



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ADHERENCIA ENTRE EL REFUERZO GALVANIZADO Y CONCRETOS
CON AGREGADOS DE ORIGEN CÁRSTICO DE
LA PENÍNSULA DE YUCATÁN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
ING.OMAN QUIROZ ZAVALA

TUTOR PRINCIPAL
DR. LUIS ALFONSO MALDONADO LOPEZ
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. GABRIEL TORRES VILLASENOR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES – IIM, UNAM
DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS
PUNTA – UNAM, MTY

MÉXICO D.F., MAYO, 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las instituciones y personas que hicieron posible este proyecto, en especial:

A la Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM, particularmente al Instituto de Investigaciones en Materiales-IIM por darme la oportunidad de integrarme a sus filas y brindarme la preparación necesaria.

El Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, CINVESTAV-Unidad Mérida, por permitirme el uso de sus laboratorios e instalaciones para la realización experimental de este proyecto.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán - UADY por permitirme el uso del laboratorio de Mecánica de Materiales y por el apoyo brindado del personal.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología-CONACYT por el apoyo económico brindado durante el periodo de preparación que culmina con la presentación de este documento.

Al Dr. Luis Maldonado López, por ser mi director y guía, por sus consejos, comentarios, y por impulsarme a no claudicar en la realización de este proyecto.

Al Ing. Gualdemar Casanova Calam por su asesoría técnica, manejo de equipo en laboratorio y su apoyo incondicional durante el desarrollo experimental.

Al Ing. Marbella Echeverría, por su apoyo en las pruebas químicas de laboratorio efectuadas y sus comentarios.

Al Ing. Mercedes Balancan, por su asesoría en el diseño y preparación de concreto, por su apoyo con maquinaria y materiales.

Al técnico Juan Maldonado Monsreal, por su apoyo en las pruebas efectuadas en laboratorio.

A todas las personas que de una u otra forma hicieron posible este trabajo, gracias.

RESUMEN

El galvanizado por inmersión en caliente ha sido propuesto como un método eficiente para protección del acero de refuerzo en estructuras de concreto expuestas a ambientes marinos agresivos en varias partes del mundo. La importancia del uso del acero galvanizado como control de corrosión se refleja en normas y códigos recientes tales como; ASTM A767/A677M (USA), BS ISO 14657 (UK), IS 12594 (India), N-CMT-2-03-004/06 (México). Sin embargo, existe controversia en su uso debido a que algunos autores reportan pérdidas de adherencia en la interfaz acero galvanizado/concreto, debido a productos de corrosión generados durante su interacción con el concreto.

El propósito de este trabajo fue investigar si existe pérdida de adherencia cuando el acero galvanizado es usado como refuerzo en el concreto preparado con agregados calcáreos de la Península de Yucatán, para ello, acero de refuerzo estructural de bajo carbono galvanizado y sin galvanizar fue embebido en cilindros de concreto (de cemento Portland I) con relaciones agua/cemento de 0.4 y 0.5. Los cilindros de concreto fueron curados en solución saturada de hidróxido de calcio (cal común) durante 7, 21 y 28 días. Una serie de especímenes se curó de manera natural, solamente con la humedad ambiente y se le llamó, sin curado. Se midió el potencial de corrosión desde el momento del colado y hasta el último día del curado. También fueron preparadas series de cilindros de concreto para realizar pruebas mecánicas y para medir la permeabilidad al aire en la zona interfacial refuerzo/concreto. El esfuerzo de adherencia entre el concreto y el acero de refuerzo fue medido mediante pruebas de extracción (pull-out).

Se ha podido demostrar que la permeabilidad al aire en la zona interfacial, en concretos con acero de refuerzo galvanizado es menor que en concretos con acero desnudo. Para la relación agua cemento 0.4 disminuye hasta un 85% para concretos sin curar y hasta un 32 % para concretos curados durante 28 días. Para la relación de 0.5, disminuye de 238% hasta 43.5% para concretos con curado similar.

En concreto con relación $w/c=0.4$ el esfuerzo de adherencia del acero galvanizado fue 5.3 ± 0.5 MPa, mientras que para el acero negro fue de 5.8 ± 0.5 , esto es 7% mayor respecto al acero de refuerzo galvanizado. El esfuerzo de adherencia del acero galvanizado en concreto con relación $w/c =0.5$ fue de 5.5 ± 0.5 MPa, el cual fue 9% mayor que su correspondiente con refuerzo negro, que fue de 4.9 ± 0.65 MPa. El esfuerzo de adherencia promedio del acero galvanizado para la relación $w/c =0.4$ (5.3 ± 0.5 MPa) y para $w/c =0.5$ (5.5 ± 0.5 MPa) fue muy similar. Difieron únicamente en un 2%. No se encontró evidencia que la estructura de poros capilares fuera modificada. Existe una relación directa entre el curado y los fenómenos electroquímicos presentes, afectando la permeabilidad, la resistencia del concreto y los procesos inherentes de corrosión.

ABSTRACT

Hot-dip zinc coating has been proposed as a potentially efficient method for corrosion protection of rebars in concrete structures exposed to marine environments. The importance of using galvanized steel for corrosion protection is reflected in recently established codes and standards, i.e., ASTM A767/A677M (USA), BS ISO 14657 (UK), IS 12594 (India), N-CMT-2-03-004/06 (Mexico). However, some concern exists about a possible modification of the pore structure in the interfacial transition zone (ITZ) galvanized/concrete steel which may be due to the incorporation of corrosion products formed during concrete casting and curing, resulting in bond loss between steel and concrete.

This research aims to elucidate if there is some bond loss between concrete and galvanized steel in concrete prepared with Portland cement type I and crushed limestone aggregates (calcite 94-97 %) from the Yucatan Peninsula. For this research, structural low carbon steel was galvanized by the hot dip process and embedded in cylindrical concrete samples of water to cement (w/c ratio) of 0.4 and of 0.5. The concrete cylinders were cured by immersion in saturated calcium hydroxide solution during 7, 21 and 28 days. A set was cured at room temperature and air humidity condition for comparison. The corrosion potential E_{corr} was measured on each sample, starting from casting and during 28 days. Thereafter, pull-out tests were carried out to assess the bond strength.

The ITZ was studied by measuring the air permeability (a_p). It was found that for concrete with water to cement ratio (w/c) of 0.4 and galvanized steel a_p , decreased 85% compared to the a_p for black steel for series without curing by immersion, and 32% for samples cured 28 days. In concrete samples of w/c ratio of 0.5 the air permeability decreased 238% and 43.5% for specimens without curing by immersion and cured 28 days, respectively.

The bond in concrete of w/c ratio of 0.4 reinforced with galvanized steel was 5.3 ± 0.5 MPa, while it was 5.8 ± 0.5 MPa and in concrete reinforced without galvanized steel, which is 7% higher than the bond measured for galvanized steel. In concrete of w/c ratio 0.5 reinforced with galvanized bars was 5.5 ± 0.6 Mpa, that is 9% higher than the values obtained for black steel, which was 5.0 ± 1 MPa. The bond strength average obtained of concrete samples of water to cement ratio of 0.4 and of 0.5, reinforced with galvanized steel and cured by immersion and in natural room condition, were 5.4 ± 0.5 MPa) and 5.5 ± 0.6 MPa, respectively. They only differ by 2 % indicating that there no significant influence of the w/c ratio.

CAPÍTULO I “ANTECEDENTES”

<i>1.1 Introducción</i>	1
<i>1.2 Hipótesis, objetivos y metas</i>	4
<i>Referencias</i>	5

CAPITULO II “FUNDAMENTOS BÁSICOS”

<i>2.1 Corrosión</i>	6
<i>2.2 Teoría cuantitativa de la corrosión</i>	9
<i>2.3 Métodos de protección del acero de refuerzo</i>	11
<i>2.4 Electroquímica, termodinámica y cinética del zinc</i>	12
<i>2.5 Materiales y propiedades del concreto</i>	16
<i>2.6 Conceptos de propiedades mecánicas</i>	20
<i>Referencias</i>	23

CAPITULO III “TÉCNICA EXPERIMENTAL”

<i>3.1 Caracterización de materiales</i>	25
<i>3.2 Preparación de cilindros de concreto</i>	28
<i>3.3 Pruebas electroquímicas</i>	31
<i>3.4 Pruebas de permeabilidad</i>	32
<i>3.5 Pruebas de extracción (pull-out)</i>	33
<i>Referencias</i>	35

CAPITULO IV “RESULTADOS”

<i>4.1 Caracterización de materiales</i>	36
<i>4.2 Mediciones electroquímicas</i>	38
<i>4.3 Pruebas de permeabilidad</i>	40
<i>4.4 Pruebas de extracción (esfuerzos de adherencia)</i>	42
<i>Referencias</i>	49

CAPÍTULO V “DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES”

<i>5.1 Corrosión del recubrimiento de zinc</i>	<i>50</i>
<i>5.2 Efecto sobre las propiedades mecánicas</i>	<i>51</i>
<i>5.3 Conclusiones</i>	<i>55</i>
<i>Referencias</i>	<i>56</i>

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

1.1 Introducción

El concreto, material muy barato, es el producto industrial más usado en la construcción debido a su versatilidad, costo y aceptación. Es también el más consumido a nivel mundial después del agua, produciéndose poco más de una tonelada de concreto al año por cada ser humano en el planeta, es decir, en total más de siete mil millones de toneladas por año.

La durabilidad de la infraestructura y, particularmente, las estructuras elaboradas con concreto expuestas a condiciones agresivas, es uno de los grandes retos que se enfrentan mundialmente. En los litorales marinos y/o tropicales, condiciones de alta humedad y altas temperaturas suelen favorecer notablemente los procesos de corrosión. Siendo la corrosión del acero en el concreto el parámetro fundamental responsable de falla por delaminación y deterioro. La corrosión del acero en el concreto está presente en estructuras marinas y plantas de manufacturas, numerosos reportes muestran este problema en puentes, muelles, estacionamientos y en general, toda la infraestructura expuesta a iones agresivos como el cloruro (Cl⁻), presente en altas concentraciones en zonas marinas.

El costo mundial por corrosión en reparaciones y rehabilitación de infraestructura se sabe que es sustancial. La administración federal de carreteras (FHWA, Federal Highway Administration) de los Estados Unidos reportó, en el 2004, que el costo estimado por reparación de puentes y carreteras que son deficientes o que están por debajo del estándar de seguridad establecido es de \$15.6 billones, y de esa cifra, alrededor de \$9.0 billones son requeridos para la reparación de 23,800 puentes (40% del total).

Si bien estas cifras son escandalosas, en México como país, el costo por daños de corrosión son desconocidos, pero se presume que están entre el 2% y el 4% del PIB, ya que por ejemplo los daños en países industrializados como Inglaterra, han sido cuantificados y oscilan entre estos valores¹, a pesar de que estos países tienen un buen nivel de mantenimiento en su infraestructura, y no son parecidos a México. Esta cifra es una cantidad comparable, a la que según documentos oficiales se empleó en todo el sistema educativo nacional durante el sexenio de 1995-2000 de Ernesto Zedillo, y es 8 veces mayor a la asignada en investigación en ciencia y tecnología². En el caso del Estado de Yucatán, se sospecha que estos costos rebasan el 8% del PIB estatal³. En la península de Yucatán, el elevado costo de la corrosión, se atribuye también a las características de los agregados utilizados y a las distintas mezclas de concreto pobres en cemento^{4,5}.

Básicamente la corrosión del acero en el concreto es un proceso electroquímico y los iones cloruro son considerados el ingrediente más importante causante de esto. La velocidad de corrosión del acero embebido en el concreto está fuertemente influenciada por los parámetros ambientales. Para que la reacción electroquímica ocurra, es necesario que el oxígeno y la humedad estén presentes. Además, parámetros inherentes del concreto como la resistividad, la alcalinidad, la difusión y la permeabilidad, juegan un importante papel en el comportamiento de la corrosión del acero de refuerzo.

El concreto es un medio poroso que puede transmitir o retener oxígeno, humedad y especies electro activas (cloruros, sulfatos, etc.) en su estructura. Durante su preparación, la reacción de los componentes del cemento con el agua producen hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), que contribuye a brindar un ambiente altamente alcalino al refuerzo. Debido a su alta alcalinidad las

barras de acero dentro del concreto están normalmente pasivas. Una delgada capa de óxido se forma en la superficie de las barras de refuerzo y se mantiene a valores altos de pH (≥ 12). Sin embargo, el acero pasivo puede empezar a corroerse debido a la penetración de cloruros a través de la capa de concreto y/o contaminantes diversos del medio. El movimiento de los cloruros ocurre casi siempre por difusión, comienza con el primer contacto con la superficie del concreto, difundiéndose por diferencia de concentración, a través de la red capilar hasta llegar al acero. Iones Cl^- penetran la película de óxido pasivo sobre las barras de refuerzo en sitios específicos y forman celdas activas-pasivas. Ánodos de metal activo son rodeados por grandes áreas catódicas degradando gradualmente el acero. La corrosión del refuerzo también ocurre debido a la reducción de la alcalinidad en la solución de poro del concreto (por carbonatación, $pH \approx 8-9$)⁶.

El enorme costo de la corrosión hace urgente la necesidad de control en nuevas construcciones y que la infraestructura dañada sea intervenida hasta alcanzar los estándares requeridos, asegurando el buen comportamiento. Esto a través de una mejor calidad del concreto y métodos de protección como, recubrimientos, inhibidores, etc. Muchos de éstos métodos de protección contra la corrosión son usados para extender la vida del concreto reforzado en ambientes agresivos, tales como la aplicación de recubrimientos al concreto (membranas impermeables), materiales de refuerzo resistentes a la corrosión, protección catódica o usando recubrimientos directamente en el acero de refuerzo, particularmente epóxicos y galvanizados. Otros métodos usan la baja permeabilidad del concreto producida con superplastificantes, microsílíce, adición de puzolanas, concreto modificado con látex, selladores, e inhibidores de corrosión.

El galvanizado de la superficie del metal ha tomado particular interés entre los investigadores. En los últimos 30 años numerosos estudios han apoyado el uso del galvanizado para minimizar la corrosión del acero en concreto^{7,8,9}. Muchos de estos fueron en soluciones alcalinas, en morteros, y expuestos a ambientes naturales. Los recubrimientos base zinc (galvanizados) inhiben el efecto de corrosión, ya que actúan como una barrera protectora al ataque de cloruros (Cl^-) y contaminantes como los óxidos de nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono (CO), y los dióxidos de azufre (SO_2). Adicionalmente, el zinc actúa como ánodo de sacrificio en el sistema (protegiendo al acero). Así, el concreto con acero de refuerzo galvanizado es una de las mejores alternativas para controlar el proceso de corrosión de las barras de refuerzo en estructuras de concreto.

Fallas mecánicas y deterioro de varios puentes y otras estructuras por corrosión, especialmente en las Bermudas, Hawaii, el Caribe, el Golfo de México y la península de Yucatán, han llevado a varias compañías e instituciones de investigación a realizar estudios sobre métodos eficientes de protección contra corrosión del acero estructural. Los resultados de estos estudios, también promueven el uso de galvanizados por inmersión en caliente (hot dip) para la protección de las barras de refuerzo embebidas en concreto^{10,11,12,13}. Además se demuestra que el acero de refuerzo galvanizado puede soportar concentraciones mucho más altas de iones cloruro (Cl^-) que el acero de refuerzo negro (desnudo)¹⁴, y que se mantiene en estado pasivo cuando el pH del concreto disminuye a valores tan bajos como 9.5 ofreciendo protección adicional contra la corrosión del refuerzo cuando hay carbonatación^{15,16}.

En general, para control de corrosión en ambiente marino a nivel mundial, existe la tendencia de usar el acero de refuerzo galvanizado. Sin embargo, resultados de investigaciones con aceros en soluciones acuosas y morteros llevan a opiniones divergentes sobre el uso del galvanizado¹⁷. Muchos indican un muy buen comportamiento mientras otros señalan que es ineficiente en la prevención de la oxidación y en algunos casos se reporta incluso delaminación

por corrosión¹⁸. También existen opiniones y resultados encontrados sobre la pérdida de adherencia entre las barras de refuerzo galvanizado y el concreto. Se considera que esta pérdida de adhesión es causada por el hidrógeno producido en la reacción catódica durante la corrosión del zinc en la superficie de la varilla de refuerzo, durante el proceso de colado, fraguado y posterior curado del concreto.

La adherencia entre el refuerzo galvanizado y el concreto es esencial para un buen comportamiento de las estructuras reforzadas. Los esfuerzos de adherencia han sido determinados mediante pruebas de extracción (pull-out) o de flexión en vigas (bending beam test). Cornet *et al.* (1981)¹⁹, reporta que la formación de hidrógeno puede causar reducción en la adherencia entre el concreto y el acero de refuerzo galvanizado y produce porosidad local en el concreto, Bird²⁰, incluso señala que en algunos aceros de alta resistencia puede llevar a ablandamiento por hidrógeno. El agregado de mezclas como el cromato (CrO_3) puede controlar la evolución de hidrógeno durante el fraguado del concreto y, así, efectivamente remover el peligro de pérdida de adherencia por formación de hidrógeno. Sin embargo, además de que el uso del cromato (CrO_3) es sumamente caro, está prohibido por razones ambientales.

Contrariamente a Cornet y Bird, Yeomans *et al.* (2000)²¹, reportan que no existe ningún efecto adverso en la adherencia con el uso de acero galvanizado y que por ello, el tratamiento de cromatado se considera innecesario ya que no hay evidencia alguna que exista pérdida de adherencia debido a la influencia del hidrógeno (H_2). O. A. Kayali (1995) y Maldonado *et al.* reportan previamente que no existe una pérdida significativa en la adherencia con el uso de acero de refuerzo galvanizado respecto del acero desnudo (negro), mientras que sí disminuye considerablemente en barras recubiertas con epoxy^{21,22,23}.

