



---

---

# **ESTUDIO DE FACTIBILIDAD PARA EL USO DE ACERO GALVANIZADO EN ESTRUCTURAS DE CONCRETO DE PUENTES Y MUELLES DE LA SCT**

Jessica Herrera Núñez  
Andrés Torres Acosta  
Miguel Martínez Madrid  
José Trinidad Pérez Quiroz  
María Guadalupe Lomelí González

**Publicación Técnica No. 503  
Sanfandila, Qro., 2018**



---

**SECRETARÍA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES**  
**INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE**

**Estudio de factibilidad para el uso de acero  
galvanizado en estructuras de concreto de puentes  
y muelles de la SCT**

**Publicación Técnica No. 503**  
**Sanfandila, Qro., 2018**

---



Esta investigación fue realizada en la Coordinación de Ingeniería Vehicular e Integridad Estructural del Instituto Mexicano del Transporte, por la Ing. María Jessica Herrera Núñez, asesora de Investigación del IMT y, en su momento, estudiante de posgrado de la Universidad Nacional Autónoma de México-Campus Juriquilla, por Dr. Andrés Antonio Torres Acosta, Dr. Miguel Martínez Madrid, Dr. José Trinidad Pérez Quiroz, y la Ing. María Guadalupe Lomelí González.

Este proyecto fue patrocinado por el Instituto Mexicano del Transporte, en conjunto con la Asociación Mexicana de Galvanizadores. Se agradece a ambas partes por su participación en este convenio de colaboración. También se agradece el apoyo de la Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada.

---

---

# Contenido

---

Índice de tablas		v
Índice de figuras		vii
Sinopsis		ix
Abstract		xi
Resumen	Ejecutivo	xiii
Introducción		1
Capítulo 1.	Antecedentes	3
Capítulo 2.	Metodología experimental	9
Capítulo 3.	Resultados	17
Capítulo 4.	Conclusiones	33
Bibliografía		35
Anexo 1		37

---

---



## Índice de tablas

---

Tabla 1.1	Propiedades de las capas del recubrimiento de galvanizado ( <i>hot-dip</i> ).	5
Tabla 2.1	Especificaciones de las varillas empleadas (según el fabricante).	10
Tabla 2.2	Reactivos empleados para simular el ambiente concreto	12
Tabla 3.1	Elementos aleantes del acero que afectan la estructura del galvanizado <sup>[32]</sup>	17
Tabla 3.2	Resultados del EED en barras galvanizadas sin inhibidor de corrosión de la fig. 3.9 (a) y (b)	26
Tabla 3.3	Resultados del EED en barras galvanizadas con inhibidor de corrosión de la fig. 3.9 (c) y (d)	27
Tabla 3.4	Pérdida de espesor del galvanizado a los 50 días de exposición en las soluciones de estudio	29

---

---

# Índice de figuras

---

Figura 1.1	Esquema de los pasos del proceso de galvanizado	5
Figura 1.2	Imagen típica de las capas de galvanizado	6
Figura 1.3	Cristales de $\text{CaZn}$ formados sobre una varilla galvanizada inmersa en $\text{Ca(OH)}_2$	8
Figura 2.1	Esquema de las partes de las celdas empleadas	9
Figura 2.2	Diagrama del diseño para la tapa	10
Figura 2.3	Varillas galvanizadas con el aislamiento de los bordes	10
Figura 2.4	Barras de grafito (contraelectrodos)	11
Figura 2.5	Celdas de acrílico armadas	11
Figura 2.6	Electrodo de referencia en su contenedor	12
Figura 2.7	Celda electroquímica con electrodos y el electrolito (dos vistas)	13
Figura 2.8	Multímetro LC-4.5 empleado	13
Figura 2.9	Microscopio estereoscópico	15
Figura 2.10	Microscopio electrónico JSM-6060 LV empleado	16
Figura 3.1	Micrografía de un recubrimiento mate ( <i>dull gray</i> ), 200X (referencia)	18

---

Figura 3.2	Valores de potenciales de corrosión a pH 12.5, 13.1 y 13.3 para a) varillas galvanizadas, y b) varillas galvanizadas + inhibidor	20
Figura 3.3	Densidades de corrosión a pH 12.5, 13.1 y 13.3 para a) varillas galvanizadas, y b) varillas galvanizadas + inhibidor	21
Figura 3.4	Gráficas <i>Nyquist</i> para muestras en soluciones sin inhibidor: a) pH 13.1, b) pH 13.3 y c) pH 12.5	22
Figura 3.5	Gráficas <i>Nyquist</i> para muestras en soluciones con inhibidor: a) pH 13.1, y b) pH 13.3	23
Figura 3.6	Gráficas <i>Bode</i> para muestras en solución sin inhibidor: a) pH 13.1, b) pH 13.3, y c) pH 12.5	24
Figura 3.7	Gráficas <i>Bode</i> para muestras en solución con inhibidor: a) pH 13.1, y b) pH 13.3	25
Figura 3.8	Cristales de CaHZn sobre la varilla de refuerzo galvanizada	25
Figura 3.9	Imágenes obtenidas con SEM de muestras extraídas de soluciones: a) y b) sin inhibidor; c) y d) con inhibidor	26

# Sinopsis

---

En el presente estudio se explora la factibilidad de la utilización del acero galvanizado como refuerzo en infraestructura de concreto de puentes y muelles.

Para demostrar la factibilidad del uso del acero galvanizado como refuerzo, se inició con una revisión bibliográfica sobre las modificaciones que ha tenido el proceso de galvanizado, así como su uso en concreto y ambientes alcalinos. De esta revisión surgió una propuesta para modificar el comportamiento de este recubrimiento en una solución alcalina mediante la utilización de un inhibidor que permite reducir el desprendimiento de hidrógeno que genera el zinc en medios alcalinos. Todo lo anterior fue después de evaluada la propuesta mediante un programa experimental en donde se prepararon celdas electroquímicas de tres electrodos con muestras de varillas de refuerzo galvanizadas y sumergidas en solución alcalina.

La caracterización electroquímica de estos aceros galvanizados se efectuó mediante las siguientes técnicas: potencial de media celda, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Por último, se realizó un análisis de microscopia con un microscopio electrónico de barrido. De los resultados obtenidos se dio como subproducto el desarrollo del Anteproyecto de Norma para la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT) sobre el uso de acero de refuerzo galvanizado en estructuras de concreto.

---

---

# Abstract

---

The present study explores the feasibility of using galvanized reinforcement in concrete bridge and pier infrastructure, and enhancing corrosion performance of such structures, and thus, its service life in marine environment.

In order to demonstrate feasibility of using galvanized steel reinforcement in concrete structures, a literature review of the galvanizing process and its use in concrete or in alkaline environments was first performed. From this literature review, a proposal to modify how this coating in an alkaline solution behaves, by using an inhibitor that reduces hydrogen release generated by zinc in alkaline media, was considered. All of this was evaluated through an experimental program, which includes developing three-electrode electrochemical cells with galvanized rebar samples submerged in alkaline solutions.

The electrochemical characterization of these galvanized steel samples was performed using the following techniques: half-cell potential, lineal polarization resistance, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Finally, a microscopic surface analysis was also performed using a Scanning Electron Microscope (SEM). From the results obtained, a draft Standard for the use of galvanized steel reinforcement in concrete structures was developed.

---



# Resumen ejecutivo

---

Esta investigación plantea la posibilidad de utilizar el acero galvanizado como refuerzo en construcciones expuestas a condiciones con un alto riesgo de sufrir corrosión.

Una característica de los puentes es que están sometidos a cargas variables por la versatilidad en pesos y dimensiones del parque vehicular. Los defectos de fabricación tanto en el acero utiliza como refuerzo, como el colado del concreto desempeñan un papel muy importante por involucrar sitios con una alta probabilidad de presentar corrosión, ya sea por grietas o defectos.

Una manera de simular el comportamiento del acero en concreto es mediante la utilización de las llamadas soluciones poro, a las cuales se adicionan diferentes inhibidores para observar y obtener datos sobre la velocidad del proceso corrosivo.

Con base en los resultados obtenidos del monitoreo de potenciales, la resistencia a la polarización lineal, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y el análisis de microscopia electrónica realizado a diferentes varillas de refuerzo galvanizadas—, se determinó que soluciones con un pH alto ( $>13$ ) presentan una pasivación a mayor tiempo que a valores de pH menores. De este comportamiento se deduce que no es conveniente utilizar un galvanizado de espesor considerable, ya que la tendencia a fracturarse es mayor, con lo cual se pierde protección contra la corrosión.

Se observó que existen factores inherentes que dependen del material y del proceso de fabricación de la capa galvanizada, y otros que dependen de la colocación del producto terminado en obra que podrían potenciar la corrosión de este material y afectar la vida útil de la estructura en donde se utilizará. Durante la caracterización electroquímica, se observó que las soluciones alcalinas con inhibidor presentaron una disminución en la generación de hidrógeno en la superficie del galvanizado en este ambiente altamente alcalino ( $\text{pH}>13$ ), comparado con las celdas que no contienen adiciones de inhibidor.

Este trabajo se compone, además de la introducción, de cuatro capítulos que serán brevemente descritos a continuación:

Capítulo 1: Presenta de manera condensada los resultados obtenidos de la revisión bibliográfica en cuanto a aspectos de comportamiento del acero galvanizado en concreto y el efecto de la generación de hidrógeno en su superficie en la resistencia mecánica del material.

Capítulo 2: Se describe brevemente la metodología a seguir para las pruebas, para lo cual se exponen los antecedentes sobre el proceso de galvanizado y las modificaciones que éste ha sufrido, y se establece una propuesta de modificación al mismo para mejorar el desempeño de los refuerzos galvanizados. También se explican los pasos para la fabricación de las celdas electroquímicas utilizadas, lo que implica mostrar las especificaciones en cuanto a medidas y qué mediciones electroquímicas se realizaron.

Capítulo 3: Se presentan los resultados y discusión en torno de los mismos haciendo un comparativo en función del tipo de solución alcalina utilizada (con o sin inhibidor de la corrosión, y tres diferentes pH).

Capítulo 4: Se presentan las conclusiones del estudio y recomendaciones prácticas para el uso de este material como refuerzo en estructuras de concreto.

# Introducción

---

La construcción de estructuras de concreto reforzado capaces de soportar favorablemente las condiciones ambientales constituye siempre un reto para quienes están involucrados en la industria de la construcción. Una manifestación negativa en las estructuras de concreto reforzado es la corrosión de los elementos de acero, que año con año representa pérdidas monetarias cuantiosas, ya que conlleva a gastos de mantenimiento y reparación en las mismas.

La corrosión en las estructuras de concreto comprende reacciones electroquímicas, y uno de los fenómenos iniciadores de estas transformaciones es la presencia de iones cloruro a nivel del acero. El concreto reforzado desarrollará corrosión muy lentamente si fue bien preparado: tendrá baja permeabilidad y logrará proteger el acero. No obstante, si la estructura se ve expuesta a ambientes muy agresivos, o cuando el diseño de construcción fue deficiente, el concreto puede no proveer la protección adecuada al acero, y entonces se presentará la corrosión prematura del elemento metálico y podrían aparecer fallas.

