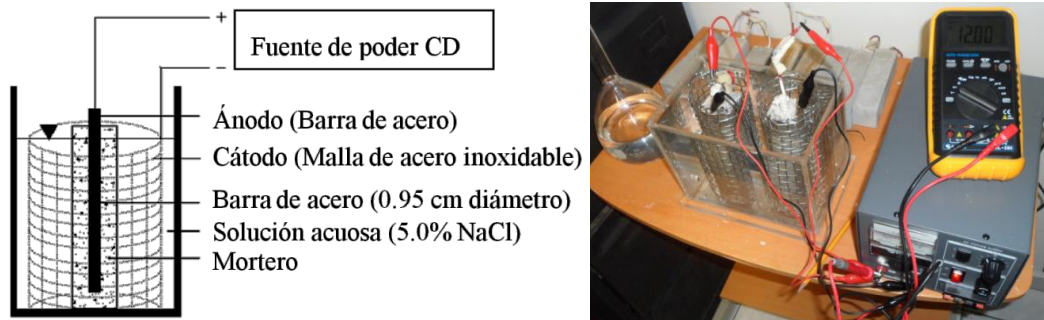


Figura 4. Arreglo experimental de CA con corriente impresa.

Pruebas rápida de penetración de cloruros

La prueba rápida de penetración de cloruros se realizó según norma ASTM C 1202 – 97. Con la excepción que se utilizó probetas de mortero de 5.0 de diámetro x4.0 cm. de altura por triplicado para cada una de las dosificaciones señaladas en la Tabla 1. El arreglo

experimental de la PRPC se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**



Figura 5 Arreglo experimental PRPC.

Prueba de porosidad y coeficiente de absorción de agua

Según edad de las probetas, se colocaron en un desecador de vacío, aplicando una presión de vacío mayor de 1mm Hg (133 Pa) durante tres horas. Enseguida, se agregó al desecador agua desoxigenada hasta que las probetas quedaron completamente sumergidas, manteniendo la presión de vacío por una hora. Posteriormente, se apagó la bomba de vacío y se mantuvieron sumergidas durante 18 horas a presión atmosférica (Figura 6).

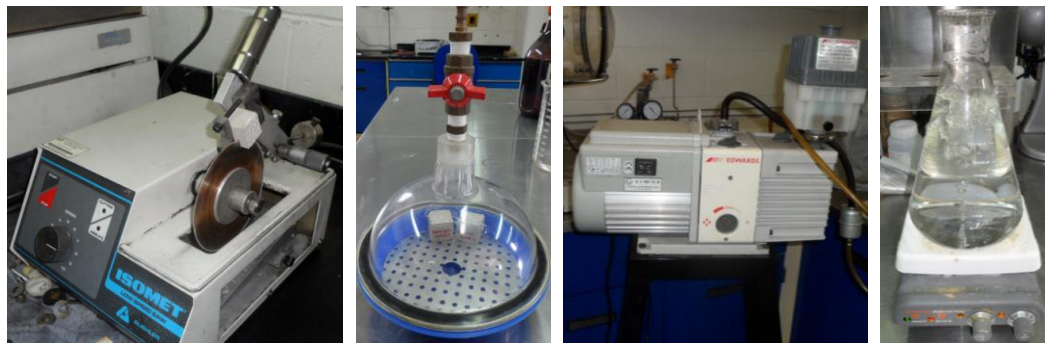


Figura 6. Desecador, Bomba de Vacío y Agua desairada.

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).

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

Wd= Peso del espécimen seco (24 h. de secado en horno a 100 ± 5 oC) (g).

Ww= 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 7 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.