Con opiniones encontradas en la bibliografía internacional y con escaso trabajo experimental realizado con materiales locales es difícil predecir el comportamiento del acero de refuerzo galvanizado en el clima marino de la península de Yucatán. El presente estudio es un esfuerzo para evaluar la influencia de las reacciones en el concreto con acero de refuerzo galvanizado durante el proceso de colado, fraguado y diferentes tiempos de curado, incluyendo concretos de diferentes relaciones agua cemento y sin galvanizar (varilla negra). Los resultados pretenden aclarar la controversia actual, (al menos en concretos elaborados con materiales de la Península de Yucatán), de si existen o no consecuencias mecánicas por la utilización de acero galvanizado como refuerzo, es decir, se tratará de determinar si existe o no pérdida de adherencia entre el acero de refuerzo galvanizado y el concreto debido a la corrosión del zinc y consiguiente formación de hidrógeno en la interfaz concreto/refuerzo.

1.2 Hipótesis, objetivos y metas

Hipótesis

“No existe pérdida de adherencia entre el refuerzo y el concreto debido a la corrosión del zinc y la formación de hidrógeno durante el proceso de colado, fraguado y curado en estructuras de concreto reforzadas con acero de refuerzo galvanizado en concretos preparados con agregados de piedra caliza”

Objetivos

- Evaluar los potenciales de corrosión (Ecor) durante el primer contacto con el concreto fresco y subsecuentes procesos de fraguado y curado en estructuras preparadas con agregados de origen cárstico y acero de refuerzo negro/galvanizados, para cuantificar los puntos existentes de corrosión del zinc y su influencia en la modificación de la red capilar en la interfase refuerzo/concreto.
- Analizar si existe o no, pérdida de adherencia por el uso de aceros de refuerzo galvanizados/negros en estructuras de concreto preparados con agregados de origen cárstico y su interrelación con los procesos de corrosión inherentes previos. Estableciendo un cuadro cuantitativo entre aceros de refuerzo galvanizados y negros para diferentes mezclas de concreto.

Metas

- Evaluar la porosidad en la interfaz acero de refuerzo-concreto para cilindros estándar de concreto con relaciones agua cemento de 0.4 y 0.5, tiempos de curado de 7, 21, 28 días (C7, C21, C28), y sin curado (SC).
- Evaluar el deslizamiento y carga máxima (tensión) del refuerzo (Negro/Galvanizado) embebido en cilindros estándar de concreto con relaciones agua cemento de 0.4 y 0.5, distintos tiempos de curado (C7, C21, C28) y sin curado (SC).
- Establecer una relación entre la porosidad en la interfaz acero de refuerzo-concreto, y el deslizamiento del refuerzo sometido a tensión utilizando el concreto como anclaje.

¹ T.P. Hoar, Report of the Committee on Corrosion and Protection, *London HMSO*, 1971.

² *Programa Nacional de Ciencia y Tecnología 1995-2000*, pp.106.

³ P. Castro Borges, Corrosión en Estructuras de Concreto Armado: Teoría, Inspección, Diagnóstico, Vida Útil y Reparaciones, *IMCYC*, México 1998, pp. 6

⁴ W. Morris, A. Vico, M. Vazquez, S. R de Sanchez, Corrosion of Reinforcing Steel Evaluated by Means of Concrete Resistivity Measurements, *Corrosion Science* 44 (2002) 81-89.

⁵ M. A Pech-Canul, P. Castro, Corrosion Measurements of Steel Reinforcement in Concrete Exposed to a Tropical Marine Atmosphere, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 491-498.

⁶ Moreno Erick, I. Determinación del pH de la solución de los poros de concreto después de un proceso acelerado de carbonatación, *Red de revistas científicas de América latina y el Caribe, España y Portugal, UAM Ingeniería* 10-3 (2006) 5-12, <http://redalyc.uamex.com>

⁷ Andrade, M.C. and Macias, A., *Galvanized Reinforcements in Concrete*, Surface Coatings -2, Edited by A Wilson, J Nicholson and H. Prosser, Chapter 5, 137-182, Elsevier London, 1988.

⁸ ILZRO (1981), Galvanized Reinforcement for Concrete -II, International Lead Zinc Research Organization, Research Triangle Park, NC, USA.

⁹ Swamy, R.N. In-Situ Behavior of Galvanized Reinforcement, *Durability of Building Materials and Components*, Proceedings of Fifth International Conference Brighton, UK, edited by J.M Baker et al, Chapman and Hall, 299-312.

¹⁰ L. Maldonado, M. A. Pech-Canul, Safaa Alhassan, *Corrosion of zinc-coated reinforcing bars in tropical humid marine environments*, International Lead and Zinc Research Organization, Inc., Research Triangle Park, North Carolina, USA., *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 53/6 (2006), 357-361.

¹¹ Gonzalez, J.A and Andrade, C. (1982), "Effect of carbonation, chloride and relative ambient humidity on the corrosion of galvanized rebars embedded in concrete" *British Corrosion J.*, Vol 17 No. 1, p.21.

¹² Yeomans SR, "Applications of galvanized rebar in reinforced concrete structures", *NACE Corrosion* 2001, Paper No. 638, 12pp.

¹³ Moreno E., Sagues A.A., and Powers, R.G., "Performance of Plain and galvanizing reinforcing steel during the initiation stage of corrosion in concrete with pozzolanic additions", Paper 326, Presented Corrosion NACE/96, NACE International, Houston, TX., US.

¹⁴ S. R Yeomans, Performance of Black, Galvanized, and Epoxy-coated Reinforcing Steel in Chloride-Contaminated Concrete, *Corrosion Engineering* Vol. 50, No.1 pp. 72-81.

¹⁵ S. R Yeomans, Performance of Black, Galvanized, and Epoxy-coated Reinforcing Steel in Chloride-Contaminated Concrete, *Corrosion Engineering* Vol. 50, No.1 pp. 72-81.

¹⁶ O.A. Kayali, S. R. Yeomans, Bond and slip of coated reinforcement in concrete, *Construction and Building Materials*, Volume 9, No.4, pp 219-226, 1995.

¹⁷ J.A Gonzalez, S. Feliu, P. Rodriguez, Threshold Steel Corrosion Rates for Durability Problem in Reinforced Structures

¹⁸ K. W. Treadaway, W. J. Brown, R.N. Cox, Durability of Galvanized Steel in Concrete, ASTM STP 713, D.E Tonini and J. M. Gaidis Eds., American Society for Testing and Materials, 1980, pp. 102-131.

¹⁹ Cornet I., Bresler B., Galvanized Steel in Concrete, Literature Review and Assessment of Performance, Galvanized Reinforcement for Concrete II, p. 1-56, International Zinc Research Organization, New York, 1981.

²⁰ Bird CE. Bond of Galvanized steel reinforcement for structural concrete. *Natre* 1962; 194:798.

²¹ O. Kayali, S. R. Yeomans, Bond Ribbed Galvanized Reinforcing Steel in Concrete, *Cement and Concrete Composites* Vol. 22 (2000) pp.459-467.

²² S.R. Yeomans, Comparative Studies of Galvanized and Epoxy Coated Steel Reinforcement in Concrete, *ILZRO-ZE 341 Research Report No. R103*, University College, Australian Defense Force Academy, The University of New South Wales, Canberra ACT Australia 2600, ISBN 0 7317 01682, February 1991.

²³ Maldonado L. A., Castro P., Marrufo J. H., Gonzalez w., and Zapata A., "Bond Loss Between Epoxy and Alkyd Coated Reinforcement Rebars and Concrete" Corrosion Forms and Control for Infrastructure, ASTM STP 1137, Victor Chaker, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992.

CAPÍTULO II ***FUNDAMENTOS BÁSICOS***

2.1 Corrosión

Los materiales metálicos tienden a regresar a su estado mínimo de energía degradándose. Esta degradación es un fenómeno químico o electroquímico denominada corrosión.

Algunos casos comunes de daño por corrosión son la oxidación de estructuras metálicas al aire libre, la corrosión marina en los barcos, el ataque de tuberías bajo tierra, el deterioro de equipo en plantas químicas, la oxidación térmica en máquinas de combustión interna, el herrumbrado del refuerzo en estructuras de concreto reforzado, etc., todos son distintos tipos de corrosión. Hay evidencia clara que no existe rama alguna de la industria que esté libre del daño por corrosión.

El fenómeno de corrosión involucra reacciones de oxidación y reducción en la superficie del material y la tendencia a cambiar del estado metálico al iónico es diferente en distintos metales. La disminución de energía libre proporciona la probabilidad termodinámica de transición al estado iónico y es mayor cuando la energía libre es reducida significativamente. Tomashov,¹ reporta cambios de energía necesarios para la ionización de algunos metales importantes. Referidos a esos valores, se clasifican los metales en *nobles*, *semi-nobles*, y *activos*, con energías de ionización positiva, positiva en ausencia de oxígeno y negativas, respectivamente.

Datos de estabilidad termodinámica de los metales también permiten hacer una aproximación general de sus características de corrosión. Los metales que tienen energías de ionización más negativas son los menos resistentes a la corrosión (ej. K, Na), y aquellos con energías más positivas, son más estables o nobles (Pt, Au). Sin embargo, esta clasificación práctica, es solamente una aproximación, ya que el proceso de corrosión no es determinado únicamente por una simple reducción de la energía libre. La cinética también juega un papel muy importante, por ejemplo, el aluminio y el cromo poseen una reactividad más alta que el zinc y el hierro, respectivamente. Sin embargo, bajo intemperismo, el aluminio es más estable que el zinc, y el cobre más estable que el hierro, debido a que forman una capa de productos de corrosión que es impenetrable.

Clasificación de la corrosión

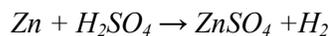
Según el mecanismo, la corrosión se define como electroquímica o química.

a) Corrosión química

La corrosión química está sujeta a leyes básicas de la cinética química de reacciones heterogéneas, que involucran solo interacción entre iones, es decir, se refiere a casos que no son acompañados por la generación de una corriente electrónica, por ej., en gases secos (no-electrolíticos).

b) Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica está sujeta a las leyes básicas de la cinética electroquímica y se refiere a casos en donde hay una corriente electrónica. Ocurre en condiciones húmedas como en la corrosión atmosférica, y en el refuerzo de estructuras de concreto. Un caso típico de corrosión electroquímica es la disolución de zinc en ácido sulfúrico, para la cual la reacción general es:



Esto es, el zinc se va a la solución formando sulfato de zinc y liberando una cantidad equivalente de hidrógeno del ácido sulfúrico. El mecanismo de corrosión electroquímica procede mediante una reacción total dividida en dos procesos:

- a) El proceso *anódico* transfiere el metal a la solución como iones hidratados con un número equivalente de moles electrónicos dejados en el metal.

Por ej., en el caso de que se disuelva un mol n de metal M , tendremos:

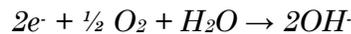


Tal como se muestra en la Fig. 2.1, donde un trozo de metal (Me) inmerso en un electrólito (en este caso agua), libera cationes divalentes Me^{2+} a la solución dejando dos electrones libres ($2e^{-}$) en el metal.

La presencia de iones del metal en la solución, y electrones libres en el metal definen la región anódica.

- b) En el proceso *catódico* se reducen moléculas o iones usando los electrones que se producen en el ánodo.

La Fig. 2.1, muestra la reacción catódica del oxígeno y el agua:



En la ecuación anterior los electrones liberados por el ánodo son consumidos y forman iones hidróxido.

Finalmente, óxidos metálicos hidratados son formados en la superficie metálica o en la solución debido a la combinación de los iones metálicos liberados por el ánodo, y iones hidróxido provenientes del cátodo:



La existencia de conductividad electrónica en el metal y conductividad iónica en la solución, permite reacciones anódicas y catódicas locales en diferentes partes de la superficie del metal o aleación en contacto con la solución. Las reacciones anódicas y catódicas pueden ocurrir en el mismo lugar pero alternándose en el tiempo; las reacciones anódicas y catódicas se localizarán en aquellas regiones donde sea más favorable termodinámicamente. La Figura 2.1 muestra el proceso de corrosión (reacción del metal con oxígeno y formación de óxido) por el mecanismo de corrosión electroquímica. La reacción electroquímica final es la resultante de las reacciones individuales de la celda galvánica. Por esto, el mecanismo y teoría de la corrosión electroquímica está basado en gran medida en las leyes generales que describen una celda galvánica, particularmente los potenciales y la cinética de los electrodos.

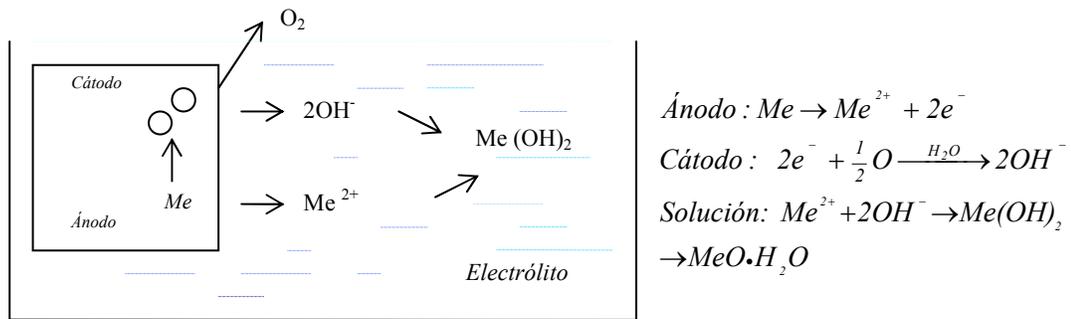


Figura 2.1 Corrosión electroquímica de los metales

Potencial electroquímico (Electrodo)

El potencial electroquímico de un metal inmerso en un electrolito, o simplemente el potencial de electrodo, se origina por la transferencia de cargas (cationes) al electrolito que dejan electrones en la superficie del metal. Mientras más electrones queden en el metal y más cationes metálicos pasen a la solución el electrodo se hará más anódico, es decir, su valor será más negativo.

Los potenciales de electrodo se miden teniendo como referencia el electrodo de hidrógeno o algún otro.

Potencial de equilibrio

Los potenciales de equilibrio son valores de potencial reversibles que se establecen en el electrodo cuando las velocidades de las reacciones que ocurren en su superficie son iguales en el sentido directo y en el sentido inverso y no hay transformación neta de sustancia, es decir, que la cantidad de sustancia que se oxida y reduce es la misma.

Cuando los potenciales de equilibrio se determinan en condiciones normales de temperatura, presión y concentración, se conocen como potenciales estándar de electrodo (o de equilibrio). J.A Gonzalez² muestra una tabla de potenciales estándar para una serie de reacciones, p. ej. para el hierro $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} = -0.440 \text{ V}$ a 25° C relativos al electrodo normal de hidrógeno.

Estas tablas se conocen normalmente como series electroquímicas de potenciales, potenciales estándar de semielectrodo, o potenciales de oxidación-reducción o redox. El potencial de equilibrio del metal caracteriza su tendencia a reaccionar, en otras palabras, es proporcional a su disminución de energía libre.

Potencial mixto

Potencial que toma una interfaz metal-electrolito con relación a un electrodo de referencia medido bajo condiciones de circuito abierto. Este potencial generalmente se modifica con el tiempo ya que es el resultado de las reacciones de oxidación y reducción que se llevan a cabo a la misma rapidez, y que constituyen la reacción total de corrosión. También se le llama potencial residual, potencial de circuito abierto, potencial libre de corrosión³.

2.2 Teoría cuantitativa de la corrosión

Como se ha descrito, la corrosión electroquímica de metales ocurre por contacto con humedad y procede vía reacciones en la interfaz entre el metal y una solución electrolítica. En atmósferas naturales una delgada película de agua, producto de la humedad relativa se deposita sobre la superficie del metal y forma el electrolito (corrosión atmosférica).

Para la corrosión del acero de refuerzo, la solución de poro en el concreto es el electrolito. Esta ocurre normalmente a una velocidad determinada por el equilibrio entre reacciones electroquímicas opuestas, la primera es la reacción anódica, mediante la cual el hierro es oxidado liberando electrones en la superficie del acero incorporando iones a la solución de poro. La otra es la reacción catódica en la que elementos de la solución (usualmente O_2 , H_2O) son reducidos removiendo electrones del acero. Cuando estas dos reacciones tienen velocidades equivalentes, el flujo neto de corriente es cero, es decir, la producción y consumo de electrones en cada reacción esta balanceado y no existe flujo de corriente externa. El potencial que se establece bajo estas condiciones es llamado potencial de corrosión o de circuito abierto, E_{oc} . El potencial de corrosión (E_{oc}) no es un potencial de equilibrio, pues aunque ocurre sin flujo de corriente externa, hay transformación neta de sustancia y por ello ocurre la degradación del acero.

La Figura 2.2 muestra curvas de polarización anódicas y catódicas típicas, para el proceso de polarización por activación. La ordenada (vertical) representa el potencial de polarización y la abcisa (horizontal) es el logaritmo de la densidad de corriente externa, ocasionada por la polarización. Las constantes de Tafel para las reacciones anódicas y catódicas son las líneas rectas (tangentes) para polarizaciones suficientemente grandes. Para polarizaciones pequeñas, la corriente de corrosión, I_{corr} , es obtenida extrapolando cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones grandes hasta la línea $E = E_{corr}$,

Cálculo de la velocidad de corrosión

La corriente de corrosión I_{corr} por unidad de área se conoce como densidad de corriente de corrosión y puede ser utilizada para determinar la velocidad de corrosión, Considerando que en la reacción de disolución electrolítica del elemento químico S:



Podemos relacionar el flujo de corriente con la masa utilizando la ley de Faraday.

$$Q_s = n F M_s \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

Q_s es la carga en coulombs que resulta de la reacción de la especie S,

n es el número de electrones transferidos por molécula o átomo de S,

F es la constante de Faraday = 96486.7 coulombs/mol,

M_s es el número de moles de la especie S.