Se han estudiado muchas formas de minimizar los daños generados por la corrosión y los elevados costos que aquéllos implican. Los métodos de protección formulados protegen ya sea el concreto o el acero directamente (y es a este último tipo de técnicas al que pertenece la galvanización). El proceso de galvanizado por inmersión en caliente crea un recubrimiento de zinc y de aleaciones zinc-hierro sobre la superficie del acero. Dicho recubrimiento actúa como barrera para los iones y es capaz de sacrificarse anodicamente si el acero queda expuesto.

El galvanizado es económico, sencillo de aplicar, resistente, versátil y de mínimo mantenimiento; por éstas y otras razones, esta técnica ha ganado terreno entre las compañías que brindan servicios de protección anticorrosiva a la industria de la construcción. Además, frecuentemente se llevan a cabo estudios en varios campos de aplicación del galvanizado, incluidos aquéllos que buscan determinar bajo qué condiciones esta protección aumenta la durabilidad del concreto.

A raíz de las conversaciones sostenidas con la Asociación Mexicana de Galvanizadores (AMEGAC) sobre la pertinencia de investigar tecnológicamente la factibilidad de usar aceros de refuerzo y presfuerzo galvanizados, que se emplearían en la construcción de infraestructura mexicana, se acordó que el Instituto Mexicano del Transporte (IMT) les presentaría oficialmente una oferta técnica y económica, para su eventual aprobación.

En el presente documento se plasman los puntos concernientes al proyecto de investigación en cuestión: bases teóricas, método experimental, resultados obtenidos, y las conclusiones y recomendaciones para trabajos futuros.

## **I.1 Objetivos**

1. Encontrar la factibilidad en el uso de inhibidores de corrosión, utilizados actualmente para acero de refuerzo al carbón, con el objetivo de disminuir la corrosión del acero de refuerzo galvanizado al momento de estar en contacto con soluciones alcalinas (como el agua del poro del concreto). De esta manera, se buscaría eliminar la generación de hidrógeno que, a su vez, produciría una fragilización del acero, disminuyendo la resistencia de la estructura completa.

# 1 Antecedentes

---

## 1.1 Concreto reforzado

Las estructuras de concreto reforzado se conforman de dos elementos: el concreto y el acero embebido en él. Esta suma de materiales resulta en un sólido de propiedades únicas, en el cual las deficiencias de uno quedan compensadas por la presencia del otro. El concreto envuelve al acero de manera que evita una rápida interacción de éste con el medio al que se expone la estructura, al mismo tiempo que el comportamiento mecánico. La naturaleza alcalina del concreto forma una capa pasiva sobre la superficie metálica y le brinda protección frente al embate químico. Sin embargo, dado que el concreto es poroso, los iones despasivantes pueden migrar por entre la red de poros y llegar al nivel del metal, con lo que se inicia el proceso de corrosión. Este fenómeno electroquímico de deterioro afecta significativamente las características funcionales del concreto armado o presforzado, tal como la adherencia, además de inducir a la formación de agrietamientos y desprendimientos de trozos de concreto, lo que compromete la integridad estructural.

En décadas recientes, el deterioro de las estructuras de concreto reforzado ha sido un tema de gran relevancia para la industria de la construcción. Se calcula que un 10% de los 12,500 puentes de las carreteras federales en México (libres y de cuota) y un 100% de la infraestructura portuaria registran daños relacionados con el fenómeno de corrosión.

La comunidad científica ha propuesto diferentes alternativas de protección del acero embebido en concreto; los métodos van desde el empleo de inhibidores de corrosión hasta el uso de acero inoxidable, pasando por los aceros recubiertos de polímero epóxico o los aceros galvanizados. Desde la década de 1930 se ha empleado el galvanizado como una técnica para disminuir la velocidad de corrosión en estructuras de concreto en diversas edificaciones, con buenos resultados.

## 1.2 Galvanizado

La primera aplicación práctica del galvanizado de la que se tiene conocimiento data de comienzos del siglo XIX, con el recubrimiento de medallas mediante polvo de oro. La idea del recubrimiento metálico fue aplicada para combatir la corrosión, empleando metales nobles que protegen a los 'atacables'.

La evolución de la galvanización siguió los pasos de la industria, y con la creación de nuevas fuentes de energía eléctrica, fue posible ampliar los métodos de trabajo. A partir de 1930 se observó una marcada tendencia al desarrollo científico del galvanizado tendencia acelerada en la Segunda Guerra Mundial, con el fin de lograr una producción de calidad de galvanizado de espesores y características definidas <sup>[1]</sup>.

El zinc en una gran variedad de condiciones y ambientes adquiere un potencial menos noble que el hierro, lo que permite proteger incluso pequeñas zonas de acero expuesto a esfuerzos físico-mecánicos. Esta propiedad, unida a la capacidad de formar productos de corrosión adherentes y compactos, induce cinéticas de corrosión lentas, lo que provoca que los recubrimientos de zinc sean un método eficaz de protección del acero al carbón. Actualmente existen varios métodos para obtener recubrimientos base zinc (Zn) sobre acero, como son:

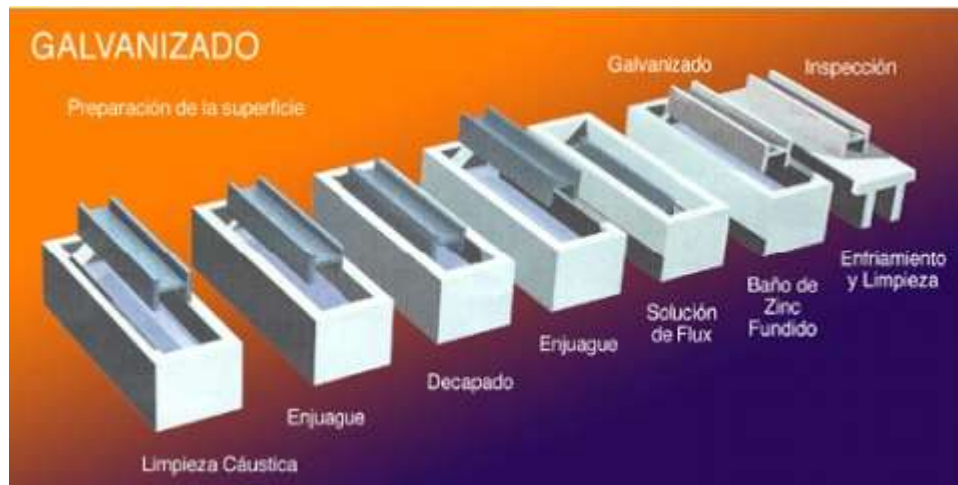
- baños electrolíticos
- pinturas ricas en Zn
- proyección térmica (metalizado)
- galvanizado por inmersión en caliente

La cantidad requerida de acero galvanizado puede alcanzar el orden de miles de toneladas por edificación <sup>[2]</sup>, de ahí que la industria del galvanizado sea un negocio de cuantiosos ingresos y continuamente destine parte de sus recursos a la búsqueda de mejoras al proceso. Ejemplos de este elevado consumo son las mil toneladas de dicho material usadas para construir el Teatro Nacional de Londres, en Europa; las dos mil toneladas que se necesitaron para construir en alta mar la plataforma ANDOC en el mar del Norte; la *Sídney Opera House* con sus paneles de 35 mm de espesor de galvanizado <sup>[3, 4]</sup>, o las más de 120 mil toneladas de zinc para galvanizado en caliente que se emplearon de 1993 a 2002 en México para diversas edificaciones.

El proceso de galvanizado implica el paso del acero a través de varias tinas de solución. El contenido y la función de los pasos principales se resumen a continuación (fig. 1.1):

- Desengrase. Las piezas se someten a desengrase en soluciones alcalinas o agentes eliminadores de grasa, polvo y suciedad.
- Decapado. En esta etapa se eliminan los óxidos formados (incluidas las cascarillas de laminación), a fin de obtener una superficie químicamente limpia. Por lo general, este paso se realiza en una solución de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

- Flux o flujo. Esta sal protege a la pieza de sufrir oxidación después del decapado, además de permitir al Zn deslizarse adecuadamente sobre el acero.
- Baño de Zn fundido. En este paso el acero ya limpio se sumerge por determinado tiempo en Zn fundido a una temperatura de entre 435 y 450 °C [4].



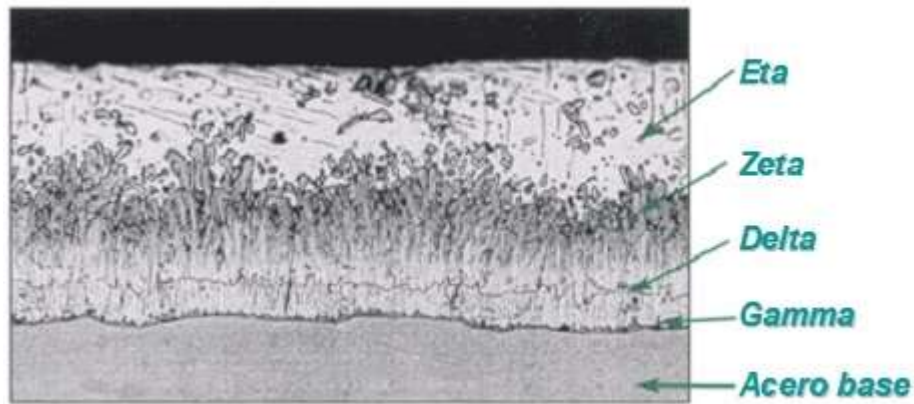
**Figura 1.1 Esquema de los pasos del proceso de galvanizado**

Se crea un recubrimiento de capas de aleaciones hierro-zinc (Fe-Zn) con diferentes propiedades y composiciones químicas entre sí. En la tabla 1.1 se describen estas capas en orden descendente, desde la capa externa a la superficie de acero [5].

**Tabla 1.1 Propiedades de las capas del recubrimiento de galvanizado (*hot-dip*)**

Capa	Aleación	Composición (%Fe)	Estructura cristalina	Dureza (DPN)	Características
eta ( $\eta$ )	Zn	~ 0	Hexagonal	70-72	Suave y dúctil
zeta ( $\zeta$ )	FeZn <sub>13</sub>	5.8 - 6.8	Monoclínica	175-185	Gruesa, dura y frágil
delta ( $\delta$ )	FeZn <sub>7</sub>	7 - 12	Hexagonal	240-300	Dúctil
gamma ( $\gamma$ )	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>	21 - 28	Cúbica	250 (aprox.)	Delgada, dura y frágil
Acero base	Fe	98 - 99	Cúbica	150-175	Dúctil

Así, no hay una línea de división entre el Fe y el Zn, sino una transición gradual a través de las aleaciones Fe-Zn (fig. 1.2) que proveen una fuerte unión entre el metal base y el recubrimiento. Esta característica es la que permite al acero galvanizado manifestar resistencias tanto al impacto como a la abrasión [2, 4, 6, 7]. El recubrimiento actúa, además, como barrera para los iones y es capaz de sacrificarse anodicamente si el acero queda expuesto en áreas pequeñas.