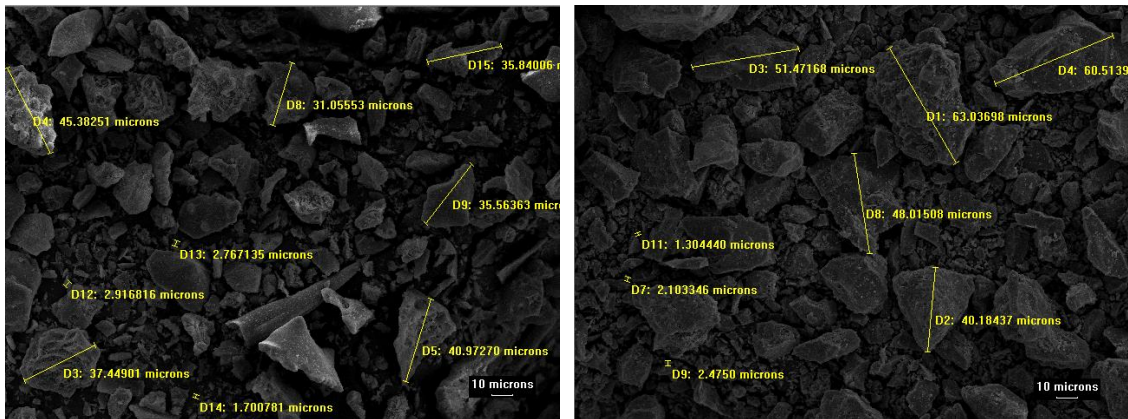


Figura 7. SEM Ceniza de Cascarilla de arroz y Cemento Portland Ordinario (X500).

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 8, su distribución de tamaños está dentro de los límites especificados por la norma ASTM C33.

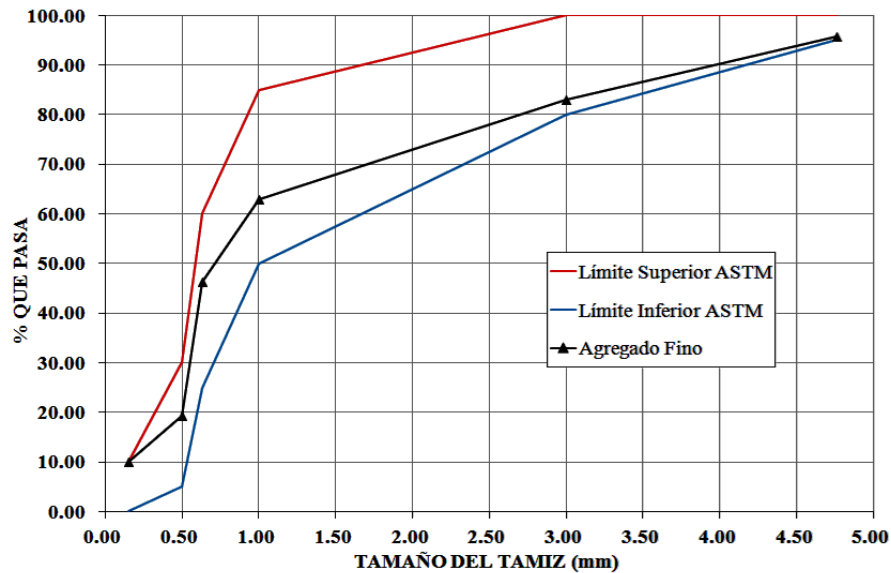


Figura 8. Granulometría del Agregado Fino

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 fabricados tienen consistencia plástica.

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 menores respecto la Porosidad referencia ($P_{100-0-0}$), disminuyendo hasta un 6.7 % en caso de $P_{79.5-20-0.50}$. Comparando los morteros con CCA y los que utilizan CCA y NOS simultáneamente, se observa un decremento 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 produce un decremento en la porosidad de la pasta.

Tabla 2. Porosidades de Morteros

Etiqueta	Porosidad (%)	Pi / P ₁₀₀₋₀₋₀ (%)
100-0-0	19.4	100.0
80-20-0	18.3	94.3
79.5-20-0.50	18.1	93.3

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 corrosión, esta 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. Probetas después de CA.

La presencia de CCA en la mezcla aumenta el tiempo para la presencia de la primera grieta ($T_{1a \text{ grieta}}$), superando un 31 % al blanco, para M80-20-0 (ver Figura 10). De igual manera, el NOS y CCA simultáneos producen un aumento en $T_{1a \text{ grieta}}$ de 33 %, para M79.5-20-0.5. Lo anterior sugiere que la sustitución de NOS en uso conjunto con la CCA en un mortero favorece la resistencia del mortero a la corrosión.