Una forma más útil de la Ecuación 2.1 requiere el concepto de peso equivalente. El peso equivalente (EW_s) es la masa de las especies S que reaccionan con un Faraday de carga. Para una especie atómica $EW = AW/n$ (Donde AW es el peso atómico de la especie). Para una aleación compleja sujeta a disolución, el peso equivalente es el promedio pesado de los pesos

equivalentes de los componentes de la aleación y la fracción molar es la usada como el factor de pesado. Si la disolución no es uniforme, se tendrían que cuantificar los productos de corrosión para calcular EW. Sustituyendo en la Ec. 2.1 tenemos:

$$W_s = EW_s Q_s / F \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde:

W_s es la masa de las especies S que ha reaccionado.

La conversión de pérdida de peso a velocidad de corrosión (CR) es consecuente. Es necesario conocer la densidad, δ , y el área de exposición, A. La carga es dada por $Q = IT$, donde T es el tiempo en segundos e I es la corriente. Sustituyendo en la constante de Faraday tenemos:

$$VC = I_{corr} K EW / \delta A \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde:

VC La velocidad de corrosión. Sus unidades son dadas por la elección de K,

I_{corr} La corriente de corrosión en Amps,

K Una constante que define las unidades de CR,

EW El peso equivalente, en gramos,

δ Densidad en g/cm^3 ,

A Área de la muestra en cm^2

Nota:

Unidades para VC	K
mm/año	3272 (mm/ Amp cm año)

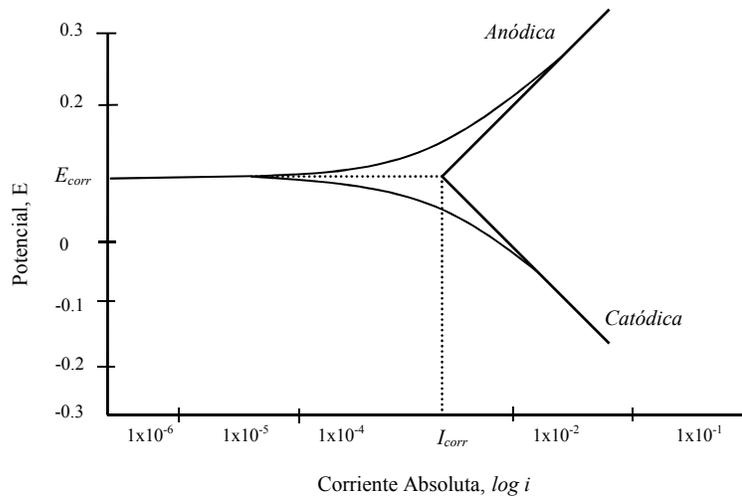


Figura 2.2 Proceso de corrosión mostrando los componentes de la corriente anódica y catódica, diagrama de Tafel

2.3 Métodos de protección del acero de refuerzo

Muchos métodos han sido desarrollados para proteger el acero de refuerzo en concreto. Estos incluyen modificaciones al concreto⁴, el uso de inhibidores, protección catódica⁵, y el uso de recubrimientos epóxicos⁶, recubrimientos de zinc⁷, y galvanizados⁸. Estos métodos pueden dividirse en tres grupos:

- Métodos basados en impedir la entrada y transporte de materiales nocivos (agua, oxígeno, sales, dióxido de carbono, etc.) en el concreto.
- Métodos basados en modificar los procesos electroquímicos mediante el uso de inhibidores o por protección catódica.
- Métodos basados en modificar la superficie del acero mediante un recubrimiento orgánico, inorgánico, metálico u órgano metálico.

Información detallada del desempeño y características de distintos métodos pueden ser encontrados en diversos artículos^{9,10,11}. A continuación se describe brevemente información relacionada con la modificación de la superficie del acero de refuerzo mediante el galvanizado.

Galvanizado por inmersión en caliente (Hot-Dip Galvanizing)

Mediante la inmersión en un baño de zinc fundido se obtiene sobre el acero de refuerzo una capa de recubrimiento que consiste en una serie de capas de aleación Zn-Fe, y una capa de zinc casi puro en la superficie. La calidad del recubrimiento depende de las propiedades físicas y químicas de las fases Zn-Fe formados. El espesor y la composición de las capas depende de si son producidos en un proceso continuo, o por lotes, principalmente debido a las diferencias del tiempo de inmersión en el baño de zinc fundido y de la composición empleada en los dos procesos.

Los recubrimientos producidos mediante un proceso por lotes tienen un espesor mayor y las fases del recubrimiento están claramente formadas, tal como se muestra en la Figura 2.3-a, mientras que los producidos en un proceso continuo, tienen un espesor menor y tienen una delgada capa de aleación, a veces no visible (con un microscopio óptico), en la interfaz hierro/recubrimiento, tal como se muestra en la Figura 2.3-b.

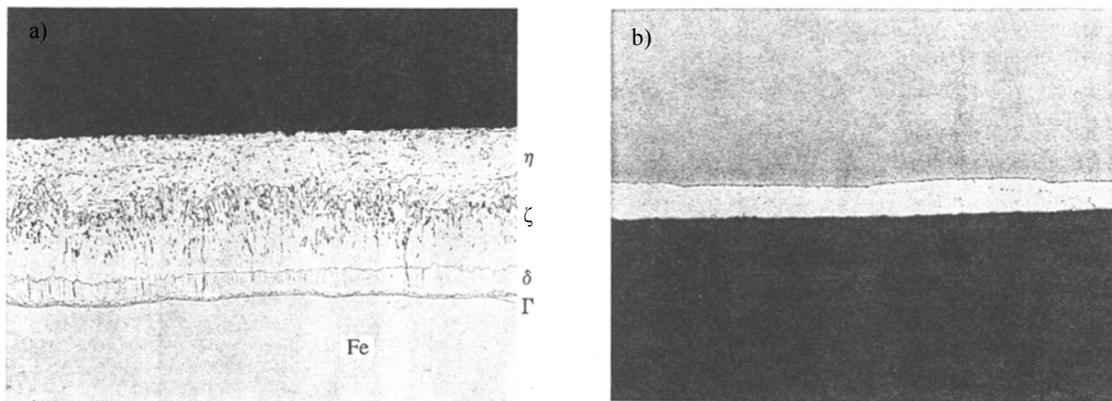


Figura 2.3 Sección transversal típica de un recubrimiento producido por inmersión en caliente en un proceso a) por lotes, b) continuo. La fotografía muestra las diferentes capas de aleación.

2.4 Electroquímica, termodinámica y cinética del zinc

Estabilidad termodinámica

El zinc y todos sus compuestos son divalentes. El equilibrio del zinc y sus compuestos en soluciones acuosas y en la ausencia de formaciones complejas está determinado por el potencial y las condiciones de equilibrio listadas por Burleigh T.D.^{12,13}

El valor del potencial estándar del electrodo de zinc puede ser calculado con datos termodinámicos:



Nota: EEH, Standard Hydrogen Electrode (SHE)

Donde ν es el coeficiente estequiométrico, y μ es el potencial químico de las especies envueltas en la reacción.

Las condiciones de equilibrio para el zinc pueden ser representadas en el diagrama de Pourbaix⁴⁰, Las condiciones de equilibrio de reducción de agua a hidrógeno gaseoso y de oxidación de agua a oxígeno gaseoso, cuando la presión parcial de hidrógeno u oxígeno es de 1 atm a 25°C.

De acuerdo con Pourbaix⁴⁰, el zinc es termodinámicamente inestable en agua y soluciones acuosas y tiende a disolverse con evolución de hidrógeno sobre todo el rango de pH. En soluciones con un pH entre 8.5 y 12, como el de la solución de poro del concreto, el zinc puede ser cubierto con una película de hidróxido, que tiene el efecto de inhibir la disolución del zinc.

La estabilidad de los óxidos e hidróxidos de zinc en soluciones acuosas dependen del pH. Los hidróxidos de zinc son anfóteros, éstos se disuelven en soluciones ácidas para dar iones Zn^{2+} , y en soluciones alcalinas producen iones bizincatos o zincatos HZnO_2^- y ZnO_2^- . La solubilidad de estos varía con el tipo de óxidos e hidróxidos. A temperatura ambiente $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ es el compuesto más estable, mientras el amorfo Zn(OH)_2 es el más inestable.³²

El zinc puede formar compuestos insolubles con muchos agentes químicos. Estos compuestos comúnmente formados en productos de corrosión son sulfato de zinc, cloruros y carbonatos. La estabilidad de estos compuestos afecta en gran medida la resistencia a la corrosión del zinc en distintos ambientes¹⁴.

Cinética de las reacciones elementales del zinc

Disolución

La disolución de zinc ha sido extensamente estudiada.^{15,16,17} El zinc se disuelve rápidamente muy cerca de su potencial de equilibrio, con la formación de iones de zinc divalentes. En soluciones ácidas el producto de disolución es simplemente Zn^{2+} , mientras que en soluciones alcalinas la especie predominante es Zn(OH)_4^{2-} .

La disolución puede ocurrir en una superficie desnuda o en una superficie cubierta por una película sólida. Las películas sólidas formadas durante la disolución del zinc pueden tener distintas composiciones y varios grados de compacidad que afectan significativamente el proceso de disolución. En soluciones que no contengan especies con las que el zinc puede formar sales insolubles (p.ej., NaCl y Na_2SO_4), el electrodo de zinc mantiene la superficie desnuda durante la disolución dentro de un pH menor a 3.8.¹⁸ Con un valor de pH de 5.8 en la misma solución (NaCl y Na_2SO_4), según Baugh⁴¹, el zinc es recubierto con una película de óxido; esta película puede afectar tanto el proceso anódico como el catódico, pero no es

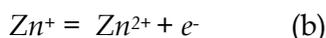
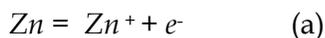
pasivante. En solución 0.1M de NaCl, la disolución del zinc dentro de valores de pH bajos (<3) es controlada cinéticamente, mientras que en valores altos de pH (>11) es controlada por difusión de $ZnO_2 \cdot 2H_2O$ o H_2ZnO_2 .¹⁹

La disolución anódica del zinc puede ser inhibida en gran forma por la formación de películas sólidas en soluciones de carbonatos,²⁰ nitratos,²¹ fosfatos,²² cromatos²³ y tungstatos.²⁴

El área de la superficie, la morfología y otras propiedades de la superficie del electrodo pueden cambiar como resultado de la disolución. Por ejemplo, Yamashita,²⁵ encontró que la superficie del zinc se vuelve sumamente lisa después de permanecer diez días en 1M $ZnSO_4$, Powers reportó que la disolución anódica comienza preferencialmente en las fronteras de grano.²⁶

Mecanismo de disolución del zinc

El mecanismo de disolución es diferente para soluciones ácidas y alcalinas, y soluciones complejas. En disoluciones ácidas y neutras no complejas, la reacción del electrodo Zn/Zn^{2+} ocurre en dos etapas consecutivas de transferencia de carga:



Donde la reacción, (a), es la velocidad de la transferencia de carga, y controla el proceso, mientras que la reacción, (b), (Zn^+) es la solución absorbida. El mecanismo de disolución da una pendiente de Tafel de $2.3 \times 2RT/3F$ (40mV).

Se ha reportado que esta simple reacción esquemática ocurre en electrolitos donde se forman distintos complejos de zinc. Además de Hurlen y Fisher²⁷ la reacción fue propuesta por Armstrong y Bell²⁸ para describir la disolución del zinc en soluciones alcalinas, en las que complejos hidrox-zinc son formados generalmente. De cualquier forma, el mecanismo de disolución se vuelve más complicado cuando los complejos que se presentan, requieren de varias reacciones intermedias para formarse.

Se sabe que la disolución del zinc puede seguir distintos mecanismos dependiendo del electrólito y las condiciones experimentales. Las diferencias entre los mecanismos propuestos caen esencialmente en los distintos productos de disolución final y sus propiedades, que incluye el tipo y número de reacciones intermedias, su movilidad y su estado de absorción. Cada mecanismo puede ser caracterizado por una serie de parámetros cinéticos distintos tales como pendiente de Tafel, ordenes de reacción, etc.

Diversos investigadores han propuesto distintos mecanismos de reacción de disolución de zinc, por ejemplo, en soluciones alcalinas, Cachet et al.²⁹, Bockris et al.³⁰, mientras que en soluciones neutras Johnson et al.³¹.

Yeomans et al.³², muestra como el recubrimiento galvanizado provee protección como ánodo de sacrificio cuando menos 4 o 5 veces más que el intervalo de tiempo en que se da el inicio la corrosión en el acero negro, para las mismas condiciones de exposición y concreto de las mismas características.

La tendencia de los resultados muestra que durante el periodo de retraso de inicio de corrosión para el refuerzo galvanizado, cuando el zinc reacciona protegiendo el acero, los cambios en el potencial de disolución coinciden con los de exposición de Zn y aleaciones de Zn-Fe que conforman el recubrimiento. Mapeos similares en el potencial de electrodo de recubrimientos de Zn sobre acero disolviéndose en varios electrólitos han sido reportados³³,

además una técnica de disolución electroquímica ha sido usada para facilitar la identificación de la fase Zn-Fe y su espesor en la manufactura de placa de acero galvanizado³⁴.

Yeomans⁴⁵ hace una analogía con los resultados de los potenciales de corrosión dinámica y las capas de aleación de un recubrimiento galvanizado sobre placa de acero. Ahí sugiere que la variación de potencial comienza con zinc “puro” alrededor de los $-1065\text{mV}_{\text{ECS}}$, coincidiendo con la exposición progresiva de las capas de aleación de recubrimiento conforme éste se disuelve, llevando a la exposición del sustrato de acero con un potencial alrededor de los $-540\text{mV}_{\text{ECS}}$.

Los resultados de su investigación muestran una sorprendente cercanía con el mapeo de los potenciales de media celda (half-cell) del refuerzo galvanizado, y apoyan la teoría de que el periodo de retraso en el inicio de corrosión en concreto reforzado está relacionado con la corrosión paulatina de las capas de Zn-Fe que proveen protección como ánodo de sacrificio al sustrato de acero.

Estudios sobre acero al carbón galvanizado en soluciones de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, simulando el ambiente alcalino del concreto reforzado muestran que, durante periodos cortos, se observó la formación de una capa pasiva en la superficie del recubrimiento de zinc, mientras que en periodos largos, la capa pasiva fue inestable.³⁵

Los perfiles de variación de potenciales contra tiempo de la Figura 2.4-a y 2.4-b, para soluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con $\text{pH}=9.5$ y 12.5 , respectivamente, muestran como para las muestras sin adición de cloruros, el potencial cambia a valores más positivos, mostrando la pasivación, mientras que en presencia de cloruros muestran valores más negativos. El mismo comportamiento es visto para $\text{pH}=12.5$. En soluciones alcalinas, la velocidad de corrosión del zinc se incrementa exponencialmente con un incremento en el pH ³⁶. Por consiguiente, el potencial se vuelve más negativo.

El zinc existe en distintas formas en solución⁴⁸, entre $\text{pH}=8.98$ y 13.11 , el ión bizincato (HZnO_2^-) predomina. Por arriba de estos valores el ión zincato (ZnO_2^{2-}) está presente. Los resultados de Macias y Andrade^{37,38} muestran que por arriba de $\text{pH}=13.3$, la capa pasiva no se forma. La conversión del ión bizincato a zincato en este valor de pH puede ser la razón de esto. Los iones bizincato tienen una mayor tendencia a la absorción sobre la superficie del zinc y formar una capa pasiva, en comparación con los de zincato. En las figuras 2.4-a, 2.4-b, se presenta el potencial de corrosión (V_{SCE}) de muestras de acero con recubrimiento galvanizado en solución de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con adición de 3.5% NaCl y sin cloruro, $\text{pH}=9.5$ y $\text{pH}=12.5$ a) y b), respectivamente. Con la adición de cloruro (Cl^-), la capa pasiva no se forma y el potencial se mantiene cercano al potencial de circuito abierto del zinc en ambos casos. Esto está en plena concordancia con lo establecido por Corderoy y Herzog³⁹, donde los iones Cl^- reaccionan sobre la superficie del zinc, previniendo la formación de la capa pasiva. La tabla 2.1 muestra las diferentes formas del zinc en solución.

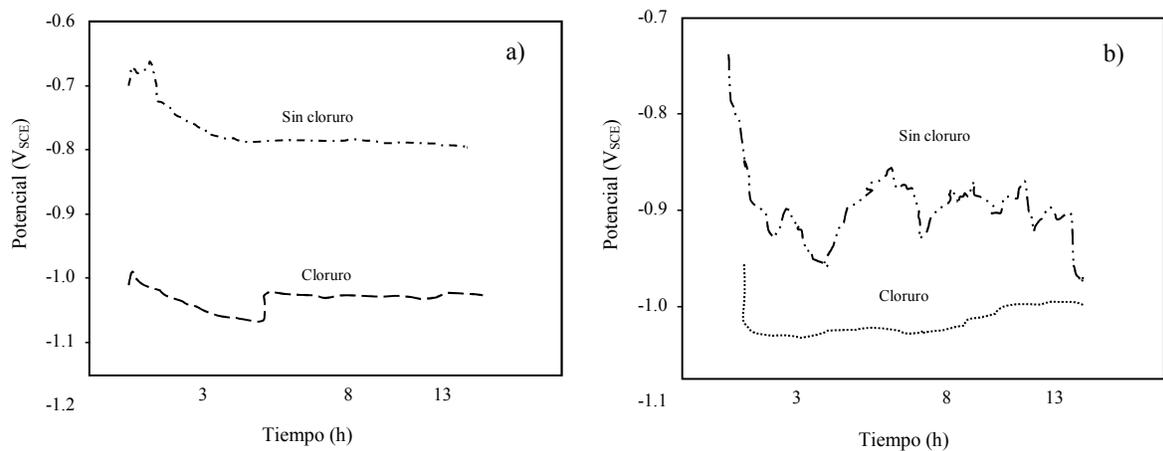


Figura 2.4 Potencial vs tiempo para muestras de acero con recubrimiento galvanizado en solución de Hidróxido de Calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con adición de 3.5% NaCl y sin cloruros para, a) solución con $\text{pH}=9.5$ y, b) solución con $\text{pH}=12.5$.⁴⁷

Tabla 2.1 Diferentes formas del zinc en solución⁴⁸

<i>Sustancia Disuelta</i>	<i>Nombre</i>	<i>pH de Estabilidad Relativa</i>
Zn^{2+}	ión Zincic, incoloro	$\text{Zn}^{2+}/\text{ZnOH}^+ = 9.67$
ZnOH^+	ión Zincyl, incoloro	$\text{ZnOH}^+/\text{HZnO}_2^- = 8.98$
HZnO_2^-	ión Bizincato, incoloro	$\text{Zn}^{2+}/\text{HZnO}_2^- = 9.21$
ZnO_2^-	ión Zincato, incoloro	$\text{HZnO}_2^-/\text{ZnO}_2^- = 13.11$

2.5 Materiales y propiedades del concreto

Concreto

Concreto, en el sentido más amplio, es una mezcla o masa hecha con un medio cementante y agregados pétreos. Generalmente, este medio es el producto de reacción entre cemento y agua. En nuestros días, esta definición puede cubrir un amplio rango de productos: el concreto es hecho con distintos tipos de cemento, pueden contener puzolanas, ceniza volante, aditivos para acelerar el fraguado, polímeros, fibras, etc. Además, estos concretos pueden ser calentados, curados con vapor, tratados con vacío, presurizados hidráulicamente, vibrados, extrudidos y lanzados.