**Figura 1.2 Imagen típica de las capas de galvanizado**

El galvanizado del acero puede realizarse de varias formas, y cada una de ellas produce recubrimientos con rangos característicos de espesores y ciertas propiedades metalúrgicas. La vida útil de cada capa se determina por su espesor y la agresividad del medio donde se va a establecer el objeto galvanizado. Los espesores del galvanizado suelen ir desde 60 hasta 150  $\mu\text{m}$ , dependiendo del grueso del elemento metálico, de la cantidad de silicio del acero, y en menor proporción, del número de inmersiones. La estructura de cada capa del recubrimiento depende de la composición química y rugosidad del metal base, de la temperatura del baño, del tiempo de inmersión, y de la velocidad a la que se retira la pieza.

El galvanizado incrementa la resistencia a la corrosión del acero contra la acción del medio ambiente. Además, evita la aparición de fracturas prematuras y el manchado por óxido de los refuerzos desprotegidos. La capa de Zn puro externa es resistente a la abrasión y permite la manipulación del material, en igual medida a las varillas de acero sin recubrir. Empleando refuerzos galvanizados y un concreto de buena calidad, se obtienen mejoras importantes contra los efectos de la corrosión, aunque deben tomarse en cuenta las características del medio ambiente al que va a estar expuesta la estructura.

### **1.3 Acero galvanizado en concreto**

El primer uso práctico de refuerzos galvanizados reportado en la literatura fue presentado en 1931. La estructura era un muelle en las Bermudas, el cual estaba expuesto a un clima marino y altas temperaturas, combinado con el uso de agregados de coral; estas condiciones reducían la durabilidad de todas las estructuras de concreto reforzado con acero sin recubrir. Esta primera experiencia fue exitosa y dio la pauta al Departamento de Obras Públicas de Estados Unidos de América para recomendar el uso de refuerzos galvanizados.



Entre las numerosas edificaciones construidas en dichas islas, está el Aeropuerto de las Bermudas, que cuando fue demolido después de 15 años de servicio, mostró el buen estado de los refuerzos galvanizados <sup>[6, 8]</sup>, al igual que el Puente Long Byrd, sometido a evaluación después de 40 años de servicio y, cuya estructura, en general, no representa peligro inminente o existente relacionado con el recubrimiento de galvanizado del acero de refuerzo <sup>[5]</sup>.

Con base en estas experiencias, el uso de varillas galvanizadas se popularizó en EUA y Canadá para protección en varios tipos de obras. Algunas de las construcciones hechas con acero sin recubrir han manifestado serios problemas de deterioro, aún sin haber sido expuestas a condiciones muy agresivas. Lo anterior se traduce en miles de millones de dólares para reparación y reconstrucción; en contraste, en edificaciones hechas con elementos galvanizados, la mayoría de ellas no presentan corrosión significativa <sup>[4, 6]</sup>.

En la década de 1970 se suscitó un debate en torno del uso del galvanizado en concreto en ambientes con cloruros presentes, ya que Cornet *et al.* <sup>[9-11]</sup> reportaron un desempeño favorable para elementos galvanizados en concreto contaminado, mientras que Hill *et al.* <sup>[12]</sup>, mostraron resultados aparentemente negativos, que originaron cierta desconfianza en el uso de este tipo de materiales.

En los últimos 30 años, los estudios hechos sobre aceros galvanizados para la construcción han arrojado resultados que muestran que, en general, este material aumenta la durabilidad, en comparación con el acero sin recubrir en concretos contaminados con cloruros; aun cuando los refuerzos recubiertos fallaron, el refuerzo sin protección había fallado antes <sup>[6]</sup>. Existen numerosos reportes de puentes de concreto reforzados con acero galvanizado que han estado en pie por 30 años o más sin haber presentado daños significativos debidos a la corrosión <sup>[7, 13]</sup>.

En la práctica, la protección adicional llega a ser bastante rentable, ya que, aunque el acero de refuerzo galvanizado puede exceder en costo al acero negro en 50% o más, su impacto en el costo total de una obra suele ser inferior al 0.5% <sup>[14]</sup>. De esta manera, empleando refuerzos galvanizados juiciosamente y un concreto de buena calidad, se obtienen mejoras importantes contra los efectos de la corrosión, aunque deben tomarse en cuenta las características del medio al que va a estar expuesta la estructura.

Cuando el Zn está en contacto con el concreto puede generarse, además de una corrosión acelerada de la capa *eta*, hidrógeno atómico y gaseoso de manera intensa a medida que se forma la capa pasivante de CaHZn (fig. 3). Dicho fenómeno puede deducirse analizando el diagrama de equilibrio termodinámico de Pourbaix. A pH alcalinos, el potencial de corrosión del Zn alcanza valores que entran al dominio de reacción de hidrólisis del agua con la consecuente liberación de hidrógeno. En el caso de concreto sin cloruros, la generación inicial e intensa de hidrógeno puede durar de una a dos horas; si el cemento empleado contiene

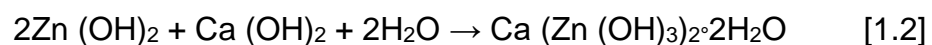
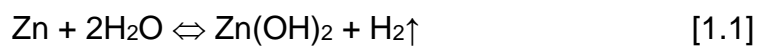
romo, ese periodo de tiempo puede ser menor. Una cantidad elevada de álcalis puede incrementar dicho periodo. En presencia de cloruros este periodo puede disminuir sustancialmente.



**Figura 1.3 Cristales de CaHZn formados sobre una varilla galvanizada inmersa en Ca(OH)<sub>2</sub>**

Los compuestos de cemento que más influyen en el comportamiento del Zn son los álcalis (Ca (OH)<sub>2</sub>, NaOH y KOH). Los diferentes cementos dan lugar a fases acuosas con distintos pH. Se ha reportado que el cemento Portland tipo I con mayor cantidad de álcalis acelera la corrosión del Zn, con velocidades de corrosión mayores a 0.2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (esto representa una penetración de ataque de 2.2  $\mu\text{m}/\text{año}$ ); considerando esto, un espesor de galvanizado de 60  $\mu\text{m}$  desaparecerá en menos de 30 años. Para pH de 12.8 a 13.2, la velocidad de corrosión del Zn es tan alta que el recubrimiento será consumido en menos de 10 años<sup>[5]</sup>.

Cuando el galvanizado se pone en contacto con el cemento fresco, en los primeros minutos se pierde parte de la capa *eta*. Si hay una capa exterior de Zn lo suficientemente gruesa, al cesar las reacciones la superficie queda pasiva. Si la capa externa no tiene el espesor suficiente y el consumo de recubrimiento alcanza las capas intermedias de Fe-Zn, se presenta la evolución de hidrógeno. Esta reacción es indeseable para el acero embebido en concreto, ya que el hidrógeno gaseoso queda atrapado en la interfase cemento/varilla galvanizada, lo cual disminuye la adherencia entre el refuerzo y el concreto<sup>[5]</sup>. Esta reacción química se puede resumir con el mecanismo de reacción propuesto por Liebau y se muestra a continuación:<sup>[5]</sup>



## 2 Metodología experimental

### 2.1 Aceros para galvanizado

Se realizó una investigación bibliográfica para encontrar qué tipos de aceros son galvanizables y cuál es la composición idónea para desarrollar una interfase de acero-zinc metalúrgicamente estable y mecánicamente resistente.

### 2.2 Mejora del desempeño del refuerzo galvanizado

Esta mejora se logró gracias al empleo de un inhibidor de corrosión (comercializado actualmente para acero de refuerzo al carbón), que reduciría el desprendimiento de hidrógeno generado por el zinc en medios alcalinos siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

#### 2.2.1 Elaboración de sistemas de estudio

Se prepararon celdas electroquímicas de tres electrodos para contener las muestras de estudio (las varillas de refuerzo) y las soluciones alcalinas. Estos recipientes se conformaron de los siguientes componentes:

- Celdas de acrílico. A partir de tubo (3 mm de espesor de pared) y placa de acrílico (6 mm de espesor de pared), se cortaron piezas a medida para obtener las tapas y el cuerpo del recipiente (fig. 2.1). En las tapas se practicaron barrenos para poder introducir los electrodos correspondientes (fig. 2.2).

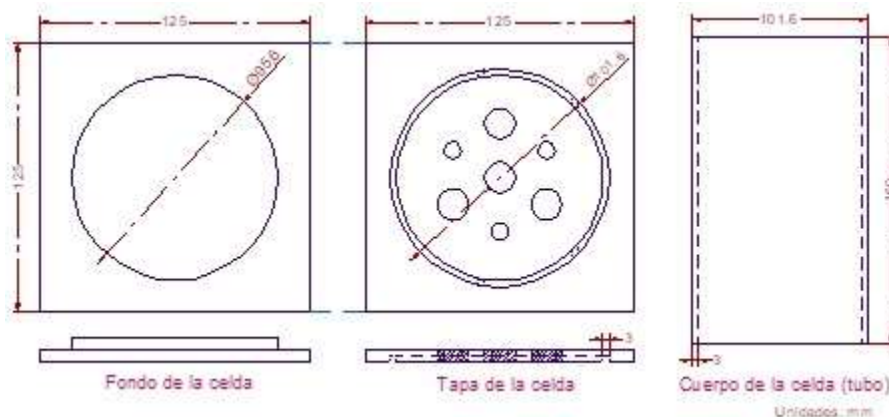
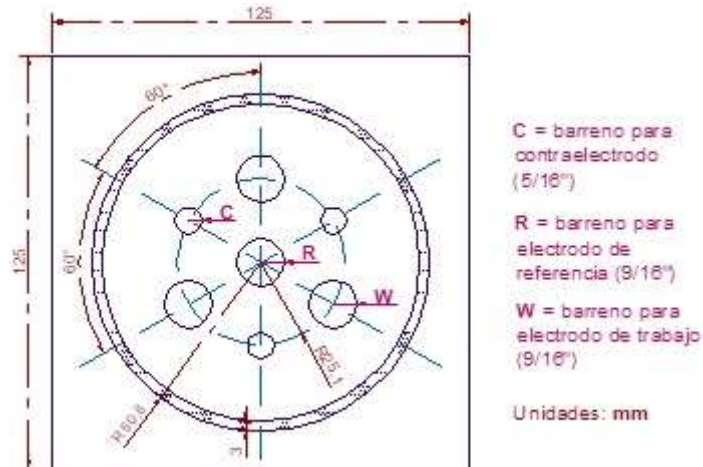


Figura 2.1 Esquema de las partes de las celdas empleadas



**Figura 2.2 Diagrama del diseño para la tapa**

- Tres varillas de acero de refuerzo (electrodos de trabajo A, B y C). Se recibieron varillas galvanizadas de la Empresa Metalyzinc S. A. de C. V. (Grupo Cobos) con las especificaciones mostradas en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1 Especificaciones de las varillas empleadas (según el fabricante)**

Parámetro	Valor
Tamaño del tramo de la varilla	300 mm
Espesor promedio medido de recubrimiento	4.0 mils (101.6 $\mu\text{m}$ )
Tiempo de inmersión en baño	1.26 min
Tratamiento en las zonas de corte	Pintura rica en Zn

Las varillas se cortaron para tener muestras de 15 cm. Se aplicó epóxico en los bordes tanto para cubrir el corte y evitar que el acero base quedara expuesto, como para aislar un área de trabajo de 29.9  $\text{cm}^2$ . Se dejó una zona de la varilla sin cubrir, la cual estaría fuera de la celda y actuaría como punta de conexión (fig. 2.3). Al final se limpiaron todas las varillas con acetona y se cuidó de no tocarlas directamente con las manos.