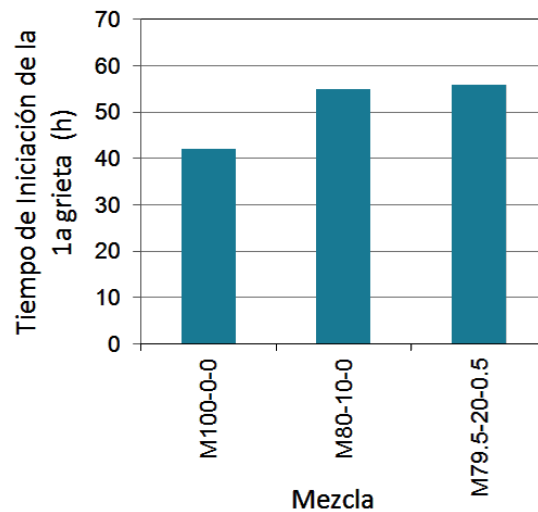


Figura 10. Tiempos según Corrosión Acelerada

Prueba Rápida de Penetración de Cloruros

Este parámetro es una medida indirecta de la resistencia del concreto a la penetración de los cloruros, esta resistencia depende también como en caso de la corrosión acelerada de la capacidad que tienen los cloruros de migrar a través del mortero ante la presencia de un gradiente de potencial.

La presencia de CCA en la mezcla decrece la carga pasada un 67 % respecto al blanco, para M80-20-0 (ver Figura 11). De igual manera, el NOS y CCA simultáneos producen un decremento de la carga pasada de 68.3%, para M79.5-20-0.5. Lo anterior sugiere que la sustitución de NOS y CCA simultáneamente en un mortero favorece la resistencia a la penetración de cloruros.

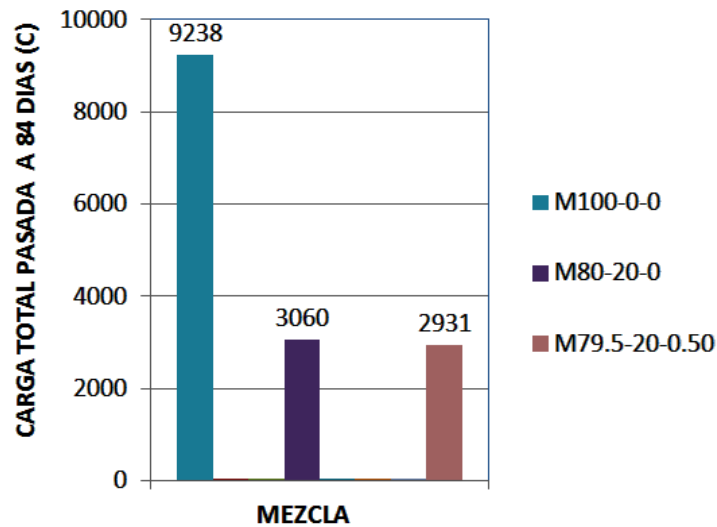


Figura 11. Tiempos según Corrosión Acelerada

Conclusiones

- Es posible fabricar morteros plásticos utilizando simultáneamente sustituciones de CCA y NOS.
- Las porosidades de un mortero con sustituciones de CCA y NOS, son menores 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 33% mayor que un mortero fabricado sin sustituciones.
- La sustituciones de CCA y NOS en un mortero, favorecen la resistencia a la penetración de cloruros, disminuyendo la carga pasada hasta un 68.3% que un mortero fabricado sin sustituciones.

References:

- [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. Chindaprasirt, C. Chotithanorm, H.T. Cao y V. Sirivivatnanon, 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. Lertwattanakruk, Durability of conventional concretes containing black rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, 2011. 92(1):p. 59-66.
 - a. 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.
- [10]. S. Rukzon y P. Chindaprasirt, 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.
- [11]. 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.
- [12]. 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.
- [13]. 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.
 - 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.

- [14]. Tobón J.I., Restrepo B.O., Payá B.J., Adición de Nanopartículas al Cemento Pórtland, DYNA 152, Medellín, Colombia.
- [15]. Hui Li, Hui-gang Xiao, Jie Yuan, Jinping Ou, Microstructure of cement mortar with nano-particles, Composites: Part B: Engineering (2004) 35 (Marzo).
- [16]. G. Li, Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. Cement and Concrete Research, 2004. 34(6):p. 1043–1049.
- [17]. 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.
- [18]. 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.
- [19]. 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.
- [20]. 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.
- [21]. 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.
- 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.
- [22]. 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
- [23]. 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
- [24]. 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
- [25]. 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.
- [26]. 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
- [27]. Presenting author's email: manuel.pellegrini@cimav.edu.mx