Cemento y agregados

Los romanos fueron probablemente los primeros en usar cemento (consecuentemente el concreto), este material que endurece con el agua, tiene la propiedad de no sufrir cambio químico por la misma. Estas son las razones más importantes que contribuyeron a que el uso del concreto se extendiera como material de construcción. Cemento Portland es el nombre dado al cemento obtenido de la mezcla de material calcáreo y arcilla u otros silicatos, aluminatos y óxidos de hierro. Las especificaciones para los distintos tipos de cemento se encuentran normalizadas, por ejemplo, en la norma Británica (BS 12: 1991) y la Americana (ASTM C150-92).

El cemento más utilizado en la mayoría de las obras es el Portland I, para uso general y diseñado para alcanzar la resistencia requerida a los 28 días. Sin embargo, el tipo de cemento a utilizar depende de las condiciones ambientales del lugar y de los requerimientos de servicio y uso de la infraestructura. En la Tabla 2.2 se muestra la clasificación en México para cada tipo de cemento y sus composiciones (% en masa).

Aproximadamente tres cuartos del volumen del concreto es ocupado por los agregados, y no es de sorprenderse que su calidad sea considerablemente importante. No solamente pueden limitar la resistencia del concreto, si no que afectan en gran forma la durabilidad y el desempeño del concreto.

Los agregados fueron vistos originalmente como inertes, un material barato dispersado dentro de la pasta de cemento para producir un gran volumen de concreto. De hecho, no solamente no es un material inerte debido a sus propiedades físicas y térmicas, si no que sus propiedades químicas influyen en el comportamiento del concreto, p.ej., mejorando la estabilidad y duración de la pasta de cemento.

Los agregados son formados naturalmente por el intemperismo y la abrasión, o artificialmente triturando grandes masas de roca. Así, muchas de las propiedades dependen de la composición química y mineral, clasificación petrográfica, peso específico, dureza, resistencia, estructura de poro, color, etc., de la roca madre. Además de estas, otras características como el tamaño y la textura que no son inherentes de la roca madre, tienen una influencia considerable en la calidad del concreto.

El concreto es hecho con agregados que cubren un rango de tamaños, el material menor de 4.75 mm (malla # 4) se denomina agregado fino, éste debe tener granos duros, limpios y libres de materia orgánica. Los agregados gruesos son mayores a 4.75 mm. La incorporación de los agregados finos y gruesos al concreto produce una mayor compacidad, y generalmente ocupan del 60 al 80% del volumen del concreto.

Tabla 2.2 Clasificación y composición de los cementos en México

Tipo *	Componentes del Cemento					Minoritarios
	Clinker		Principales			
	Pórtland + Yeso	Escoria	Materiales Puzzolanicos	Humo de Sílice	Caliza	
CPO	95-100					0-5
CPP	50-94		6-50			0-5
CPEG	40-94	6-60				0-5
CPC	50-94	6-35	6-35	1-10	6-35	0-5
CPS	90-99			1-10		0-5
CEG	20-39	61-80				0-5

* Denominación:

CPO → Cemento Pórtland Ordinario

CPP → Cemento Pórtland Puzzolanico

CPEG → Cemento Pórtland con Escoria Granulada de Alto Horno

CPC → Cemento Pórtland Compuesto

CPS → Cemento Pórtland con Humo de Sílice

CEG → Cemento con Escoria Granulada de Alto Horno

Resistencia del concreto

La resistencia del concreto es comúnmente considerada su propiedad más valiosa, aunque en muchos casos prácticos otras características como la durabilidad, impermeabilidad y estabilidad volumétrica pueden ser más importantes. No obstante, la resistencia proporciona una buena aproximación de la calidad del concreto ya que está directamente relacionada con su microestructura. En particular la presencia de grietas, discontinuidades y la distribución de poros, es decir, la *porosidad*, es una característica que influye en la resistencia mecánica.

Otras fuentes de debilidad aparecen por la presencia de los agregados, que por su naturaleza pueden causar micro grietas en la interfaz con la pasta de cemento. Desafortunadamente la porosidad y las micro grietas son difíciles de cuantificar para propósitos ingenieriles, por lo que la resistencia muestra los efectos de varios factores y de ahí su importancia. Una adecuada relación agua-cemento (w/c), ayuda a disminuir los efectos adversos de la resistencia mecánica de microgrietas y poros.

Por lo general, la resistencia del concreto está basada en el esfuerzo límite, pero existen indicaciones fuertes de que el criterio real es la deformación máxima (se asume que está entre 1×10^{-4} y 2×10^{-4} en tensión). El valor depende del método de prueba y del nivel de resistencia del concreto: entre más alto el esfuerzo, más baja la deformación máxima. Los valores correspondientes de deformación máxima para concretos de 70 MPa (10,000 Psi) y 14 MPa (2000 Psi) de resistencia a compresión son de 2×10^{-3} y 4×10^{-3} , respectivamente. En análisis estructural se usa el valor de 3×10^{-3} normalmente.

Permeabilidad del concreto (Porosidad)

La pasta de cemento fresco es una red plástica de partículas de cemento en agua, pero una vez que se ha endurecido, su volumen permanece casi constante.

La pasta de cemento consiste de varios compuestos de cemento hidratados y Ca(OH)_2 , y su volumen es igual a la suma del cemento seco y el agua de mezclado (suponiendo que no existe evaporación ni escurrimiento). Como consecuencia de la hidratación, el agua de mezcla toma una de las tres formas: agua combinada, agua gel y agua capilar.

El cemento hidratado o *cemento gel*, consiste en los productos sólidos de hidratación más el agua que es retenida físicamente o absorbida en la superficie de estos productos. Esta agua denominada *agua gel* está localizada entre los productos de hidratación dentro de los *poros gel*

que son muy pequeños (alrededor de 2nm (80×10^{-9} in) de diámetro). Se ha establecido que el volumen de agua gel es de 28% del volumen del cemento gel.

Además del agua gel, existe agua que se combina química o físicamente con los productos de hidratación. La cantidad *de agua combinada* puede ser determinada como el contenido de agua no evaporable (perdida de agua bajo secado a 105°C), y en cemento completamente hidratado es alrededor del 23% de la masa de cemento seco.

Los productos de hidratación ocupan un volumen menor que la suma de los volúmenes del cemento seco (que se ha hidratado) y el agua de mezcla, de aquí que haya un espacio residual dentro del volumen de la pasta. Para cemento completamente hidratado, sin exceso de agua, únicamente la necesaria para la hidratación, este volumen residual es del 18.5%. Este espacio toma la forma de vacíos o *poros capilares* que pueden estar vacíos o llenos de agua, dependiendo de la cantidad de agua de la mezcla original (relación w/c) y también del agua extra durante la hidratación. Los poros capilares son mucho más grandes que los poros de gel con un diámetro aproximado de $1\mu\text{m}$ (40×10^{-6} in).

Si la mezcla contiene más agua que la necesaria para una hidratación completa, entonces habrá más poros capilares presentes que el 18.5% mencionado, estos están además, llenos de agua.

En resumen, la pasta de cemento endurecida contiene pequeños poros gel y grandes cavidades capilares. Los poros de gel son formados como resultado del encogimiento durante la solidificación, mientras los poros capilares son el resultado de la evaporación del exceso de agua sin combinar.⁴⁰ Los poros gel son alrededor de 2.5nm, y constituyen entre el 20-30% del volumen de la pasta de cemento (también llamada piedra de cemento). El tamaño de los poros capilares están en el rango de 1-10 μm , y el número de poros aumenta con un incremento en la cantidad de agua y disminuye con el proceso de hidratación. Además, existen poros de aire cuyos tamaños son de 0.01-2 mm y cuyo volumen puede alcanzar del 1-10 % del volumen total del concreto.

El concreto es de esta manera es permeable al agua, aire y otros agentes debido a la presencia de poros. Los poros gel tienen un efecto insignificante debido a su tamaño y a su naturaleza aislante. La permeabilidad del concreto al agua es predominantemente determinada por los poros capilares, cuya cantidad se incrementa con un incremento en la relación agua/cemento; cuando el concreto es sumergido en agua, los poros capilares se llenan primero.

El agua penetra hasta los poros de aire solamente después del desplazamiento del aire por difusión a través de los poros capilares.

La permeabilidad al aire (y al oxígeno) depende de muchos factores, particularmente la relación agua cemento del concreto⁴¹. La Figura 2.5 muestra la relación entre la permeabilidad y la relación agua/cemento. Al aumentar la relación agua cemento w/c de la pasta de cemento, el coeficiente de permeabilidad (ϕ) aumenta exponencialmente. Un cemento seco tiene una gran fracción de poros sin llenar con agua, y estos poros están disponibles para el transporte de aire. Por otro lado, en un concreto saturado con agua, el aire tiene que difundirse a través de la fase líquida, que es un proceso mucho más lento.

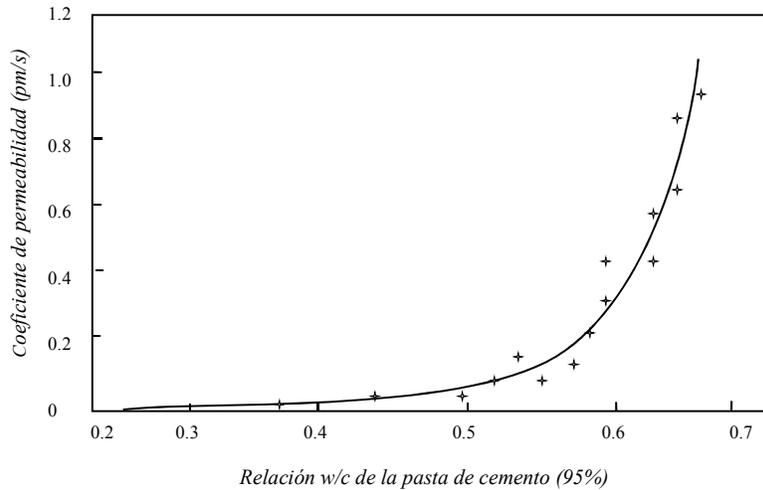


Figura 2.5 Relación entre la permeabilidad y la relación agua cemento (w/c)⁴⁵.

Corrosión del acero de refuerzo en concreto

La corrosión dentro del concreto es un fenómeno que envuelve un gran número de factores, muchos son incontrolables y cambian con el tiempo. Además, debido a que la corrosión dentro del concreto es un proceso bastante lento, típicamente toma años mostrar su efecto, distintas pruebas de laboratorio son hechas para acelerar el proceso de corrosión.

Para un concreto expuesto a un ambiente no contaminado, el acero de refuerzo negro (desnudo) está libre de corrosión. El ambiente alcalino del concreto resulta en la pasivación de la superficie del acero. De cualquier forma, en muchas aplicaciones este ambiente protector puede alterarse por la presencia de agentes agresivos que han entrado al concreto desde el exterior y la corrosión del acero puede ocurrir.^{42,43,44} Los iones cloruro Cl⁻ provenientes de la sal (NaCl) son particularmente agresivos causando la corrosión del acero en el concreto. El límite de contaminación, por cloruro o umbral de cloruro en el concreto, para despasivar al acero está entre 0.65 y 0.77 kg/m³⁴⁵.

El análisis de estructuras de concreto muestra que la corrosión severa del acero de refuerzo negro produce productos de corrosión voluminosos, ocasionando agrietamientos debido a las altas concentraciones de esfuerzos internos. Esto lleva al desprendimiento de pedazos (delaminación) de concreto resultando en el debilitamiento y falla de una estructura de concreto. Una representación esquemática del fenómeno de agrietamiento y el desprendimiento en concreto reforzado es presentado en la Figura 2.6.⁴⁶

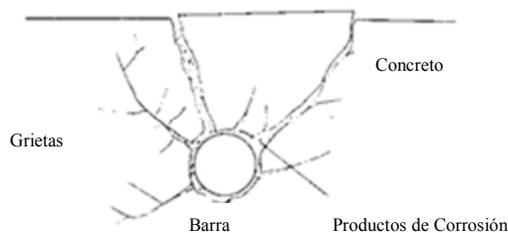


Figura 2.6 Representación del fenómeno de agrietamiento en concreto reforzado

2.6 Conceptos de propiedades mecánicas

Adherencia y anclaje ⁴⁷

Una adecuada adherencia entre el concreto y el refuerzo es un aspecto importante del diseño de estructuras de concreto. Sin embargo, nuestro conocimiento del fenómeno de adherencia es relativamente escaso y su medición resulta difícil, especialmente en lo que se refiere a la determinación de esfuerzos internos y a los mecanismos de falla por adherencia. No obstante se han propuesto métodos experimentales para estimar en forma aproximada los esfuerzos de adherencia en casos particulares, sin embargo, debido al número de variables que intervienen, sus efectos no han sido cuantificados de manera precisa.

Los esfuerzos de adherencia se presentan en los elementos de concreto reforzado por dos causas: la necesidad de proporcionar anclaje adecuado para barras y la variación de fuerzas en éstas debido a la variación del momento a lo largo del elemento.

Considérese por ejemplo, una barra anclada en una masa de concreto, sujeta a una fuerza T (Figura 2.7). Para que se conserve el equilibrio, al actuar esta fuerza deberán desarrollarse esfuerzos de adherencia en la superficie de la barra. La variación de estos esfuerzos a lo largo de la barra es compleja, pero puede considerarse un esfuerzo uniforme promedio, μ , equivalente a la variación real de adherencia.

Partiendo de consideraciones de equilibrio puede establecerse la siguiente expresión:

$$\mu \pi d_b L_d = \frac{\pi d_b^2 f_s}{4} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde:

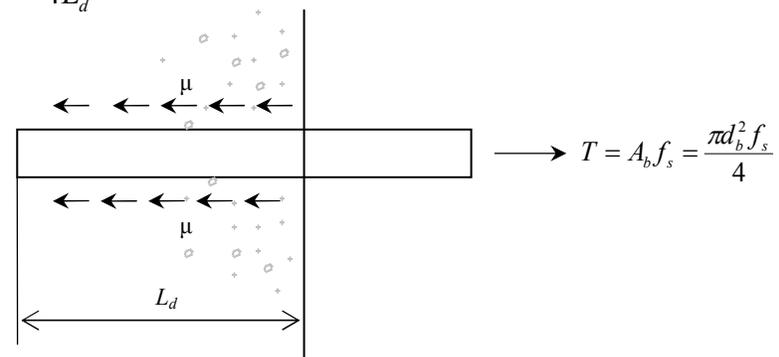
d_b = diámetro de la barra

L_d = Longitud de la barra embebida en el concreto

f_s = esfuerzo a desarrollar del acero

μ = esfuerzo de adherencia promedio

Despejando μ tenemos:

$$\mu = \frac{d_b f_s}{4 L_d} \quad \text{Ec. 2.5}$$


El diagrama muestra una barra horizontal que se ancla en un bloque de concreto. La longitud de la barra embebida en el concreto es L_d . Se representan los esfuerzos de adherencia μ como flechas horizontales que actúan sobre la superficie de la barra dentro del concreto. Una fuerza T es aplicada en el extremo libre de la barra, representada por una flecha horizontal que apunta a la derecha. A la izquierda del diagrama se muestra la ecuación $\mu = \frac{d_b f_s}{4 L_d}$ etiquetada como Ec. 2.5. A la derecha del diagrama se muestra la ecuación $T = A_b f_s = \frac{\pi d_b^2 f_s}{4}$.

Figura 2.7 Diagrama esquemático de la adherencia en anclaje, donde L_d es la longitud de la barra embebida en el concreto, T es la fuerza y μ es el esfuerzo de adherencia promedio.

En elementos de concreto reforzado es necesario que exista adherencia entre el concreto y las barras de refuerzo, de tal manera que ambos materiales estén ligados íntimamente entre sí. De no existir adherencia las propiedades mecánicas de la estructura disminuyen considerablemente. En la Figura 2.8 se ilustra la diferencia en comportamiento entre un elemento con esfuerzo adherido y otro en el que el refuerzo se encuentra libre dentro de la masa de concreto. En el primer caso (Figura 2.8-a) los esfuerzos en el acero varían a lo largo del elemento, ya que son prácticamente proporcionales a la magnitud del momento flexionante. En cambio, en el segundo caso el esfuerzo es constante a lo largo del claro, ya que como las barras están libres, el elemento se comporta como un arco atirantado y no como una viga, Fig. 2.8-b. En este caso es necesario anclar mecánicamente las barras en los extremos del elemento por medio de placas u otros dispositivos adecuados.