**Figura 2.3 Varillas galvanizadas con aislamiento en los bordes**

- Una varilla de grafito suficientemente larga empleada como contraelectrodo (fig. 2.4).



**Figura 2.4. Barras de grafito (contraelectrodos)**

Estos elementos se introdujeron en los barrenos correspondientes y se sujetaron a la celda con sellador (fig. 2.5), de manera que estuvieran siempre inmersos en la solución. Los barrenos restantes se cubrían con tapones de corcho mientras no estaban siendo usados para evitar la entrada de aire (que podría haber carbonatado las soluciones y modificado el pH del electrolito).



**Figura 2.5 Celdas de acrílico armadas**

- Se utilizó un electrodo de referencia tipo Ag/AgCl (1M KCl) (fig. 2.6).



**Figura 2.6 Electrodo de referencia en su contenedor**

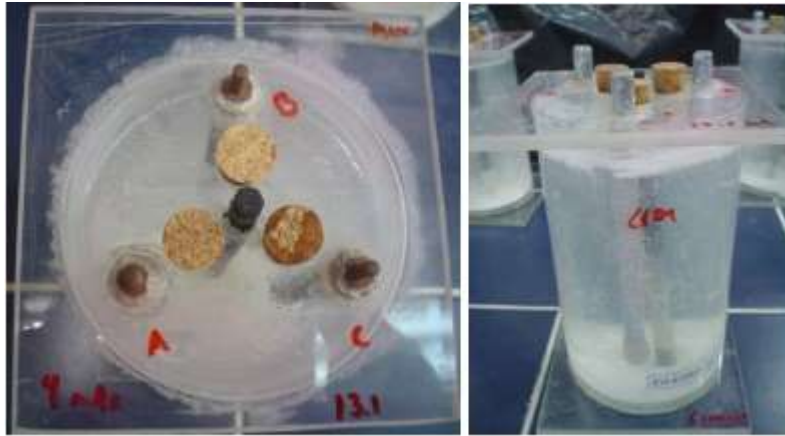
- Soluciones alcalinas simuladoras del ambiente concreto (a pH de 12.5, 13.1 y 13.3), elaboradas con hidróxidos de calcio, potasio y sodio, con mezclas en proporciones distintas según el pH que se quisiera lograr (tabla 2.2).

**Tabla 2.2 Reactivos empleados para simular el ambiente concreto**

<b>Celda (pH)</b>	<b>Combinación de hidróxidos</b>	<b>Adición de inhibidor (ml<sub>inh</sub>/l<sub>sol</sub>)</b>
12.5	Ca(OH) <sub>2</sub> saturado	-
13.1	Ca(OH) <sub>2sat</sub> + 5.61g/l KOH	-
13.1 <sub>inh</sub>	Ca(OH) <sub>2sat</sub> + 5.61g/l KOH	29.4
13.3	Ca(OH) <sub>2sat</sub> + 10.5g/L KOH + 3.7 g/l NaOH	-
13.3 <sub>inh</sub>	Ca(OH) <sub>2sat</sub> + 10.5g/L KOH + 3.7 g/l NaOH	29.4

El inhibidor empleado para este estudio fue el Rheocrete 222+ de Master Builders (BASF). Se trata de un aditivo nuevo ya patentado, formulado para inhibir la corrosión del acero en concreto reforzado; actúa adsorbiéndose sobre el refuerzo metálico, formando así una película protectora. La adición recomendada por el fabricante es de 5 l/m<sup>3</sup> de concreto para todas las aplicaciones y tipos de ambientes corrosivos [21]. Para este estudio se supuso que se prepararía 1 m<sup>3</sup> de concreto con 170 l de agua de mezclado (equivalente a 29.4 ml de inhibidor por 1 l de solución).

Se vaciaron las soluciones en las celdas y se comenzaron con los ensayos electroquímicos. En la fig. 2.7 se muestra el aspecto final de los sistemas de estudio.



**Figura 2.7 Celda electroquímica con electrodos y el electrolito (dos vistas)**

### **2.2.2 Monitoreo de potenciales de media celda**

El potencial es la fuerza impulsora de una reacción electroquímica. El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de una superficie en un electrolito es el valor relativo a un electrodo de referencia <sup>[22]</sup>. En el caso de esta investigación, los valores registrados con el electrodo de Ag/AgCl se convirtieron a la escala del electrodo de calomel saturado (SCE) por medio de la relación  $1V_{SCE} = 1V_{Ag/AgCl} - 0.02 V$ , para comparar resultados con otros trabajos del tema.

Al preparar cada celda, inmediatamente después de vaciar la solución, se inició con el monitoreo del potencial de corrosión para determinar el momento en que se logra la pasivación de la capa de Zn y complementar el estudio del comportamiento del sistema con los otros ensayos. Las mediciones se realizaron con un multímetro Mc Miller modelo LC-4.5 (fig. 2.8). Los cables del multímetro hacían contacto con los electrodos de la celda por medio de puntas caimán para asegurar una buena conexión y evitar errores en las lecturas.



**Figura 2.8 Multímetro LC-4.5 empleado**

### 2.2.3 Resistencia a la polarización lineal ( $R_p$ )

En esta prueba se aplica una pequeña perturbación eléctrica a una muestra y se mide el cambio de intensidad de corrosión que se produce en ésta. La intensidad o corriente de corrosión es la pérdida de metal por unidad de superficie y tiempo.

La respuesta dada por un equipo que mida la  $R_p$  puede traducirse a velocidades de disolución de capa por medio de la ecuación de Stern-Geary:  $i_{CORR} = B/R_p$ , donde la corriente de corrosión  $i_{CORR}$  se expresa en unidades de  $\mu A/cm^2$ ;  $R_p$  es la resistencia a la polarización lineal medida por el equipo en  $\Omega\text{-cm}^2$ , y  $B$  es una constante [17].

Se empleó un potenciostato GAMRY modelo PC4. Las condiciones de prueba establecidas en el equipo fueron las siguientes [29]:

- Voltaje inicial: +0.02 V (vs. Eoc)
- Voltaje final: -0.02 V (vs. Eoc)
- Velocidad de registro (*scan rate*): 0.16 mV/s
- Periodo de muestreo: 5 s

Para los ensayos de esta investigación, se tomó el valor de  $B = 26$  mV, el cual corresponde a armaduras corroyéndose [17].

### 2.2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La impedancia es la oposición al flujo de electrones o corriente en un circuito de corriente alterna (AC). La impedancia electroquímica de un circuito AC describe la respuesta a la aplicación de una corriente o un voltaje, en función de la frecuencia. En una celda electroquímica, se pueden hacer analogías entre los mecanismos de reacción y los elementos de un circuito AC [24].

Se empleó el mismo potenciostato PC4 bajo las siguientes condiciones de ensayo [25]:

- Frecuencia inicial: 100 000 Hz
- Frecuencia final: 0.02 Hz
- Puntos por década: 10
- Voltaje en AC: 10 mV
- Voltaje en DC: 0 V



Estas dos técnicas electroquímicas no destructivas son útiles para conocer la velocidad de consumo o ataque del recubrimiento de galvanizado, y los mecanismos por los que se corroe el material en el medio específico.

### 2.2.5 Análisis superficial por microscopia

Una vez finalizados los ensayos electroquímicos de las varillas inmersas en soluciones, se empleó un microscopio estereoscópico Olympus modelo SZH-ILLB (fig. 2.9), con el cual se observaron los cristales formados sobre la superficie de algunas de las varillas.



**Figura 2.9 Microscopio estereoscópico**

De las varillas extraídas se obtuvieron muestras para microanálisis cortando con segueta secciones de 10 mm de largo en la zona central del área expuesta. Los cortes se hicieron cuidadosamente para evitar el desprendimiento de los depósitos formados sobre las muestras.

También se realizó un análisis de superficie en el Laboratorio de Microscopía del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México (CFATA-UNAM) Juriquilla utilizando un equipo de microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM) JEOL modelo JSM-6060 LV. (fig. 2.10). En este análisis se realizó también una espectroscopia de energía dispersiva (EED) con los mismos especímenes, sin y con inhibidor de corrosión, para identificar las diferencias en estructuras formadas, tamaño y forma de las

fases sólidas formadas (depósitos cristalinos o no cristalinos) en la superficie de las barras galvanizadas.



**Figura 2.10 Microscopio electrónico JSM-6060 LV empleado**

## 3 Resultados

---

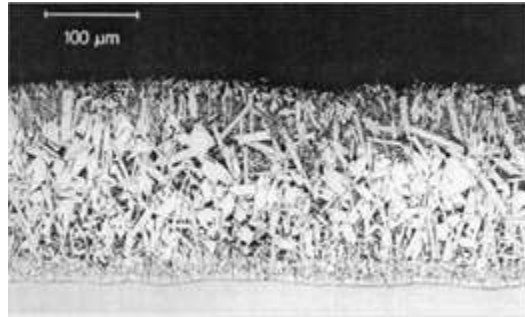
### 3.1 Aceros para galvanizado

Casi todos los tipos de acero son 'galvanizables', aunque existen algunos que pueden ocasionar problemas a los galvanizadores. Esto obedece principalmente a la composición química del acero. Los elementos que pueden tener efecto en la predisposición de un acero a ser galvanizado son silicio (Si), manganeso (Mn), carbono (C), azufre (S) y fósforo (P), principalmente (ver tabla 3.1). Se incluyen información y recomendaciones sobre la composición de aceros para galvanizar en la norma ASTM A 385 o en las normas ISO 6935-1, ISO 6935-3 o ISO 10544. Las normas mexicanas establecen como referencia el documento ASTM.

**Tabla 3.1 Elementos aleantes del acero que afectan la estructura del galvanizado <sup>[32]</sup>**

<b>Elemento</b>	<b>% recomendado</b>
Carbón (C)	< 0.25
Fósforo (P)	< 0.04
Manganeso (Mn)	< 1.3
Silicio (Si)	< 0.04 (también 0.15 < % < 0.22)

En los aceros estructurales, el Si y el P son los elementos que pueden ocasionar que el Zn del baño reaccione más rápido de lo esperado con el Fe del acero, lo que origina un recubrimiento frágil y no adherente. Estudios recientes han demostrado que aun en los casos donde el Si y el P se mantienen individualmente en cantidades aceptables, un efecto combinado de ambos puede producir un recubrimiento con acabado 'mate', el cual no presenta una capa suficientemente gruesa para brindar protección ante la corrosión (fig. 3.1) <sup>[29]</sup>.



**Figura 3.1 Micrografía de un recubrimiento mate (*dull gray*), 200X (referencia)**

Si no es posible controlar el contenido de Si y P, se puede agregar una cantidad de Ni menor a 0.16% (comúnmente se usa un valor entre 0.06 y 0.08%) al baño de Zn para contrarrestar el crecimiento del recubrimiento (referencia). El Ni reduce la difusión del Fe a través de las capas intermedias de aleación, ya que se concentra en las capas intermetálicas de Fe-Zn, con la producción de capas más compactas. Debido a la presencia de Ni en los intermetálicos, aumenta la densidad y dureza de las capas *delta* y *zeta*, lo que da como resultado una difusión menor del Fe (o del Fe y Si) hacia la interfase de los intermetálicos [30]. Cabe mencionar que la adición de Ni produce un efecto significativo para aceros que contienen un máximo de 0.4% de Si; a valores mayores de este último, se observa cada vez menos influencia por la presencia de Ni (referencia).

Resultados similares se obtienen con adiciones de plomo, aluminio, magnesio y estaño, las cuales han mostrado una disminución en el crecimiento excesivo del recubrimiento y una reducción importante en los aceros con cantidades de silicio críticas. La desventaja en el empleo de estos elementos alternativos es que hay que implementar ciertos cambios en el proceso de galvanizado para eficientar los pasos de desengrase, decapado y flux, situación que no se presenta cuando se emplea Ni [31].

Según normas mexicanas y de la ASTM, en cuanto a la composición química del acero para torones empleados en concreto presforzado, sólo se mencionan los límites de P (de 0.040%) y S (0.050%); no se señala otro elemento, como el Si, dado que lo fundamental para la industria es que el acero de presfuerzo cumpla con los requisitos mecánicos [32-34]. El Si es un elemento comúnmente empleado en aleaciones tipo HSLA (siglas en inglés para alta resistencia y baja aleación), ya que mejora la resistencia mecánica y permite alcanzar los altos valores que requieren los elementos de presfuerzo. Algunos otros aceros HSLA cumplen, en cuanto a los elementos nocivos, con la composición química recomendada para ser galvanizados; sin embargo, algunos contienen otros elementos de los cuales no se tiene reportado su efecto al momento de galvanizar. Estos aceros también cumplen con las características mecánicas necesarias para emplearse como refuerzos [3].

Los tratamientos térmicos, como en el caso del *galvannealing*, provocan que las capas de aleación crezcan y consuman el Zn puro en el proceso, por lo que el recubrimiento queda sin la capa externa *eta*, indispensable para formar la capa protectora de CaHZn en medios alcalinos. Así, en términos de durabilidad, la propiedad más importante del recubrimiento de galvanizado es el espesor de la capa externa *eta* de Zn puro. Esta capa debe tener un grosor homogéneo mínimo de 10  $\mu\text{m}$ , o si el recubrimiento no es homogéneo, la capa debe contar con una buena 'reserva' de Zn [6]. De acuerdo con algunas investigaciones, un espesor de entre 80 y 200  $\mu\text{m}$  de recubrimiento puede proveer una protección adecuada, y el espesor mínimo de la capa *eta* (Zn puro) debe ser al menos de 10  $\mu\text{m}$ , que es el grosor promedio necesario para pasivar el recubrimiento [5,6]. En la práctica es difícil y costoso solicitar a la industria que los recubrimientos cumplan con especificaciones para cada capa, ya que se requieren grandes inversiones monetarias por los recursos implicados (personal, tiempo, equipos, consumo de energía, capacitación, infraestructura), por lo que técnicas, como la de adición de Ni y otros elementos al baño de Zn [30], se han desarrollado a gran escala.

## **3.2 Mejora del galvanizado**

### **3.2.1 Pruebas electroquímicas y medición de potenciales en varillas de refuerzo**

#### **3.2.1.1 Medición de potenciales de media celda**

En la fig. 3.2 se muestran los valores registrados de potenciales de corrosión para 96 días con varillas de refuerzo (100  $\mu\text{m}$  de espesor galvanizado).

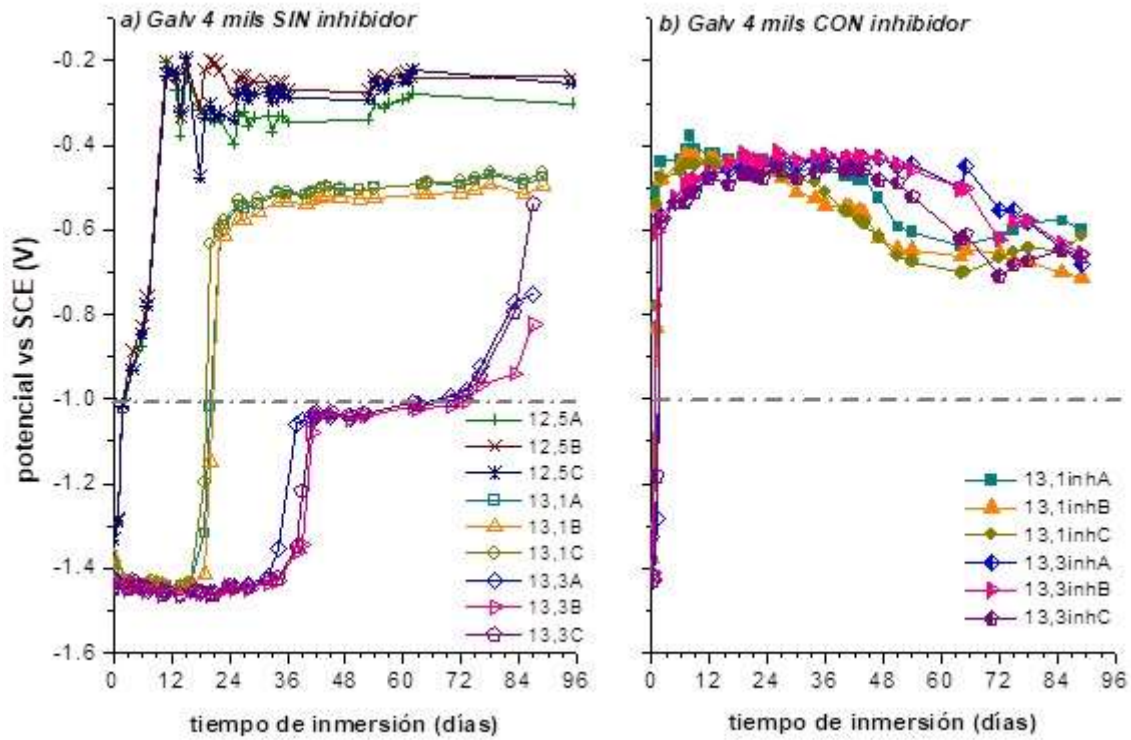


Figura 3.2 Valores de potenciales de corrosión a pH 12.5, 13.1 y 13.3 para a) varillas galvanizadas, y b) varillas galvanizadas + inhibidor

### 3.2.1.2 Resistencia a la polarización lineal ( $R_p$ )

En la fig. 3.3 se muestran las gráficas con los valores de densidad de corriente obtenidos por el método de resistencia de polarización lineal.

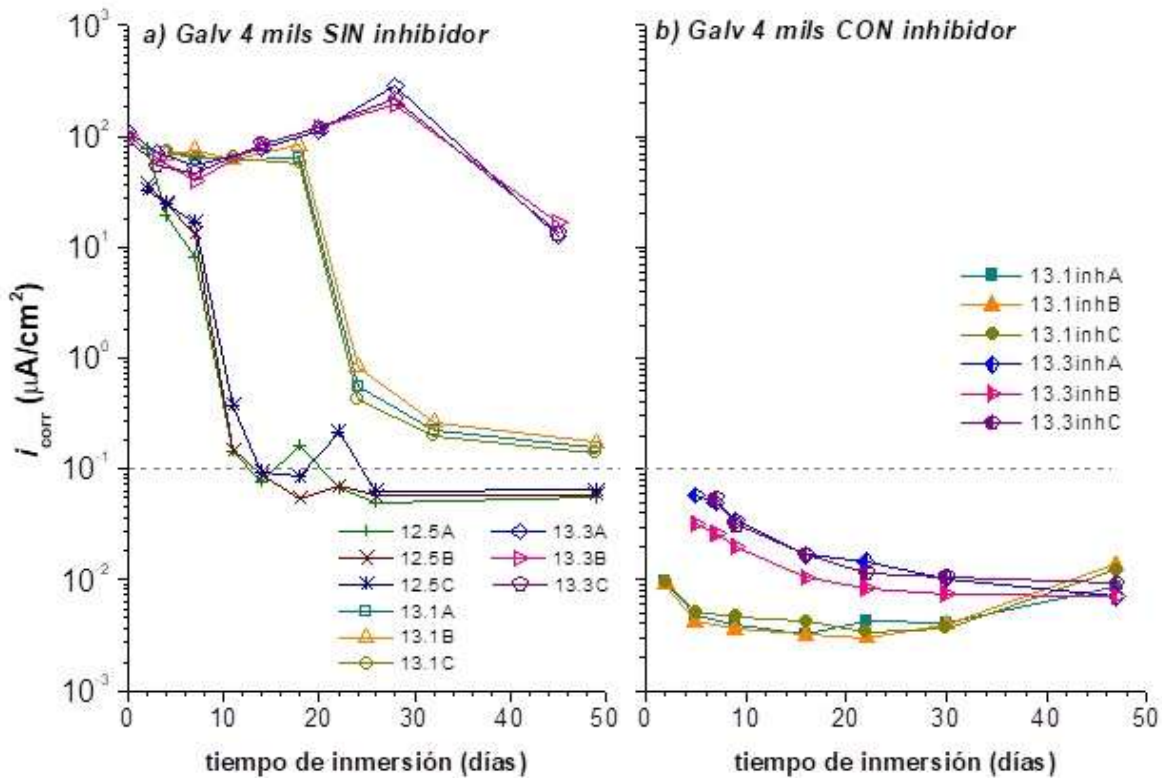


Figura 3.3 Densidades de corrosión a pH 12.5, 13.1 y 13.3 para a) varillas galvanizadas, y b) varillas galvanizadas + inhibidor

### 3.2.1.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las gráficas de Nyquist (figs. 3.4 y 3.5) presentan la impedancia imaginaria ( $Z_{\text{imag}}$ ) en comparación con la impedancia real ( $Z_{\text{real}}$ ) en unidades de  $\Omega\text{-cm}^2$ . Las gráficas de Bode (figs. 3.6 y 3.7) se presentan en dos partes: en la parte superior se presenta el *Bode-Módulo* con el módulo de la impedancia (en  $\Omega\text{-cm}^2$ ) comparado con la frecuencia (en Hz), y en la parte inferior se muestra el *Bode-Fase* con el ángulo de fase ( $^\circ$ ) en relación con la frecuencia.