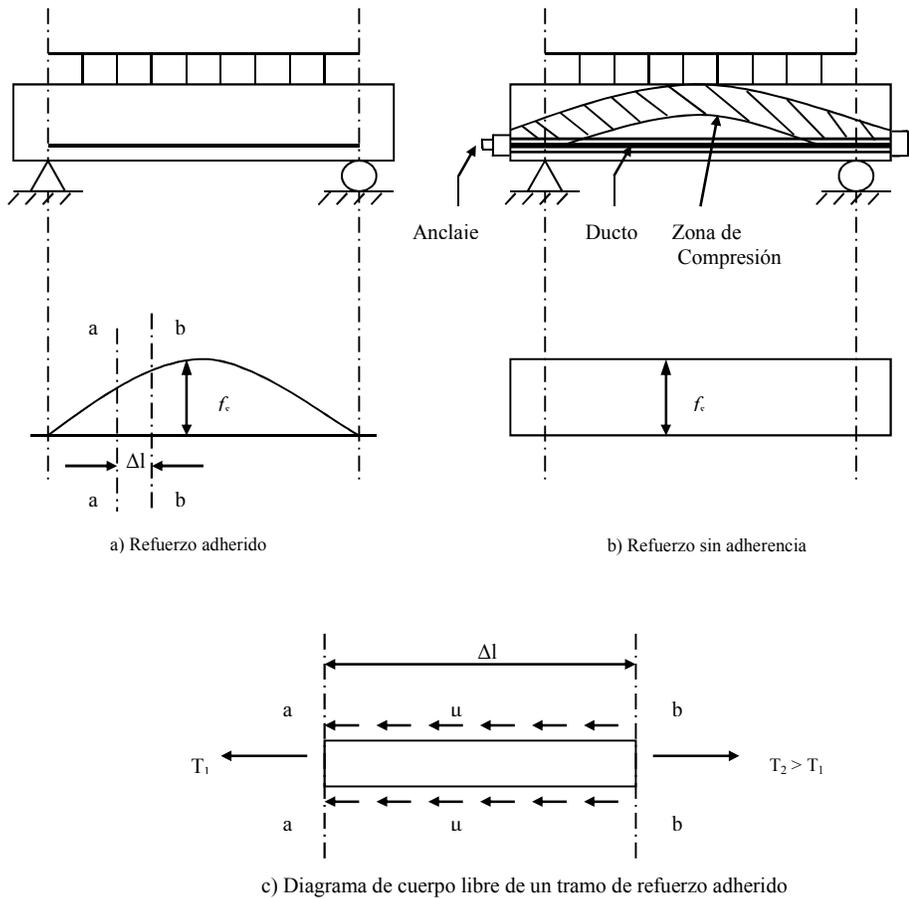


Figura 2.8 Diferencia entre el comportamiento de un elemento con refuerzo adherido a), otro con refuerzo no adherido b), y c) diagrama de cuerpo libre para refuerzo adherido.

Se ha encontrado que en elementos con refuerzo adherido, los esfuerzos varían a lo largo de las barras de la estructura. Para que ocurra esta variación, es necesario que se transmitan esfuerzos del refuerzo al concreto. Si se toma un tramo de la barra de la Figura 2.8-a y se traza el diagrama de cuerpo libre, Figura 2.8-c, se observa que para que la barra esté en equilibrio deben existir fuerzas distribuidas en su superficie, que son originadas por esfuerzos de adherencia, μ ,

entre el concreto y el acero. Nótese que la fuerza de tensión en el extremo de la derecha es mayor que en el extremo de la izquierda, porque ahí es mayor el momento flexionante.

La adherencia o resistencia al deslizamiento tiene su origen en los fenómenos siguientes:

- a) Adhesión de naturaleza química entre el acero y el concreto.
- b) Fricción entre la barra de refuerzo y el concreto, desarrollado por la tendencia al deslizamiento.
- c) Apoyo directo de las corrugaciones de las barras sobre el concreto que las rodea.

En barras lisas sólo existen las dos primeras contribuciones. Como su aportación a la resistencia al deslizamiento es mucho menor que la debida al apoyo de las corrugaciones sobre el concreto, la adherencia era un factor crítico en el diseño cuando las barras lisas eran de uso común. La introducción de las barras corrugadas ha disminuido considerablemente los problemas de adherencia, ya que su comportamiento ha hecho menos crítico el anclaje en los extremos que con las barras lisas y ha disminuido los agrietamientos y deformaciones respecto a las lisas.

Aunque en las barras corrugadas la adhesión y la fricción también contribuyen a la adherencia, la aportación más importante corresponde a las corrugaciones. Es más, la adhesión se rompe al ocurrir pequeños deslizamientos de las barras dentro del concreto antes de que las corrugaciones se apoyen contra el concreto.

Las fuerzas que se producen por el deslizamiento de las barras de refuerzo cuando estas tienen corrugaciones originan tensiones que tienden a producir agrietamientos longitudinales con configuraciones semejantes a las ilustradas en la Figura 2.9. Las fallas de adherencia en barras corrugadas suelen ocurrir cuando estos agrietamientos longitudinales alcanzan una magnitud tal que permiten el deslizamiento libre del refuerzo.

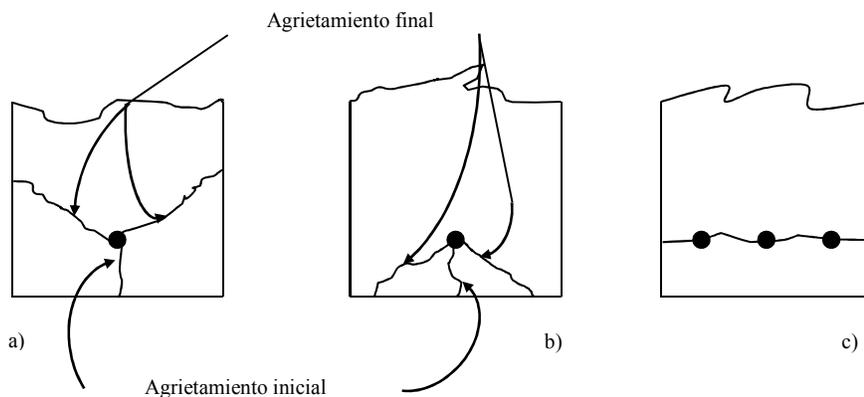


Figura 2.9 Diferentes configuraciones de agrietamiento longitudinal.

¹ N.D. Tomashov, Theory of Corrosion and Protection of Metals, Edition Revolutionary Edit. USA, p9.

² Jose A. Gonzalez, Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas, CSIC pp.9.

³ Silvia Tejada Castañeda, Juan Manuel Salas Sánchez, Glosario de términos de Corrosión, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 2006.

⁴ Jianguyan Hou, D.D.L. Cheng, Effect of Admixtures in Concrete on the Corrosion Resistance of Steel Reinforced Concrete, Corrosion Science 42 (2000), p. 1489-1507, Elsevier Science Ltd.

⁵ G. K. Glass, A. M. Hassanein, N. R. Bunfeld, Monitoring the Passivation of Steel in Concrete Induced by Cathodic Protection, Corrosion Science Vol. 39, p. 1451-1458, 1997

⁶ S. Erdogdu, T.W. Bremner, I.L Kondratova, Accelerated Testing of Plain and Epoxy-Coated Reinforcement in Simulated Seawater and Chloride Solutions, Cement and Concrete Research 31 (2001), p. 861-867.

⁷ Zhang, X. G., Corrosion Protection of Rebar Using a Zinc Wire, Corrosion Vol. 51, 679, 1995.

⁸ Cornet I., Bresler B., Critique of Testing Procedures Related to Measuring the Performance of Galvanized Steel Reinforcement in Concrete, Corrosion of Reinforcing Steel in concrete, STP 713, p.160-195, American Society for Testing And Materials

⁹ Q.C. Zhang, J.S. Wu, J.J. Wang, W.L.Zheng, J.G. Chen, A.B. Li, Corrosion Behavior of Weathering Steel in Marine Atmosphere, Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 603-608.

¹⁰ M. Gavrilă, J.P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, J.M. Cuntz, Corrosion Behavior of Zinc-Nickel Coatings, Electrodeposited on Steel, Surface and Coatings Technology 123 (2000) pp. 164-172.

¹¹ Ibrahim Türkmen, Mehmet Gavgalı, Rüstem Gül, Influence of Mineral Admixtures on the Mechanical Properties and Corrosion of Steel Embedded in High Strength Concrete, Materials Letters 4110 (2002).

¹² Burleigh, T. D., Anodic Photocurrents and Corrosion Currents on Passive and Active-Passive Metals, Corrosion 45, 464-472, 1989.

¹³ Van Ooij, W. J., Sabata, A., Under Vehicle Corrosion Testing of Primed Zinc and Zinc Alloy-Coated Steels, Corrosion 46, 162-171, 1990.

¹⁴ Graedel, T. E., Corrosion Mechanisms for Zinc Exposed to the Atmosphere, J. Electrochemistry Soc, 136, 485-486, 1989.

¹⁵ Bockris J., Nagy Z., Danjanovic A., On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions, J. Electrochem. Soc. 119, 285-295, 1972.

¹⁶ Hampson N. A., Herdman G. A., Taylor R., Some Kinetic and Thermodynamic Studies of the System Zn-OH, J. Electrochem. Soc. 25, 9-18, 1970.

¹⁷ Armstrong R. D., Bell M. F., The Active Dissolution of Zinc in Alkaline Solution, Electroanal Chem., Interfacial Electrochem., 55, 201-211, 1974.

¹⁸ Baugh L. M., Corrosion and Polarization Characteristics of Zinc in Neutral-Acid Media. Part II. Effect of NH_4^+ Ions and the Role of Battery Zinc Alloying Constituents, Electrochem. Acta 24, 669-677, 1979.

¹⁹ Zembura Z., Burzynska L., The Corrosion of Zinc in De-Aerated 0.1M NaCl in the pH Range from 1.6- to 13.3, Corros. Sci. 17, 871-878, 1977.

²⁰ Kammagara D. C., Conway B. E., Zinc Oxidation and Redeposition Processes in Aqueous Alkali and Carbonate Solutions, J. Electrochem. Soc. 134, 894-918, 1987.

²¹ Williams L. F. G., The Mechanism of Formation of Chromate Conversion Films on Zinc, Surf. Technol. 5, 355-366, 1976.

²² De Pauli C. P., Derosa O. A. H., Giordano M. C., Zinc Dissolution and Passivation in Buffered Phosphate Solution, Part I. Comparative Study with Sodium Hydroxide Solution, J. Electroanal. Chem. 86, 335-348, 1978.

²³ Williams L. F. G., Chromate Conversion Coatings on Zinc, Plating 1972, 931-938.

²⁴ Williams L. F. G., The Mechanism of Formation of Chromate Conversion Films on Zinc, Surf. Technol. 4, 355-366, 1976.

- ²⁵ Yamashita T., Electro-Deposition and Electro-Dissolution of Zinc in the Vicinity of Equilibrium Potential in Aqueous Zinc Sulfate Solutions, *J. Electroanal. Chem.* 106, 95-102, 1980
- ²⁶ Powers R. W., Film Formation and Hydrogen Evolution on the Alkaline Zinc Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 118, 685-695, 1971.
- ²⁷ Hurlen T., Fischer K. P., Kinetics of Zinc Reactions in Acidified Solutions of Potassium Chloride, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 61, 165-173, 1975.
- ²⁸ Armstrong R. D., Bell M. F., The Active Dissolution of Zinc in Alkaline Solution, *Electroanal. Chem.* 55, 201-211, 1974.
- ²⁹ Cachet C., Strodeer U., Wiard R., The Kinetics of Zinc Electrode in Alkaline Zincate Electrolytes, *Electrochim. Acta* 27, 903-908, 1982.
- ³⁰ Bockris J. O. M., Nagy Z., Danjanovich A., On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solution, *J. Electrochemical. Soc.* 119, 285-295, 1972.
- ³¹ Johnson J. W., Sun Y. C., James W. J., Anodic Dissolution of Zn in Aqueous Salt Solution, *Corros. Sci.* 11, 153-159, 1971.
- ³² S.R. Yeomans, Performance of Black, Galvanized, and Epoxy-Coated Reinforcing Steels in Chloride-Contaminated Concrete, *Corrosion Engineering, Corrosion Engineering Vol. 50, No.1* pp. 72-81. Presented as Paper number 329 at Corrosion/93 in March 1993.
- ³³ A. Macias, *Materials and Structures* 24 (1991): p.456.
- ³⁴ P.L. Lucas, D. Quantin, C.G. Brun, "Effects of Alloying Parameters on Formability of Galvannealed Sheets", *Conf. on Zinc and Zinc Alloy-Coated Steel Sheet (Galvatech)*, (Tokyo Japan: Iron and Steel Institute of Japan, 1989), p.138.
- ³⁵ Bala S. Haran, Branko N. Popov, Michael F. Petrou, and Ralph E. White, Studies on Galvanized Carbon Steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Solutions, *ACI Materials Journal*, Volume 97, No.4, July-August 2000.
- ³⁶ Pourbaix M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Section 15.1, Pergamon Press, New York, 1966.
- ³⁷ Macias A., Andrade C., Corrosion of Galvanized Steel Reinforcement in Alkaline Solutions, *British Corrosion Journal*, v.22, No.2, 1987, pp. 113-118.
- ³⁸ Macias A., Andrade C., Corrosion Rate of Galvanized Steel Immersed in Saturated Solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in pH Range of 12-13.8, *British Corrosion Journal*, v.18, No.2, 1983, pp. 82-87.
- ³⁹ Corderoy J.H., Herzog H., Passivation of Galvanized Reinforcement by Inhibitor Anions, *Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete*, ASTM STP 713, D.E. Tonini and J.M. Gaidis, eds., 1980 pp. 142-159.
- ⁴⁰ Biczok, I, *Concrete Corrosion and Concrete Protection*, Chemical Publishing Co., New York, 1967.
- ⁴¹ Hansson C. M., Oxygen Diffusion Through Portland Cement Mortars, *Corrosion Science* 35, 1551-1556, 1993.
- ⁴² Lin S. H., Chloride Diffusion in a Porous Concrete Slab, *Corrosion* 46, 964-967, 1990
- ⁴³ Cornet I., Bresler B., Galvanized Steel in Concrete, Literature Review and Assessment of Performance, *Galvanized Reinforcement for Concrete II*, p. 1-56, International Zinc Research Organization, New York, 1981.
- ⁴⁴ Jang J. W., Iwasaki I., Rebar Corrosion Under Simulated Concrete Conditions Using Galvanic Current Measurements, *Corrosion Sci.* 41, p. 875-884, 1991
- ⁴⁵ Slater j. E., *Corrosion of Metals in Association with Concrete*, STP 818, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1983.
- ⁴⁶ Oscar M. Gonzalez, Francisco Robles Fernández-Villegas "Aspectos Fundamentales del Concreto Reforzado", *Cuarta Edicion*, Ed. Limusa. Cap 10, pág. 309.
- ⁴⁷ Oscar M. Gonzalez, Francisco Robles Fernández-Villegas "Aspectos Fundamentales del Concreto Reforzado", *Cuarta Edicion*, Ed. Limusa. Cap 9, pág. 261.

CAPÍTULO III **TÉCNICA EXPERIMENTAL**

El galvanizado de las varillas de refuerzo fue caracterizado mediante metalografía óptica, se midió el espesor promedio del recubrimiento, se registró su morfología e identificó las fases que lo formaban. Los espesores promedio de los recubrimientos también fueron medidos por gravimetría pesando la varilla antes del galvanizado y atacando químicamente el zinc posteriormente. Una vez caracterizado el galvanizado, fueron preparadas las probetas de concreto reforzado que fueron sometidas a pruebas electroquímicas, porosidad, y finalmente a pruebas de extracción (Pull-Out) mediante el procedimiento que se describe a continuación.

3.1 Caracterización de materiales

Recubrimiento base zinc (Galvanizado)

Se compró acero de refuerzo negro estructural de 9.5 mm (3/8") de diámetro con un esfuerzo ultimo $\sigma_{MAX} = 550$ Mpa. Fueron cortadas 200 muestras de 10 cm de longitud para ser galvanizadas mediante el proceso de inmersión en caliente (hot-dip) en una empresa local (Gálvex S.A de C.V).

Después de la galvanización, fueron cortadas nueve secciones de 10 mm en distintos tramos para realizar la metalografía.

Las probetas de acero galvanizado fueron embebidas en un polímero (acrílico) mediante una máquina de sinterizado de presión y temperatura (20-130 Pneumet-1 Press). El encapsulado con el acero galvanizado tenían forma cilíndrica con diámetro de 31.75 mm (1¼") de diámetro y 15 mm de altura, tal como se muestra en la Figura 3.1. Fueron marcadas en los extremos planos según el número de muestra.

Para evitar la superficie de corte burda hecha por la segueta (extremos), donde el recubrimiento puede haber sido dañado, los cilindros fueron cortados en su sección transversal por la mitad con una sierra de precisión de baja velocidad con disco de diamante (11-1180 Isomet Low Speed Saw) para obtener dos muestras.

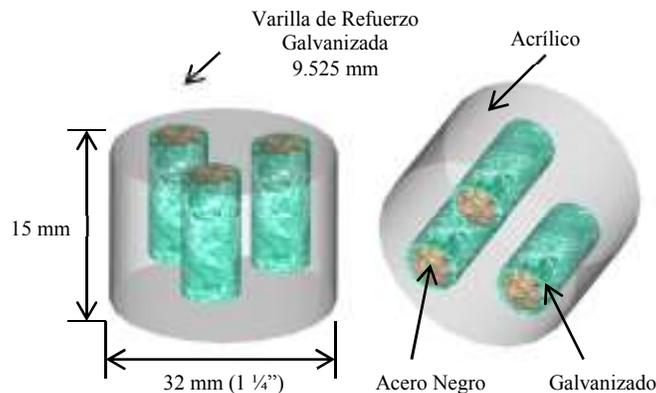


Figura 3.1 Embebido y corte radial para metalografía.