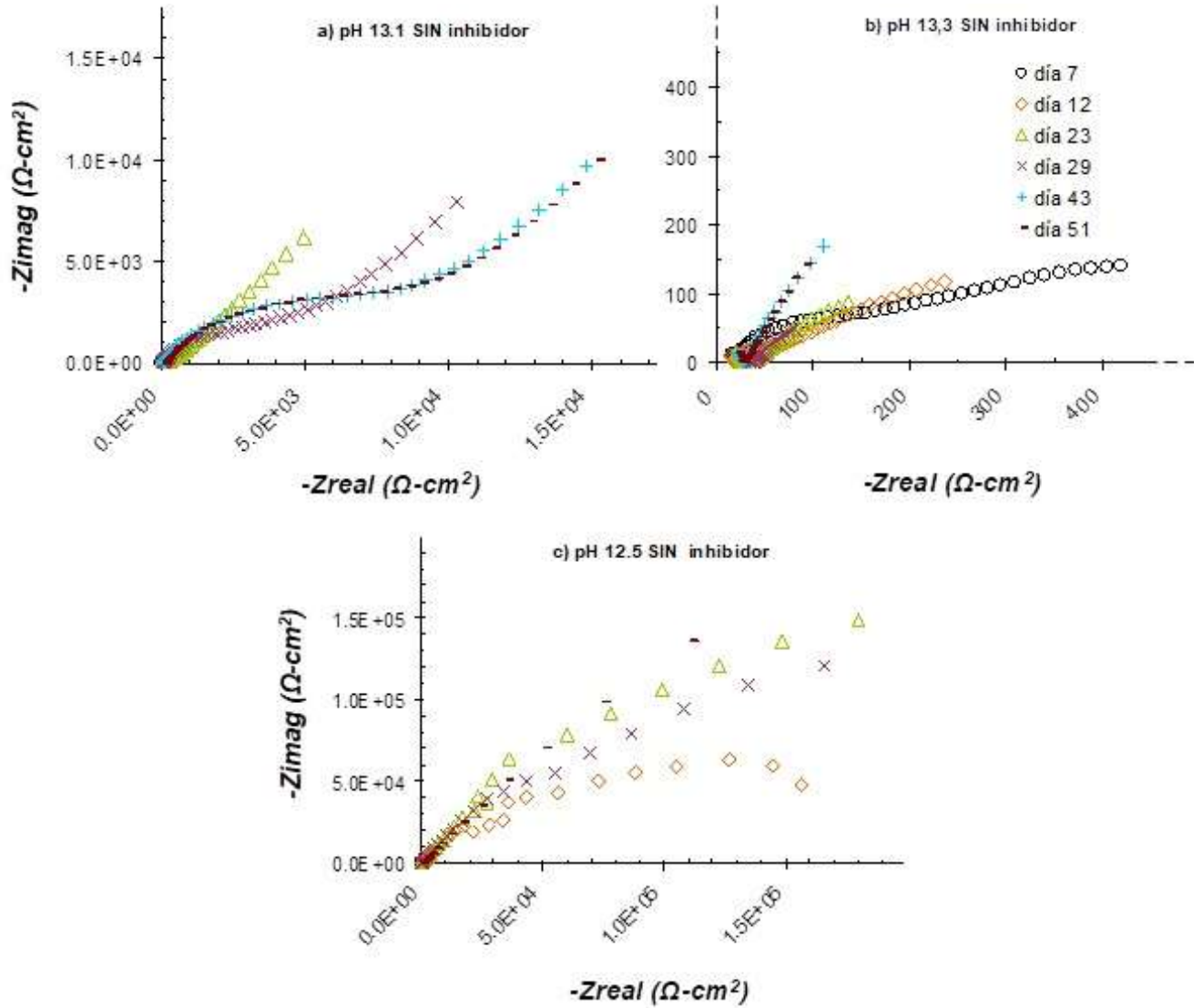


Figura 3.4 Gráficas Nyquist para muestras en soluciones sin inhibidor: a) pH 13.1, b) pH 13.3 y c) pH 12.5



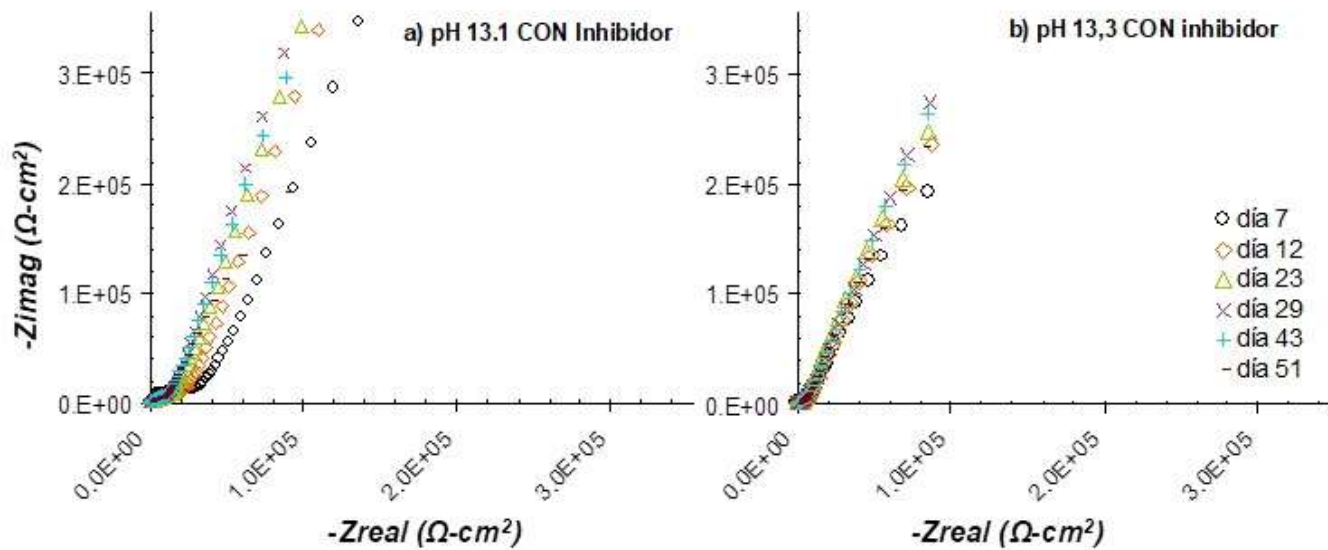


Figura 3.5 Gráficas Nyquist para muestras en soluciones con inhibidor: a) pH 13.1, y b) pH 13.3

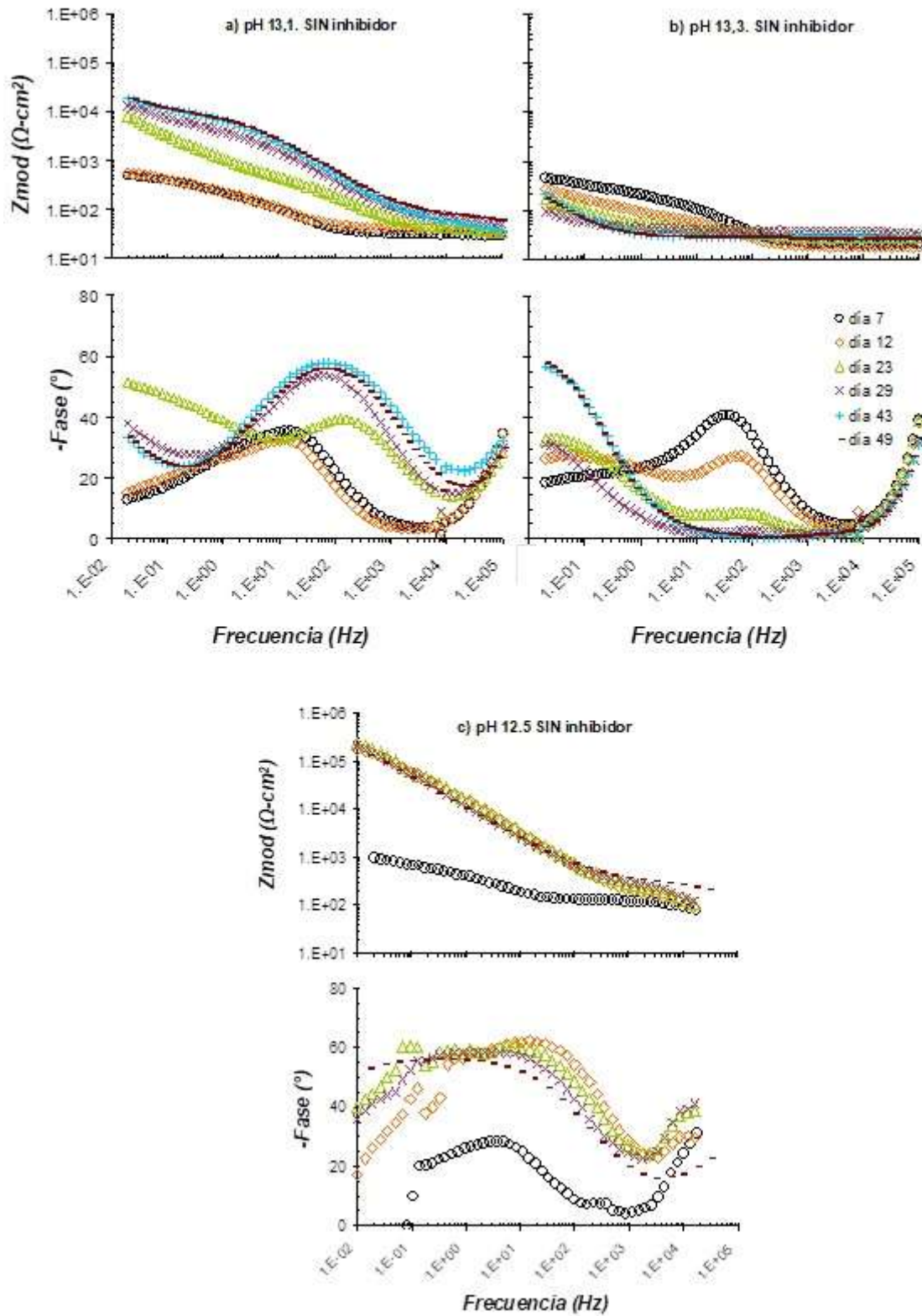


Figura 3.6 Gráficas Bode para muestras en solución sin inhibidor: a) pH 13.1, b) pH 13.3, y c) pH 12.5