Se realizó un desbaste y un pulido a espejo para obtener una superficie lo mas regular y plana posible con lijas de carburo de silicio (SiC) de diferente numeración, comenzando con lija No.400 (55×10^3 partículas visibles en la superficie de trabajo por cm^2 , esta partícula mide \approx

42.64 μm en promedio), No.600 (200×10^3 partículas visibles / cm^2 , la partícula mide $\approx 22.36\mu\text{m}$ promedio) y finalmente con lija No.1200 (635×10^3 partículas visibles por cm^2 , la partícula mide $\approx 12.54\mu\text{m}$ promedio).

El pulido se realizó en una máquina mecánica automática con pasta de diamante (Metadi Diamond Compound for Metallography), de partículas de 1, y $\frac{1}{4}$ de micra ($1\mu\text{m}$ y $0.25\mu\text{m}$), y un solvente (Buehler Mineral Spirits) hasta obtener una superficie a espejo.

Se procedió a medir el espesor del recubrimiento por medio de un micrómetro en varios puntos de la sección de la varilla mediante Microscopía Óptica, y se sacó un promedio para cada muestra. En la tabla 3.1 se muestra la cantidad de muestras preparadas para caracterización del recubrimiento, y medición del espesor promedio con las distintas técnicas.

Tabla 3.1 Número de muestras preparadas para caracterización

Varilla Galvanizada	Metalografía	Gravimetría
<i>Microscopía Óptica</i>		
9.525 mm		
No. Muestras	4	4

Para obtener el espesor promedio teórico del recubrimiento, se hizo un cálculo en base al cambio de masa de cada una de las probetas después del galvanizado. Esto es, el incremento de masa de cada una de las probetas debido al espesor de la película depositada (recubrimiento), que fue de 2.5 ± 0.86 g en promedio. El incremento fue utilizado para determinar el espesor del recubrimiento, mediante el cálculo sencillo presentado a continuación:

Se sabe que la longitud de las probetas es de 10cm y que el diámetro del refuerzo es de 9.5 mm ($\frac{3}{8}$ "). Si denominamos R_1 al radio del refuerzo antes de galvanizar y R_2 después de la galvanización, efectuando la diferencia entre estos se puede fácilmente encontrar el espesor del zinc R_{Zn} . Véase en detalle:

$$R_1 = 4.7625 \text{ mm}$$

$$R_{Zn} = ?$$

$$A_1 = \pi R_1^2$$

$$A_1 = \pi (4.7625)^2 = 71.255 \text{ mm}^2$$

Si suponemos que la densidad de la capa de zinc formada es ρ , entonces;

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{AL}$$

Donde m es la masa depositada y,

V el volumen

Sustituyendo tenemos :

$$A_{Zn} = \frac{m}{\rho L} = \frac{2.5 \text{ gr}}{(7.14 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3})(10 \text{ cm})} = 0.035 \text{ cm}^2 \Rightarrow 3.5014 \text{ mm}^2$$

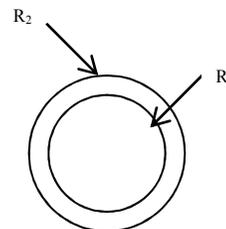
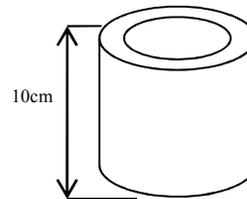
El área total es :

$$A_2 = A_1 + A_{Zn} = 74.756 \text{ mm}^2$$

$$R_2 = \sqrt{\frac{A_2}{\pi}} = 4.87807 \text{ mm}$$

Así :

$$R_{Zn} = R_2 - R_1 = 0.11557 \text{ mm} \Rightarrow 115.570 \mu\text{m}$$



Cemento

El cemento utilizado fue Cemento Pórtland ordinario tipo I (Cemento Maya), producido por Cementos Mexicanos (Cemex).

Agua para mezclado

El agua utilizada para producir el concreto fue agua potable de la llave con los estándares de calidad según la Norma Oficial Mexicana NOM SSA1-1994.

Agregados

Los agregados fueron preparados a partir de rocas trituradas de origen calcáreo de la Península de Yucatán.

El tamaño de las partículas del agregado fino fue menor a 4.75 mm (malla #4) de diámetro, según establece la norma ASTM C136.¹

El tamaño de las partículas de los agregados gruesos fue no mayor a 9.525mm (3/8”).

Los agregados fueron caracterizados mediante pruebas de laboratorio para encontrar las características básicas como el modulo de finura, humedad, absorción, densidad, y gravimetría. En las Figuras B-3 y B-4 del Anexo B se muestra la granulometría y los resultados de la caracterización en laboratorio para cada uno de los agregados finos y gruesos utilizados, respectivamente. En la Figura B-3 se puede observar que existió un exceso de agregado pétreo fino. Esto es, que el porcentaje de material pasante (material que atraviesa el tamiz) fue mayor que el permitido según la norma ASTM C-136.² Sin embargo, aunque en un principio se pensó que este exceso de material fino podría disminuir la resistencia mecánica a la compresión, y como se ha visto esto influye en todas las demás propiedades, los resultados de la resistencia mecánica muestran que el concreto está dentro de los cálculos de diseño establecidos. Es más, los resultados muestran que la resistencia está por encima de lo esperado. En el inciso b) se muestra los resultados obtenidos de la caracterización de el agregado grueso (modulo de finura, humedad, absorción, densidad, etc.) según se establece en las normas ASTM C127, C128, C29, C70 respectivamente.^{3,4,5,6} La cantidad de agregados gruesos utilizada estuvo en el rango permitido.

Diseño del concreto

Para el diseño y preparación correcta del concreto deseado, se tomaron en cuenta características básicas obtenidas en laboratorio de los agregados tales como la densidad, el módulo de finura y la humedad. Según lo establecido en las normas ASTM C127, C128, C29 y C70.^{7,8,9,10}

a) Características del diseño teórico

Resistencia a la compresión (28 días), $f'c = 400 \text{ kg/cm}^2$ (40 MPa)

Relación agua cemento (w/c) = 0.4, 0.5.

Estructura: Cilindros de 7.5 cm x 15cm

b) Datos obtenidos en laboratorio de los agregados utilizados en el concreto son:

Arena;

Peso volumétrico suelto = 1420 kg/m^3

Densidad (ρ) = 2.52 gr/cm^3

Humedad = 8.32 %

Modulo de finura = 2.64

Absorción = 5.07 %

Grava;

Peso volumétrico suelto = 1385 kg/m^3

Densidad (ρ) = 1.818 gr/cm^3

Absorción = 2.74 %

Tamaño máximo agregado=10mm (3/8”)

Humedad = 7.7 %

Cemento

Densidad (ρ) = 3.12 gr/cm^3

3.2 Preparación de cilindros de concreto

Para evaluar la influencia en la adherencia debido a la corrosión del zinc y al efecto de la posible formación de hidrógeno durante la etapa de fraguado del concreto fueron preparados cilindros de concreto de cemento Portland ordinario con relaciones agua cemento (w/c) de 0.40, 0.50. De las mezclas correspondientes se construyeron también, muestras para evaluar propiedades del concreto tales como la porosidad, y la resistencia mecánica a la compresión.

Se prepararon tres tipos de cilindros de concreto, con varilla de refuerzo galvanizada, con varilla de refuerzo de acero negro, y sin varilla de refuerzo, para pruebas de permeabilidad, medición de potenciales de corrosión durante el fraguado (electroquímicas), y probetas para medir la pérdida de adherencia.

La primera serie fue elaborada para pruebas de permeabilidad. En esta serie existen dos tipos de cilindros, sin varilla de refuerzo y con varilla. Dentro del primer tipo, la varilla de refuerzo galvanizada quedó embebida dentro de los cilindros. Los cilindros sin varilla de refuerzo únicamente fueron utilizados para pruebas de permeabilidad Figura 3.2-b. Se elaboraron un total de 48 cilindros, 24 cilindros con varilla de refuerzo galvanizado y el resto sin varilla. Cada serie de 24 especímenes fue tratada con tres diferentes tiempos de curado, esto es; 7 días (C7), 21 días (C21), 28 días (C28), y sin curado (SC). Es decir, las muestras SC, permanecieron al medio ambiente natural.

Tabla 3.2 Cantidad de cilindros elaborados para pruebas de porosidad.

Ira Serie		Pruebas de Permeabilidad													
		Galvanizado						Sin varilla de refuerzo							
		Agua – Cemento (w/c)						Agua – Cemento (w/c)							
		w/c 0.4			w/c 0.5			w/c 0.4			w/c 0.5				
SC	C7	C21	C28	SC	C7	C21	C28	SC	C7	C21	C28	SC	C7	C21	C28
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Total 48															

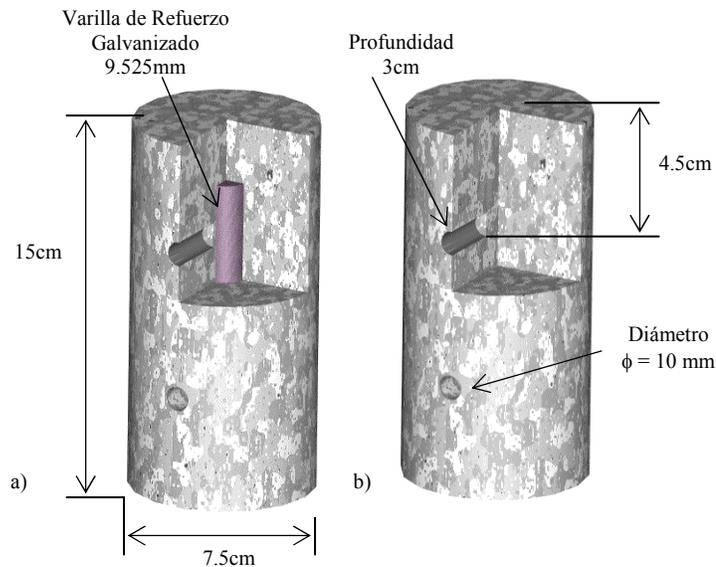


Figura 3.2 Cilindros de concreto elaborados para pruebas de permeabilidad.

Los cilindros de concreto tenían 7.5 cm de diámetro y 15 cm de altura con una varilla de acero de 10 cm de longitud, embebida como se muestra en la Figura 3.2-a. La Figura 3.2-b muestra las muestras elaboradas sin acero de refuerzo (testigos). En la Tabla 3.2 se muestra la cantidad de cilindros preparada para pruebas de permeabilidad.

La segunda serie fue elaborada para pruebas electroquímicas. Se elaboraron cilindros con las mismas características de la primera serie, relaciones agua cemento (w/c) y tiempos de curado. Sin embargo, para pruebas electroquímicas se añadió un electrodo de referencia de titanio (Ti) activado embebido en el concreto, y se conectaron electrodos para medir los potenciales y las corrientes de corrosión. En la Tabla 3.3 se muestra la cantidad de los cilindros preparados para pruebas electroquímicas. La Figura 3.3 muestra los cilindros utilizados en pruebas electroquímicas.

Es importante mencionar que después de haber utilizado estos cilindros para pruebas electroquímicas, también fueron sometidos a pruebas de permeabilidad haciendo los agujeros de la misma forma que en la primera serie, Figura 3.2.

Tabla 3.3 Cilindros elaborados para pruebas electroquímicas.

2da Serie		Pruebas Electroquímicas													
		Galvanizado						Acero Negro							
Agua – Cemento (w/c)		Galvanizado						Acero Negro							
		w/c 0.4			w/c 0.5			w/c 0.4			w/c 0.5				
SC	C7	C21	C28	SC	C7	C21	C28	SC	C7	C21	C28	SC	C7	C21	C28
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Total 48															

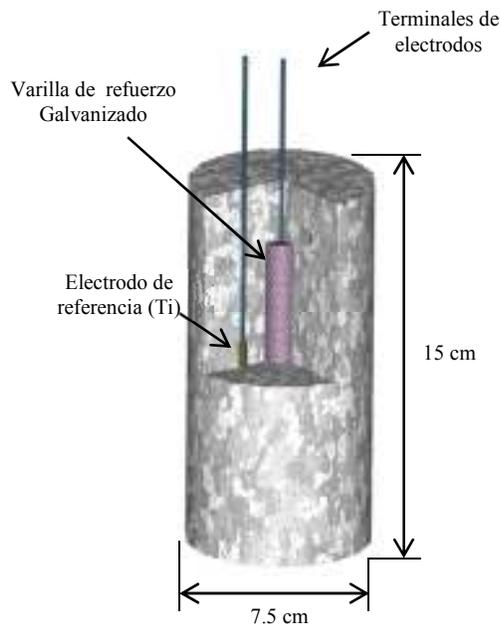


Figura 3.3 Cilindros de concreto elaborados para pruebas electroquímicas.

En la serie de cilindros para pruebas de extracción (Pull-Out) se utilizaron varillas más largas para que una parte saliera del cilindro permitiendo la sujeción en las mordazas de la máquina universal de pruebas. En esta serie se elaboró un total de 48 cilindros, 24 cilindros con varilla de refuerzo galvanizado y los demás con varilla de acero de refuerzo negro. Cada serie de 24 especímenes fue tratada con tres diferentes tiempos de curado, esto es; 7 días (C7), 21 días (C21), 28 días (C28), y sin curado (SC).

Los cilindros de concreto tienen 7.5 cm de diámetro y 15 cm de altura con una varilla de acero de 9.525 mm (3/8") de diámetro y 70 cm de longitud, embebida como se muestra en la Figura 3.4. En la Tabla 3.4 se muestra la cantidad de cilindros preparada para pruebas de extracción (Pull-Out).

Tabla 3.4 Cantidad de cilindros elaborados para pruebas de extracción.

3ra Serie													Pruebas de Extracción (Pull-Out)							
Galvanizado						Acero Negro														
Agua – Cemento (w/c)						Agua – Cemento (w/c)														
w/c 0.4			w/c 0.5			w/c 0.4				w/c 0.5										
SC	C7	C21	C28	SC	C7	C21	C28	SC	C7	C21	C28	SC	C7	C21	C28					
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
Total 48																				

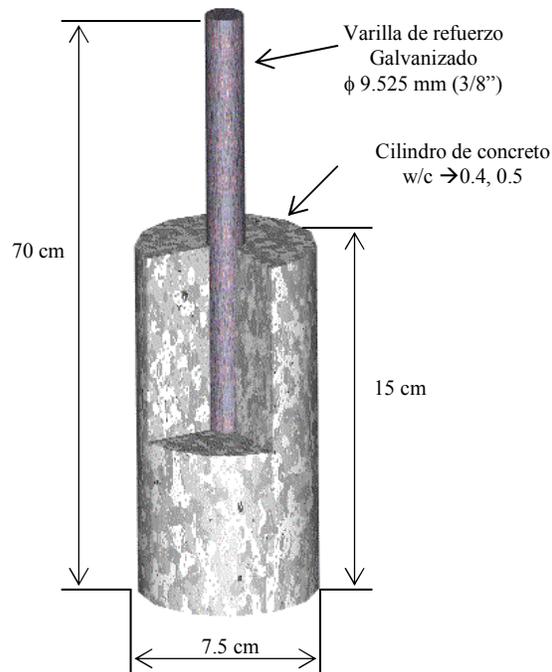


Figura 3.4 Cilindros de concreto elaborados para pruebas de extracción (Pull-Out)

3.3 Pruebas electroquímicas

Fue medido el potencial de corrosión (E_c). La medición del potencial de corrosión (E_c) se efectuó durante todo el fraguado y el curado, desde el momento en que el concreto hizo contacto con la varilla de refuerzo y durante el período de curado y posteriormente fuera de la solución de curado, hasta algunos días después de alcanzar la pasivación.

Las mediciones de E_c se realizaron con ayuda de un electrodo de referencia de calomelanos saturados ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ sat.), el cual está basado en la reacción elemental del mercurio y el cloruro de mercurio. La pasta de Calomel ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ sat.) se prepara mezclando una pequeña cantidad de mercurio (Hg) con cloruro mercurioso humedeciéndola con la solución de cloruro de potasio (KCl) hasta formar una pasta homogénea. La fase acuosa en contacto con ambos, los calomelanos y el mercurio es una solución saturada de agua y cloruro de potasio. Los potenciales medidos fueron: electrodo de titanio contra electrodo de trabajo (Ti vs. W), electrodo de calomelanos contra trabajo (ECS vs W), y titanio contra calomelanos (Ti vs ECS). Es importante mencionar que para fines de presentación se utiliza el potencial de ECS.

Donde:

$$(Ti \text{ vs } W) + (Ti \text{ vs } ECS) = (ECS \text{ vs } W)$$

Nomenclatura

Ti → Electrodo de Titanio

W → Barra de Refuerzo (Acero negro o Galvanizado)

ECS → Electrodo de Calomelanos Saturado (Saturated Calomel Electrode, SCE)

En la sección 4.2 del Capítulo IV se presenta la evolución de los potenciales (E_c) para cada serie de muestras preparadas. En la Figura 3.5 se muestra la configuración utilizada para medir los potenciales de disolución, donde se observa como es conectado en una terminal del multímetro un electrodo del cilindro y en la otra el electrodo de calomelanos, en este caso la lectura registrada en la figura sería Ti vs ECS . El corte transversal del cilindro permite ubicar el electrodo de trabajo (W) y el de referencia (Ti), además podemos observar como el electrodo de calomelanos es puesto en contacto con la muestra (cilindro) a través de una esponja húmeda en la superficie.