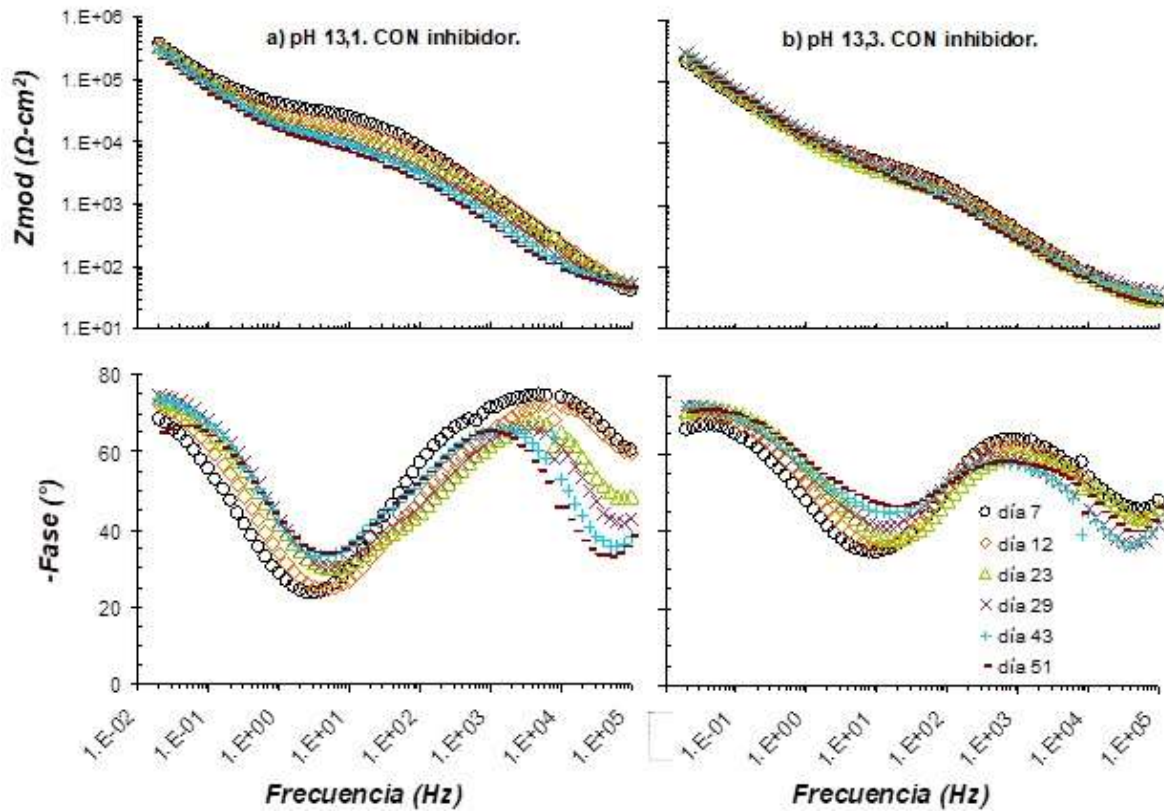


Figura 3.7 Gráficas Bode para muestras en solución con inhibidor: a) pH 13.1, y b) pH 13.3

### 3.2.1.4 Análisis de superficies por microscopia

La fig. 3.8 muestra el detalle de los cristales formados sobre las varillas después de extraerse de las soluciones a pH 12.5.

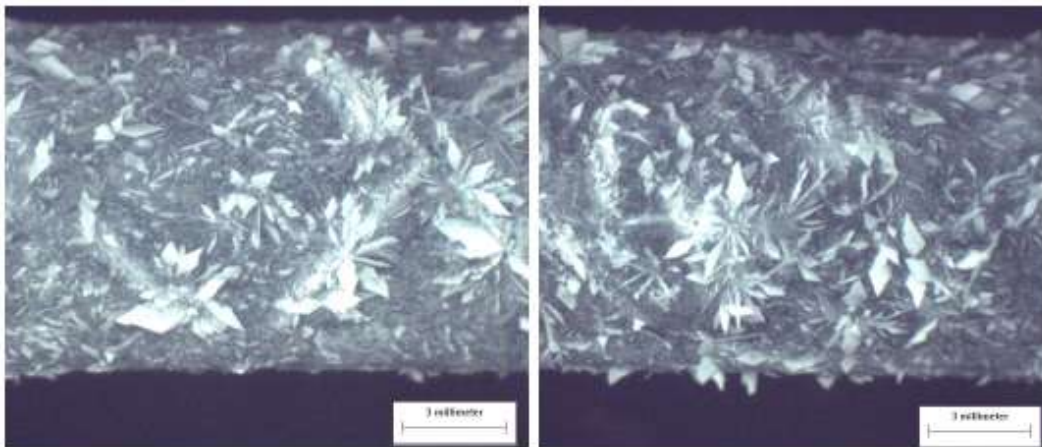
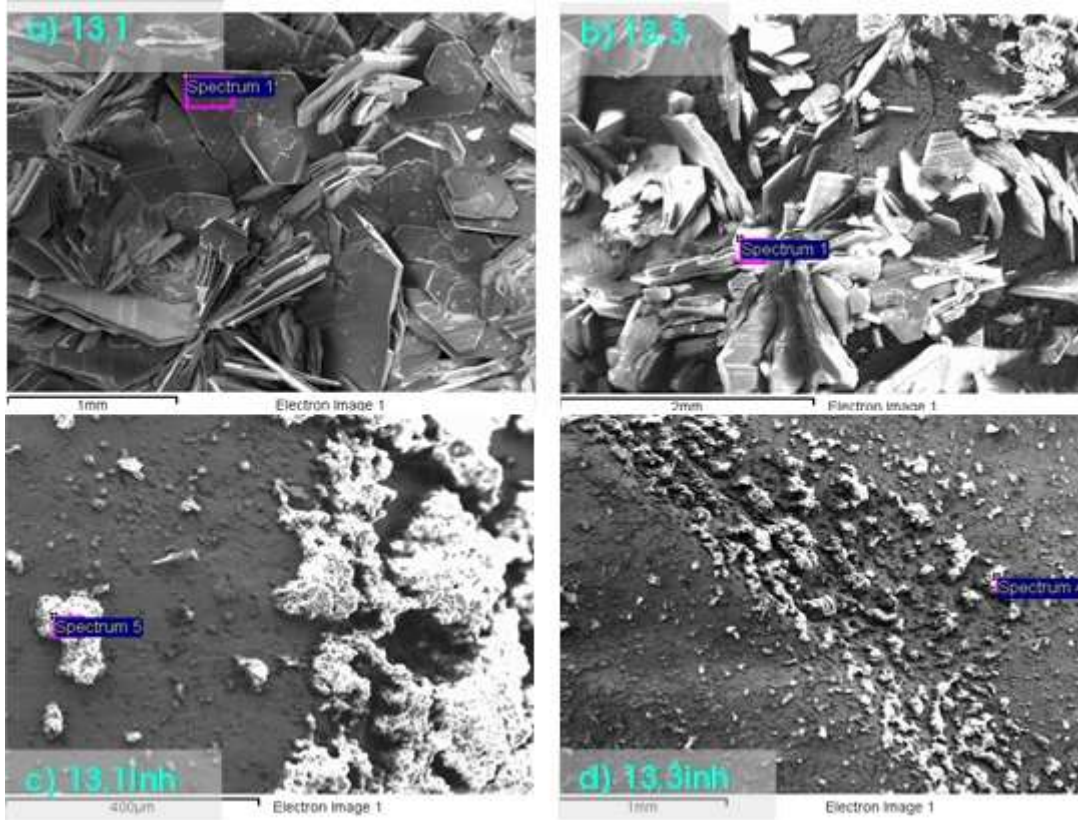


Figura 3.8 Cristales de CaHZn sobre la varilla de refuerzo galvanizada

La fig. 3.9 muestra las fases sólidas formadas sobre la superficie del recubrimiento de galvanizado a pH 13.1 y 13.3, vistas desde el MEB de FTA-UNAM Juriquilla. En la tabla 3.2 se muestran las fases encontradas y sus concentraciones cualitativas calculadas con el EED.



**Figura 3.9** Imágenes obtenidas con SEM de muestras extraídas de soluciones: a) y b) sin inhibidor; c) y d) con inhibidor

**Tabla 3.2** Resultados del EED en barras galvanizadas sin inhibidor de corrosión de la fig. 3.9 (a) y (b)

Elemento	Masa (%)	Atómico (%)	Masa (%)	Atómico (%)
C K	13.72	24.17	6.57	12.73
O K	45.74	60.48	46.50	67.58
K K	1.73	0.94	0.40	0.24
Ca K	9.09	4.80	12.93	7.50
Zn K	29.71	9.62	33.60	11.95
Totales	100.00		100.00	

**Tabla 3.3 Resultados del EED en barras galvanizadas con inhibidor de corrosión de la fig. 3.9 (c) y (d)**

Elemento	Masa (%)	Atómico (%)	Masa (%)	Atómico (%)
C K	72.14	79.55	72.01	79.06
O K	22.66	18.76	23.64	19.49
K K	0.80	0.27	0.52	0.18
Ca K	4.04	1.33	3.03	0.99
Fe K	0.36	0.08	-	-
Na K	-	-	0.31	0.18
Zn K	-	-	0.49	0.10
Totales	100.00		100.00	

## 3.2.2 Discusión de resultados

### 3.2.2.1 Potenciales de media celda

En la gráfica de potenciales se observa que en la solución poro de pH 12.5, el tiempo de inmersión requerido para pasivar las varillas galvanizadas es menor. Con base en estudios previos [5, 6], se ha establecido que el zinc del galvanizado se encuentra pasivado cuando se han logrado valores más positivos que  $-1.0 V_{SCE}$  (límite de pasivación). Las varillas galvanizadas sin inhibidor (fig. 23a) a pH 12.5 se pasivaron a los dos primeros días y se mantuvieron protegidas hasta terminar el ensayo; las muestras a pH 13.1 y 13.3 cruzaron el límite de pasivación a los días 19 y 62, respectivamente. Las varillas inmersas en soluciones con inhibidor, se pasivaron poco antes de que se cumpliera el segundo día (fig. 3.2b), incluso a pH 13.3, que representa un medio de ensayo un tanto más agresivo que el de pH 13.1; hasta el día 96 los potenciales se registraron en la zona de pasivación.

### 3.2.2.2 Resistencia a la polarización lineal ( $R_p$ )

Para el análisis de las pruebas de resistencia a la polarización, los valores registrados de resistencia lineal se emplearon para calcular las densidades de corrosión  $i_{CORR}$  con la ecuación de Stern-Geary. La pasividad de las varillas galvanizadas se logra cuando  $i_{CORR} < 0,1 \mu A/cm^2$ , señalado como límite de pasivación en investigaciones previas [5].

Las mediciones de velocidad de corrosión concuerdan con la evolución de los potenciales de corrosión, ya que los cambios significativos de velocidades de corrosión (de altas a bajas velocidades) ocurrieron al mismo tiempo que los cambios a potenciales más positivos.

Durante los primeros cuatro días se calcularon valores de  $i_{CORR}$  entre 0.01 y 0.001  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Se observó un decremento de la velocidad de corrosión en las varillas galvanizadas a pH 12.5 y 13.1 después de siete días (fig. 3.3a), con lo que se logró una diferencia de hasta una orden de magnitud en la última prueba mostrada. Este decremento puede haberse debido a la formación de cristales de hidroxincato de calcio (fig. 3.8). En el caso de las varillas con inhibidor (fig. 3.3), los valores de velocidad de corrosión registrados fueron muy bajos desde el inicio, manteniéndose casi constantes para pH 13.1 y descendiendo gradualmente en las soluciones de pH 13.3.

En la tabla 3.2 se muestran los valores de pérdida del espesor de galvanizado utilizando la estimación de la ley de Faraday, conseguida por la integración de los valores de las curvas de  $i_{CORR}$  (fig. 3.3 a y b). El cálculo de esta área de integración, hasta el día 50 de la experimentación, se obtuvo utilizando integración gráfica.