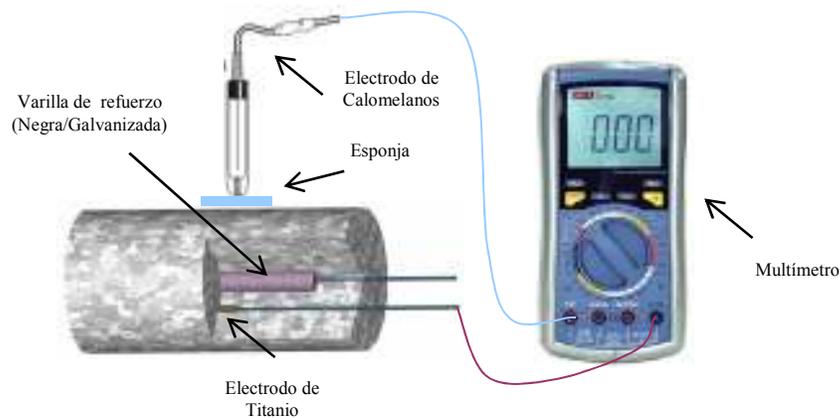


Figura 3.5 Configuración utilizada para medir los potenciales de corrosión (E_{cor})

3.4 Pruebas de permeabilidad

La permeabilidad fue medida usando el método propuesto por Figg (1973,1989)¹¹. Debido a que la permeabilidad al aire está influenciada por el contenido de humedad en el concreto, las probetas fueron secadas en horno a 50°C y pesadas hasta alcanzar una masa constante. Entonces, series de cuatro cavidades de prueba (10mm de diámetro y 3.0 cm de profundidad) opuestas radialmente fueron perforadas en las probetas de concreto con refuerzo galvanizado y negro. El polvo resultante fue removido con aire a presión seco y se colocó un tapón doble de acrílico y neopreno sellando herméticamente cada una de las cavidades. Para asegurarse que no hubiera filtración en el arreglo el tapón fue sellado con resina epóxica en la interfaz concreto/acrilico. El cilindro fue colocado en una base con platina de acero y tornillos agregando presión al sello de neopreno. El portamuestras es una prensa que tiene una platina en la parte superior que oprime el neopreno contra la superficie del acrílico, de esta forma se logra un sello hermético que asegura que el vacío de la cavidad se recupere únicamente a través de la red capilar de poros del concreto interconectados a la superficie. Una aguja hipodérmica es insertada a través del neopreno para que mediante una bomba (el porosímetro James NDT Instruments P-6050) se haga un vacío. El criterio adoptado para el tiempo de recuperación de aire fue aquel lapso transcurrido, desde el momento en que se deja de efectuar el vacío (-55 KPa) hasta el momento en que alcanza la presión de -50Kpa. El equipo era desconectado totalmente de la cavidad permitiendo que regresara a presión atmosférica. Entonces se reiniciaba el ciclo de prueba. El tiempo de recuperación de aire (t_a) fue registrado 20 veces en cada cavidad para cada una de las perforaciones de la muestra.

Para las pruebas de permeabilidad fueron utilizados cilindros de concreto como los descritos en la Figura 3.2, el arreglo experimental es representado en la Figura 3.7.

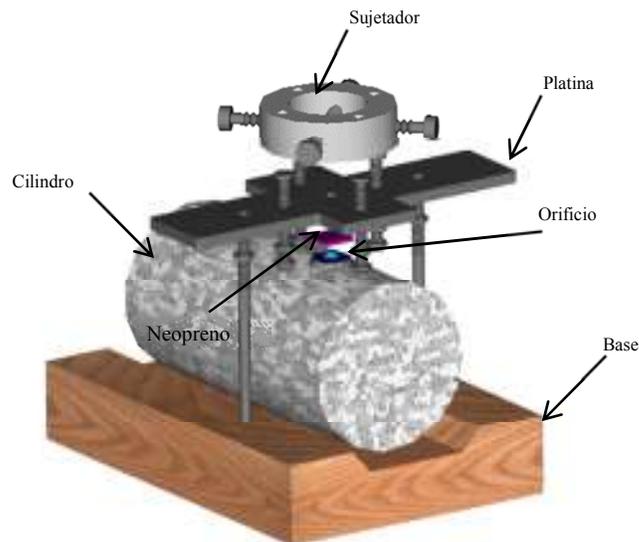


Figura 3.7 Configuración utilizada para pruebas de permeabilidad

3.5 Pruebas de extracción (Pull-Out)

En la Figura 3.8 se muestra el arreglo experimental utilizado para las pruebas de extracción, donde se utilizó una máquina universal (Satec Systems Instron Instruments) con capacidad para 50 toneladas y cilindros con las características mostradas en la Figura 3.4. Los cilindros fueron maquinados (torneados) en la sección transversal donde sobresale el refuerzo para obtener una superficie completamente plana y no tener cargas radiales, debido a irregularidades en la superficie. Se procedió a colocar un plato de acero inoxidable que sirvió como base con una perforación radial por donde se introdujo la varilla quedando asentado el cilindro. Se utilizó un disco de neopreno de 3 mm (1/8 in) de espesor entre el plato y el cilindro para asegurar una mejor distribución de cargas.

En el extremo no cargado del cilindro se colocó un micrómetro digital (Mitutoyo-252C) con una precisión de 0.001 mm (1 μ m) para medir el desplazamiento en el extremo libre.

No existe un estándar establecido para la prueba de pull-out en concreto, sin embargo existe una prueba parecida utilizada para pasta de cemento (ASTM 981-97)¹², que recomienda que la longitud de anclaje debe ser de cuando menos 30cm. La norma establece que el esfuerzo de extracción debe ser aplicado al espécimen de prueba a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 2.5mm (0.1 in) por minuto, con una tolerancia de $\pm 25\%$ hasta que el desplazamiento del extremo no cargado alcance 0.25mm (0.001 in), entonces la carga debe ser registrada. Este es el esfuerzo último de adherencia que algunos autores consideran tan importante como el esfuerzo crítico en un ensayo a flexión)

Consecuentemente, para las pruebas se tomaron algunas recomendaciones como las que hemos mencionado indicadas en la norma (ASTM 981-97), y se establecieron tres criterios distintos para el cálculo del esfuerzo de adherencia: a) la carga registrada cuando el deslizamiento del extremo libre alcanza 0.050 mm, b) cuando llega a 0.250 mm, y c) hasta que el cilindro se agriete (falla) registrando el deslizamiento máximo del refuerzo dentro del cilindro de concreto. Los promedios de las cargas máximas y esfuerzos calculados son mostrados en el Capítulo IV. La longitud de anclaje de la varilla fue de 15 cm.

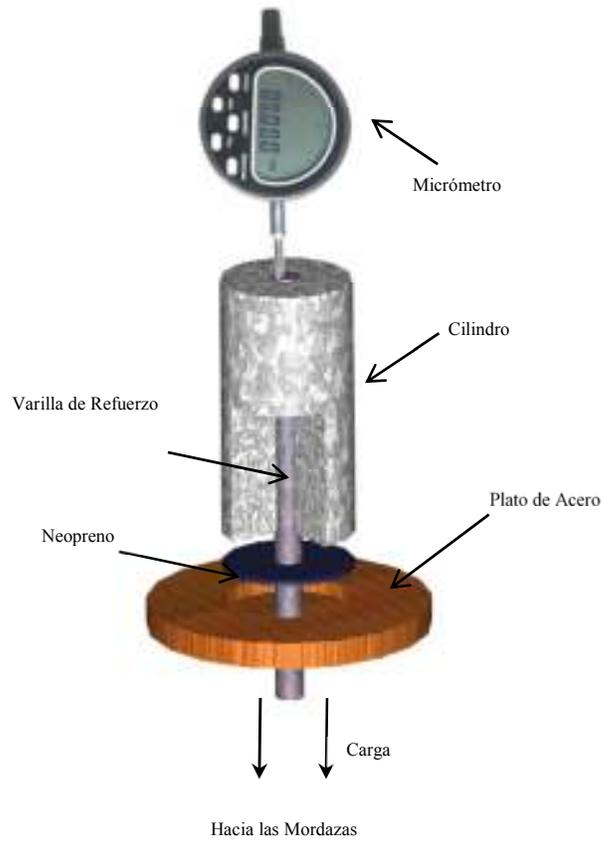


Figura 3.8 Arreglo experimental utilizado en las pruebas de Extracción (Pull-Out)

¹ C136-01 Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates, Developed by Subcommittee: [C09.20](#) Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02

² C136-01 Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates, Developed by Subcommittee: C09.20 Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02

³ ASTM International, C127-01 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Coarse Aggregate, Developed by Subcommittee: [C09.20](#) Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02

⁴ ASTM International, C127-01 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Coarse Aggregate, Developed by Subcommittee: [C09.20](#) Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02

⁵ ASTM International, C29/C29M-97(2003) Standard Test Method for Bulk Density (Unit Weight) and Voids in Aggregate, Developed by Subcommittee: C09.20 Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02

⁶ ASTM International, C70-94(2001) Standard Test Method for Surface Moisture in Fine Aggregate, Developed by Subcommittee: C09.20, Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02

⁷ ASTM International, C127-01 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Coarse Aggregate, Developed by Subcommittee: [C09.20](#) Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02

⁸ ASTM International, C128-01e1 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate, Developed by Subcommittee: C09.20 Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02

⁹ ASTM International, C29/C29M-97(2003) Standard Test Method for Bulk Density (Unit Weight) and Voids in Aggregate, Developed by Subcommittee: C09.20 Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02

¹⁰ ASTM International, C70-94(2001) Standard Test Method for Surface Moisture in Fine Aggregate, Developed by Subcommittee: [C09.20](#), Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02

¹¹ Figg, J.W. (1989), "Concrete surface permeability: measurement and meaning", Chemistry and Industry, November, pp. 714-9.

¹² ASTM International, A 981-97, Standard Test Method for Evaluating Bond Strength for 15.2mm (0.6 in.) Diameter Prestressing Steel Strand, Grade 270, Uncoated, Used in Prestressed Ground Anchors, Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.04., Current

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 Caracterización de materiales

Recubrimiento base zinc (Galvanizado)

La Tabla 4.1 muestra las características de las capas de aleación formadas de un recubrimiento por inmersión en caliente por lotes. El espesor de una fase en un recubrimiento de Zn está determinado por la velocidad de difusión de estas durante su crecimiento¹. El proceso de difusión principal es de la capa de Zn hacia la interfaz de acero, así, el proceso de difusión del acero moviéndose hacia la película de Zn (secundario) ocurre a una velocidad mucho más pequeña. Durante el proceso de galvanizado, la capa ζ es la primera en formarse, seguida por la δ y, finalmente, la capa Γ . La velocidad de crecimiento de estas diferentes capas es distinta. La capa ζ crece rápidamente y después muy lentamente, mientras que el crecimiento de la δ se comporta de manera opuesta. De la capa Γ sabemos que su crecimiento es muy lento, por lo que esta capa puede no ser vista en el microscopio a tiempos muy cortos de reacción².

Tabla 4.1 Características de los Intermetálicos Fe-Zn^{3,4,5} y espesor del recubrimiento.

Fase	Formula	Contenido Fe (% Peso)	Estructura Cristalina	Densidad (g/cm ³)	Técnica Experimental	Espesor Promedio (μm)
η	Zn	Máx. 0.003	HCP	7.14	Microscopia Óptica	108 \pm 11 μm
ζ	FeZn ₁₃	5.7-6.3	Monoclínica	7.18	Decapado	126 \pm 0.05 μm
δ	FeZn ₁₀	7-11.5	HCP	7.24	Calculo Teórico	115.5 \pm 0.15 μm
Γ	Fe ₅ Zn ₂₁	21-28	FCC	7.36		

La formación de capas de aleación de Fe-Zn depende en gran forma del contenido de silicio del acero. A temperaturas normales de galvanización, los recubrimientos depositados en acero de bajas concentraciones de Si ($\leq 0.03\%$), tienen espesores promedios ($\geq 80 \mu\text{m}$). Por otro lado, en altas concentraciones de Si ($\approx 3\%$), la reactividad del acero es baja y se produce un recubrimiento mucho más delgado.

La medición del espesor del recubrimiento de zinc de las varillas de refuerzo con el microscopio óptico después de la metalografía, mostró que el espesor medio del recubrimiento es de 108 μm , con una desviación estándar (σ) de 11 μm . Mediante el método gravimétrico (decapado/ataque químico) se obtuvo un espesor de recubrimiento promedio de 126 μm , con una desviación estándar de 0.05 μm . Finalmente el cálculo teórico indica que el recubrimiento tiene un espesor de 115.57 μm . Tabla 4.1.

El recubrimiento, Figura 4.1, presenta una superficie homogénea, típica de un recubrimiento de zinc producido por baño en caliente (hot-dip). La fotografía muestra las características típicas de un recubrimiento producido por inmersión en caliente por lotes, tal como se discutió en el Capítulo II, sección 2.3. En la fotografía pueden observarse las capas de aleaciones Zn-Fe (Γ , δ , ζ), y una capa de zinc casi puro en la superficie (η). Además, se observa la medida del recubrimiento promedio 108 \pm 11 μm .

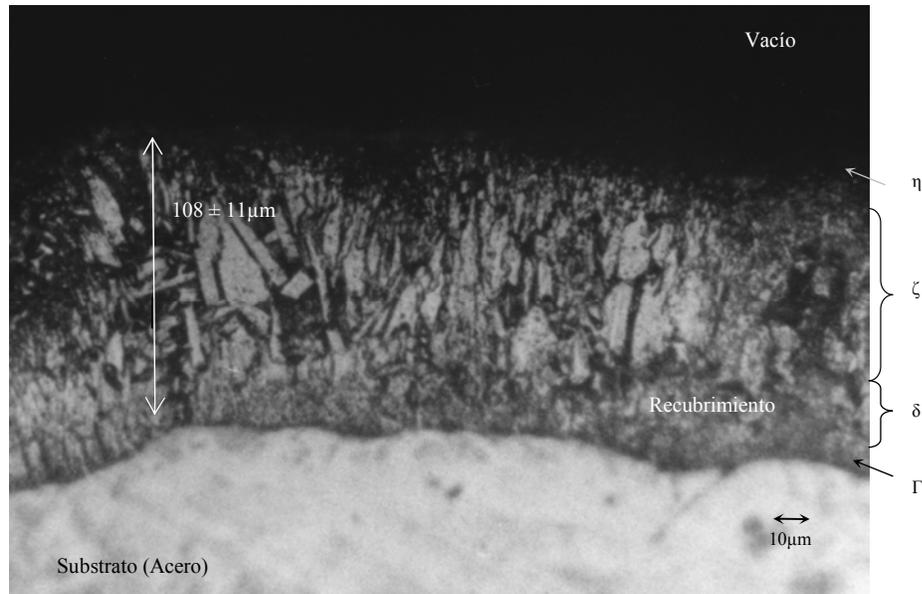


Figura 4.1 Sección transversal del recubrimiento base Zinc producido, 150 aumentos.

Proporciones de mezcla y propiedades del concreto

Pruebas de compresión

El concreto se elaboró con cemento Portland tipo I ASTM-C150. Se utilizaron agregados finos y gruesos triturados de piedra caliza de origen cárstico de canteras locales. La roca caliza utilizada fue principalmente carbonato de calcio (calcita) en proporción de 94-97%⁶. Los agregados fueron clasificados según los procedimientos descritos en ASTM C136 y ASTM C128.

En la Tabla 4.2 se dan las proporciones de mezcla, revenido y la resistencia a la compresión del concreto utilizado en los cilindros para las pruebas electroquímicas, de porosidad y de extracción según establece la norma ASTM C39/C39M(2003)⁷. La calidad del concreto de $w/c=0.4$ es superior a la de $w/c=0.5$ para todos los intervalos de curado, respectivamente, alcanzando valores superiores de resistencia a la compresión (MPa).

Tabla 4.2 Proporciones de Mezcla y Propiedades del Concreto $w/c=0.4,0.5$.

Proporciones de Mezcla y Propiedades del Concreto			
<i>Característica</i>	<i>Relación agua cemento</i>		
		<i>w/c=0.4</i>	<i>w/c=0.5</i>
<i>Tamaño Máx. Agregado</i>		10 mm	10 mm
<i>Contenido de agua de Mezcla kg/m³</i>		194.72	191.62
<i>Contenido de Cemento (Portland Tipo A)</i>		500	400
<i>Contenido de Agregado Grueso kg/m³</i>		712.27	712.27
<i>Contenido de Agregado Fino kg/m³</i>		597.11	698.75
<i>Revenido (Slump)</i>		60 mm	70 mm
<i>Resistencia a la Compresión f'c (MPa)</i>			
	SC	40.179	36.783
<i>Curado</i>	C7	44.706	40.179
	C21	46.517	43.461
	C28	49.696	44.027

4.2 Mediciones electroquímicas

a) Inspección de potencial de corrosión (E_c)

Relación agua/cemento = 0.4/0.5

Durante el fraguado y el curado del concreto el valor de pH de la solución de poro de concreto varía con el tiempo determinando el proceso de corrosión del zinc. El zinc en el acero de refuerzo es consumido debido a la formación de óxidos e hidróxidos en la interfaz refuerzo/concreto. La naturaleza anfóterica del zinc y sus productos de corrosión hace que la estabilidad de los óxidos e hidróxidos del zinc dependa del valor de pH de la solución de poro del concreto. La medición del potencial de corrosión (vs ECS), durante el colado y el curado del concreto es presentado en la Figura 4.2 ($w/c=0.4$) y en 4.3 para ($w/c=0.5$).

Puede verse que con el primer contacto con el concreto fresco, el potencial de corrosión toma valores entre -1000 mV y -1100 mV, que corresponden a la disolución parcial de la capa de zinc del recubrimiento y a la formación de óxidos e hidróxidos tal como establece Pourbaix (1974)⁸. Inmediatamente después, el potencial de corrosión se incrementa en la dirección negativa alcanzando el valor de -1400mV, tal como observo Benitez (1997)⁹, y Andrade (1987)¹⁰ en soluciones de poro de concreto simuladas con pH mayores a 13. En concreto muy fresco el pH de la solución de poro puede ser mayor a 13 según Peguin et al.¹¹, incrementando el potencial de corrosión. Consecuentemente, algunos hidróxidos formados son transformados en zincatos o bizincatos $HZnO_2$ y ZnO_2 , respectivamente. El fraguado del concreto hace que el pH cambie hacia valores cercanos a 12.5¹², donde los óxidos e hidróxidos predominan formando una capa pasiva protectora, causando que el potencial de corrosión se incremente hacia valores más positivos¹³.