De la tabla 3.4, como se esperaba, el consumo de la capa de zinc fue menor que el pH menor (<12,5), y en las soluciones con el inhibidor el resultado es despreciable. Es posible estimar que el porcentaje máximo de consumo del recubrimiento galvanizado correspondió a la solución con un pH = 13,3 al alcanzar valores de hasta 13% del recubrimiento consumido.

**Tabla 3.4 Pérdida de espesor del galvanizado a los 50 días de exposición en las soluciones de estudio**

pH de la celda	$\Delta W_F$ (g)	Pérdida de espesor promedio $x$ ( $\mu\text{m}$ )	Pérdida promedio del recubrimiento de Zn (%)
12,5	0,0090 $\pm$ 0.0003	0,4212 $\pm$ 0,0156	0,41 $\pm$ 0,0154
13,1	0,0664 $\pm$ 0,0061	3,1074 $\pm$ 0,2875	3,06 $\pm$ 0,2829
13,3	0,2920 $\pm$ 0,0323	13,6659 $\pm$ 1,5120	13,45 $\pm$ 1,4882
13,1 + Inh	1,45E-05 $\pm$ 9,53E-07	0,0007 $\pm$ 4,46E-05	0,0007 $\pm$ 4,39E-05
13,3 + Inh	3,45E-05 $\pm$ 7,45E-06	0,0016 $\pm$ 0,0003	0,0016 $\pm$ 0,0003

### 3.2.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

También estos resultados corroboran que se logran resistencias a la polarización (o a la transferencia de carga) mayores que pH 12.5 que para las otras dos condiciones de pH (13.1 y 13.3).

En relación con los espectros de EIS para las muestras sin inhibidor (fig. 3.4), se observan valores bajos de resistencia a la polarización para las primeras etapas de contacto con la solución (los datos en las gráficas Nyquist tienen pendientes bajas en las primeras pruebas). Hay una tendencia a alcanzar pendientes más grandes al aumentar el tiempo de inmersión, aunque en el pH 13.1 hay un cambio de mecanismo (hay dos semicírculos, el primero es pequeño). Para los tres tipos de muestras, el ángulo máximo de fase se logra en la misma región de frecuencias: entre 10 y 100 Hz (fig. 3.6). Las varillas galvanizadas muestran varias constantes de fase, lo que indica que hay más de una interfase involucrada en la protección del refuerzo metálico (fig. 3.6).

Para pH 12.5 sin inhibidor, el valor de la impedancia y del ángulo de fase máximo son los mayores de entre las muestras galvanizadas sin inhibidor, lo que indica que están bien protegidas.

Para pH 13.1 sin inhibidor se manifiesta un aumento de resistencia a la polarización al transcurrir el tiempo. Se presenta un semicírculo pequeño a frecuencias altas (cerca del punto origen de la gráfica Nyquist). Esto sugiere la presencia de interfases múltiples, ya que hay más de un cambio en las pendientes de las gráficas Bode.

Para pH 13.3 se tienen los valores más bajos de resistencia de módulo de impedancia y de ángulos de fase. Se observa que, al transcurrir el tiempo, se tiene menor resistencia a la polarización, por lo que esta prueba también señala que las varillas siguieron corroyéndose (el consumo de la capa externa de zinc continuó hasta el término del período de ensayo).

Para las varillas galvanizadas sin inhibidor, se observa mayor resistencia a la transferencia de carga en la solución pH 13.1 (fig. 3.4a), pero difiere por mucho de los valores obtenidos para las muestras con inhibidor (fig. 3.5a), que desde un inicio presentan resistencias con muy altos valores.

Para las celdas con inhibidor (fig. 3.7), se observan espectros muy similares que no muestran grandes variaciones respecto al tiempo, lo que indica que el inhibidor ha mantenido desde el inicio una protección constante sobre las muestras.

Las varillas a pH 13.1 en solución con inhibidor tienen la mayor resistencia de todas las muestras estudiadas. Se intuye la formación de varias interfases por la presencia del semicírculo pequeño en Nyquist y los cambios de pendiente en Bode. Estas interfases son diferentes a las del galvanizado sin inhibidor, ya que el

ángulo máximo de fase se presenta a frecuencias altas (10 000 Hz), además de ser un ángulo alto (casi de 70 grados).

Para pH 13.3 con inhibidor, se registraron resistencias altas, contrario a lo que sucedió con las muestras a la misma condición de pH sin inhibidor. El ángulo máximo se ubica cerca de los 1000 Hz.

### **3.2.2.4 Análisis de superficies por microscopia**

Se observan los cristales de hidroxincinato de calcio en su forma típica. Las formas observadas en la fig. 30 concuerdan con lo reportado en la literatura <sup>[41 37]</sup> sobre las diferencias entre cristales de CaHZn, producto de soluciones de diferente composición:

- A pH  $\approx$  12.5, la superficie de galvanizado está totalmente cubierta (se forma un revestimiento de cristales denso).
- A pH  $>$  12.5 el tamaño de los cristales va en aumento y éstos forman el revestimiento ya mencionado, aunque menos denso, por lo que pequeñas áreas del galvanizado permanecen expuestas; así, existen zonas desprotegidas que continúan reaccionando con el medio.
- A pH  $>$  12.5 y con inhibidor de corrosión, no se alcanzó a formar la capa de cristales densos, por lo que se cree no se pudo formar hidrógeno al no generarse este compuesto de CaHZn.

Los resultados del análisis de EED realizados con el MEB se expresaron en un porcentaje relativo del total de elementos detectados con el EED. El área menor de detección utilizada fue de  $\sim 1 \mu\text{m}^2$  con una penetración de análisis de  $5 \mu\text{m}$ . La fig.3.9 (a) y (b) muestra una superficie típica de la barra galvanizada después de estar expuesta a un pH  $>$ 13 sin la adición del inhibidor de corrosión estudiado. De estos análisis, se observa con claridad el crecimiento de cristales grandes, algunos hasta 1 mm de largo, ricos en calcio y zinc. Se pudo observar que estos cristales largos son ricos en Zn y Ca, y concuerdan con las reacciones químicas propuestas en las ecuaciones [1.1] y [1.2].

Para el caso de los especímenes de acero galvanizado expuestos al inhibidor de corrosión, la fig. 3.9 (c) y (d) muestra las características de su superficie con la presencia de sólidos de menor dimensión. Se puede observar también que estos sólidos formados poseen concentraciones muy bajas de Zn, lo que sugiere que no fue necesaria la formación de compuestos de Zn para generar la capa pasiva de estos especímenes en presencia del inhibidor de corrosión. De esta forma, los análisis de EED confirman que, en estos especímenes con inhibidor, se forma una capa protectora a base de carbón sobre el recubrimiento de Zn a la profundidad del análisis realizado con el MEB.







## **4 Conclusiones**

---

De acuerdo con los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas realizadas, el inhibidor estudiado demostró mejorar el desempeño del galvanizado en las soluciones simuladoras de poro, ya que se observó una disminución de los tiempos de pasivación (cuando los potenciales de media celda del refuerzo galvanizado son más positivos que  $-1.0\text{ V vs ECS}$ ) en soluciones con  $\text{pH} > 13$ , comparado con los especímenes de las celdas electroquímicas que no contienen este inhibidor.

### **4.1 Recomendaciones**

Al observarse que el galvanizado se pasiva de forma acelerada al contacto del inhibidor con la capa de zinc del galvanizado, se recomienda continuar el estudio realizando ensayos con alambres de alta resistencia y torones (varios alambres trenzados) galvanizados para ser utilizados en estructuras de concreto presforzado. Una vez que se garanticen las condiciones óptimas para cables y torones, se podrán realizar entonces algunos ensayos mecánicos y de corrosión, a la vez, para determinar si el inhibidor de corrosión evita la fragilización por generación de hidrógeno de los torones de presfuerzo.



## Bibliografía

---

- [1] Pérez Quiroz, J. T., “Seguimiento por medio de impedancia electroquímica de la protección catódica el acero de refuerzo en concreto modificado por un agente humectante”, tesis de maestría en Metalurgia, Facultad de Química, UNAM, México, D.F., 2001.
- [2] U.S. Secretary of Transportation (1995), “Status of the Nation’s Surface Transportation System: Condition and Performance: Report to the United States Congress”, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1996.
- [3] John M. Rice, Yong K. Kim, *Fracture Toughness of Through-Thickness Reinforced Composites*, University Korea.
- [4] González V. Jorge Luis, “Apuntes de metalúrgica mecánica”, 1998.
- [5] ASTM Designation: D 3039/D 3039M – 08 Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials.
- [6] Sikadur®-32 Gel puente de adherencia epóxico.
- [7] Sih, George C., “Multiscale Fatigue Crack Initiation and Propagation of Engineering Materials: Structural Integrity and Microstructural Worthiness”, Springer, Estados Unidos, 2008.
- [8] Täljsten, B., K. Orosz y G. Fischer, *Crack Development in CFRP Reinforced Mortar – An Experimental Study*, 2007.
- [9] ASTM Standard E 8M-04 “Standard Test Method for Tension Testing of Metallic Materials [Metric]”, ASTM Standards on Disc, vol. 03.01. 2005. West Conshohocken, Filadelfia.
- [10] Hallett S. R. y C. Ruiz, “Material Characterization Tests and Modelling of Carbon Fibre T3001914 at Impact Rates of Strain”, 1997.
- [11] Clifton Goldney J., “Ensayo de propiedades mecánicas de un laminado unidireccional de fibra de carbono de alta resistencia (hsc t300) y resina de se 84 LV”, *Monografías de mecánica de laminados compuestos*.
- [12] Sikadur®-330 US Resina epóxica de alto módulo y alta resistencia para impregnación.

[13] Sikadur® 35, Hi-Mod LV Adhesivo epóxico multipropósito de baja viscosidad y alta resistencia.

[14] Jones Robert M., "Mechanics of composite materials", 2ª ed.

[15] Hoja técnica, 1ª ed., 2008, "Identificación no. 5714 Sika® CarboDur®".

[16] Sikadur®-30 Adhesivo estructural de alto módulo y alta resistencia para usarse con el Sistema de reforzamiento Sika CarboDur.

[17] Bickford B. William, "A First Course in the Finite Element Method", Ed. Irwin Burr Ridge, Illinois, Estados Unidos, 1999.

[18] Moaveni Saeed, "Finite Element Analysis, Theory and Application with Ansys", Ed. Prentice Hall, Nueva Jersey, Estados Unidos, 1998.



Km 12+000 Carretera Estatal 431 "El Colorado-Galindo"  
Parque Tecnológico San Fandila  
Mpio. Pedro Escobedo, Querétaro, México  
CP 76703  
Tel +52 (442) 216 9777 ext. 2610  
Fax +52 (442) 216 9671

[publicaciones@imt.mx](mailto:publicaciones@imt.mx)

<http://www.imt.mx/>

Esta publicación fue desarrollada en el marco de un sistema de gestión de calidad  
certificada bajo la norma ISO 9001:2015