Durante el proceso de curado, los óxidos e hidróxidos de zinc se disuelven y el potencial de corrosión se incrementa nuevamente en la dirección negativa y se mantiene estable alrededor de los ≈ -950 mV vs ECS. Después del proceso de curado se estabiliza alrededor de los -200 mV vs ECS (Fig 4.2, 4.3). Puede observarse que a periodos de curado largos, corresponden periodos de corrosión más largos, sin embargo, el proceso de corrosión termina inmediatamente después que las muestras son retiradas de la solución de curado, y ahí el potencial tiende a los -200 mV vs ECS. No se observa diferencia en el potencial de corrosión para el concreto de agua/cemento 0.4 y 0.5, indicando que la reacción presente es la misma.

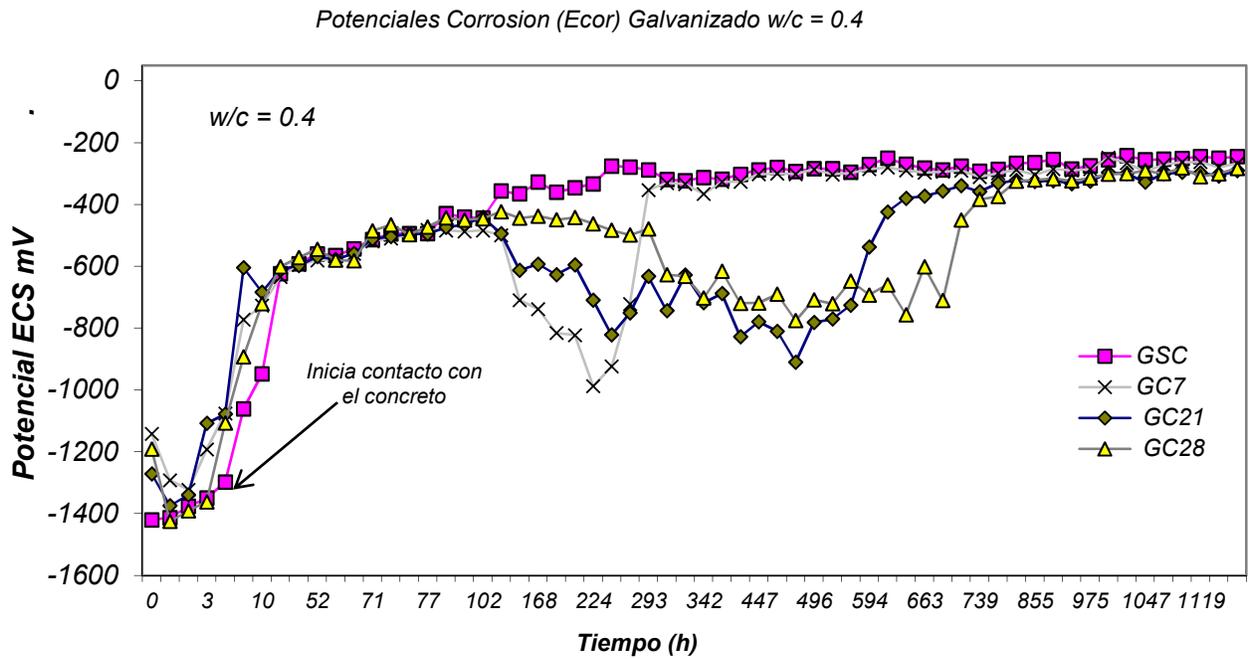


Figura 4.2 Potencial de disolución contra tiempo del zinc sobre acero galvanizado, probetas con curado C7, C21, C28 y sin curado y de relación w/c=0.4 (GSC04).

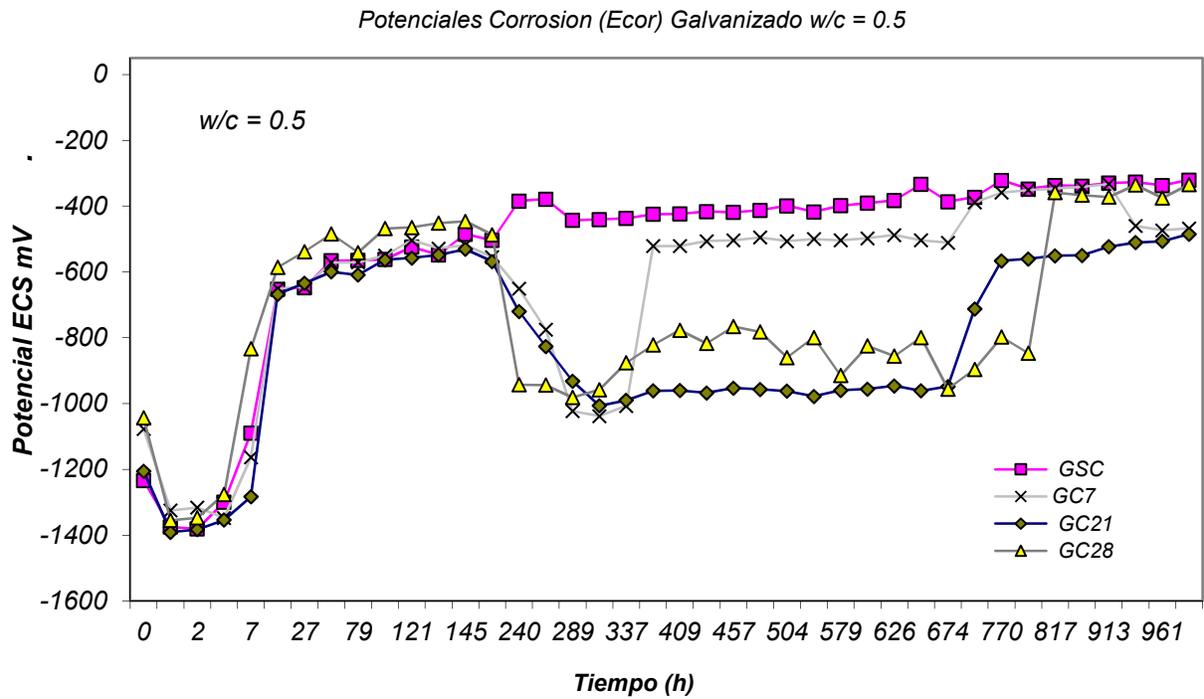


Figura 4.3 Potencial de disolución contra tiempo del zinc sobre acero galvanizado, probetas con curado C7, C21, C28 y sin curado y de relación w/c=0.5 (GSC05).

4.3 Pruebas de permeabilidad

Cilindros, relación agua/cemento = 0.4, 0.5 (w/c=0.4, 0.5)

En la Figura 4.4 se presenta el tiempo de recuperación de la presión de vacío (-55 hasta 50Kpa) con acero de refuerzo galvanizado y con refuerzo negro. En el concreto con relación agua/cemento 0.4 ($w/c=0.4$), ingreso el aire menos rápido que el de 0.5, además se observó que para periodos más largos de curado, se presentan tiempos de recuperación mayores. Esto está en concordancia con el hecho de que concretos con relaciones agua/cemento (w/c) bajas, tendrán menos poros capilares que concretos con relaciones altas, y con el efecto benéfico del curado, el cual disminuye la porosidad intrínseca del concreto¹⁴.

En la figura observamos como los puntos experimentales construyen una línea ascendente donde por ej., para $w/c=0.4$ y $t=0$ (Sin Curado, SC) tenemos 99 segundos de recuperación, en $t=7$ (C7), 124 segundos, mientras que para $t=21$ y 28 encontramos 223 y 254 s, dos y casi tres veces más que en $t=0$ (SC), revelando como la permeabilidad de la mezcla disminuye dos o tres veces si se aplica un curado apropiado.

Todos los cilindros de concreto con acero de refuerzo galvanizado tuvieron un tiempo de recuperación de aire mayor, con respecto a las probetas sin refuerzo, lo que indica que la permeabilidad disminuye al aumentar el tiempo de curado en el mismo concreto. Por ej., para las probetas de $w/c=0.4$ y sin refuerzo tenemos: 99, 124, 223 y 254 segundos de recuperación para $t=0$, 7, 21 y 28 días respectivamente, mientras que para las probetas con las mismas características pero con refuerzo galvanizado se encuentran tiempos de 185, 269, 300 y 336 segundos para probetas sin curado (SC), siete días (C7), veintiún (C21), y veintiocho días (C28), respectivamente.

Este aumento se debe a que probablemente un porcentaje de los productos de disolución del refuerzo galvanizado se han difundido a través de los capilares del concreto bloqueando parcial o totalmente una porción de la red capilar que se encuentra en la interfaz refuerzo-concreto. Además, se puede observar claramente una disminución en los tiempos de recuperación de refuerzo galvanizado conforme aumenta el curado.

Recordemos que las perforaciones tienen 3 cm de profundidad, por lo que se está midiendo en la cercanía de la interfaz acero de refuerzo-concreto. Esto es, aproximadamente 3mm antes del refuerzo.

En cilindros de $w/c=0.5$, la diferencia se hace aun mas notoria que en $w/c=0.4$. Los cilindros con refuerzo galvanizado presentan tiempos de recuperación aún mayores en comparación con que las probetas sin refuerzo. En esta serie, existe una permeabilidad mayor de la red capilar.

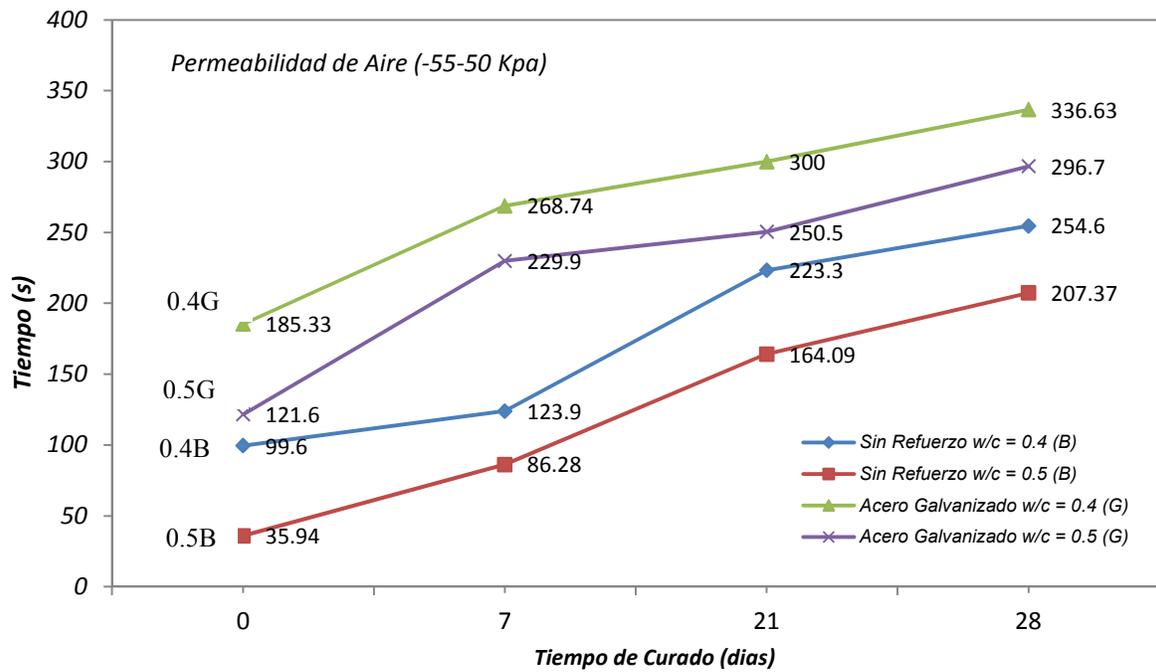


Figura 4.4 Relación entre tiempo de curado y el tiempo promedio de recuperación del aire (-55-50Kpa) en las cavidades, cilindros w/c = 0.4, 0.5., galvanizado y sin refuerzo.

4.4 Pruebas de extracción (Pull-Out) y esfuerzos de adherencia

Los cilindros de concreto fallaron por fractura en dos, o tres partes al alcanzar el esfuerzo máximo de adherencia. Para calcular el esfuerzo de adherencia, se utilizó el valor de la carga crítica correspondiente a deslizamientos en el extremo libre de 0.05 mm. La longitud de anclaje para cada cilindro de prueba fue registrada y de la carga máxima obtenida se procedió a calcular el esfuerzo último de adherencia (μ) según Jhonston et al¹⁵, mediante la relación:

$$\mu = \frac{T}{\pi LD}$$

Donde μ es el esfuerzo ultimo de adherencia (MPa); T - Carga critica de extracción (N); L - Longitud de anclaje (m); D - Diámetro de la barra de refuerzo embebida (m).

El esfuerzo de adherencia para el concreto con relación $w/c = 0.4$ es mostrado en la figura 4.6-a, 4.6-b para el acero negro. El esfuerzo de adherencia del acero negro fue mayor que el del acero galvanizado. La influencia del tiempo de curado no fue claramente distinguible. El esfuerzo de adherencia del acero galvanizado en función del tiempo de curado contra las muestras sin curado (SC) varió entre 9-17%, y contra el acero negro variaron entre 13-16%. Examinando las muestras fracturadas en la interfaz acero refuerzo galvanizado/concreto después de las pruebas de extracción, se encontró una gran cantidad de calcita cristalizada distribuida heterogéneamente en la zona¹⁶, en probetas con baja adherencia. El esfuerzo promedio de adherencia del acero galvanizado fue de 5.4 ± 0.5 vs 5.8 ± 0.5 MPa del acero negro. Así, el esfuerzo de adherencia para probetas con acero de refuerzo negro y $w/c = 0.4$ fue $\approx 7\%$ mayor con respecto al acero de refuerzo galvanizado. Sin embargo, el esfuerzo de adherencia promedio (5.5 Mpa) del acero de refuerzo galvanizado en concreto con relación $w/c = 0.5$ fue $\approx 9\%$ mayor con respecto del negro. El esfuerzo de adherencia del acero de refuerzo galvanizado en concreto con relaciones w/c de 0.4 y 0.5 fueron muy similares, esto es, 5.4 MPa y 5.5 MPa, respectivamente.

Aunque hay poca irregularidad en los datos, se observó que el esfuerzo de adherencia promedio del acero de refuerzo negro en concreto con $w/c = 0.4$ (Tabla 4.3) fue mayor que el de $w/c = 0.5$ (Tabla 4.4), también lo fue la resistencia mecánica a la compresión y la permeabilidad al aire. El esfuerzo de adherencia del acero galvanizado fue muy similar, tanto para la relación $w/c = 0.4$ como para la $w/c = 0.5$, sin embargo, se encontró ligeramente mejor desempeño en concreto de $w/c = 0.5$.

Relación agua/cemento ($w/c=0.4$)

La Figura 4.5-a muestra la relación entre el deslizamiento máximo y el esfuerzo de adherencia promedio producido por el acero de refuerzo y el concreto para cilindros con acero de refuerzo galvanizado y $w/c=0.4$. Se observa claramente como se desarrolla un deslizamiento y un esfuerzo máximo de adherencia, después el esfuerzo disminuye mientras el deslizamiento continúa. Cuando el esfuerzo de adherencia desciende a 1Mpa se registra el deslizamiento final.

Tal como se señaló en el Capítulo III sección 3.5, los tres distintos criterios de adherencia son: a) el esfuerzo fue registrado cuando el deslizamiento del extremo libre no cargado alcanza 0.050mm, b) cuando llega a 0.250mm, y c) hasta que el cilindro se agrieta (falla), registrando el deslizamiento máximo del refuerzo dentro del cilindro de concreto.

En la Figura 4.5 -a) se observa que únicamente las muestras con tiempo de curado de 21 días rebasaron considerablemente los 0.25mm de deslizamiento alcanzando valores de deslizamiento por encima de los 0.3mm con un esfuerzo de adherencia máximo promedio de 5.264 MPa. Mientras que para GSC y GC28 días, los deslizamientos son ligeramente mayores a 0.25mm. Las probetas de GC7 no alcanzaron los 0.2mm de deslizamiento en el extremo libre no cargado.

La Figura 4.5-b muestra relación entre el deslizamiento máximo y el esfuerzo de adherencia producido por el acero de refuerzo negro y el concreto para $w/c=0.4$. En esta serie las muestras NC21 y NC28 alcanzaron un deslizamiento mayor a 0.25mm, mientras que las muestras NSC y NC7 estuvieron por debajo de 0.2mm. Los esfuerzos máximos desarrollados para los cuatro tiempos de curado son similares y están por arriba de los 5 MPa, siendo la serie sin curado (NSC) la que presenta el esfuerzo máximo 6.293 MPa.

Acero galvanizado vs acero negro (w/c =0.4)

El esfuerzo de adherencia está determinado por la carga máxima y un factor geométrico (superficie del refuerzo embebido), por lo que la carga máxima representa perfectamente el comportamiento de adherencia entre el refuerzo y el concreto de las muestras. En la Figura 4.6, se muestran las carga máximas del acero de refuerzo negro y galvanizado para concreto con relación $w/c =0.4$, en función del tiempo de curado durante las pruebas de tensión. De la figura se puede observar que para todos los tiempos de curado el acero de negro presentó una carga máxima mayor que los galvanizados. También se observó que conforme aumenta el tiempo de curado, la diferencia entre ambos aumenta.

Véase en detalle la Tabla 4.3. Aquí se presentan las cargas máximas promedio para cada tiempo de curado, y sin curado. También se muestran los esfuerzos promedio y las diferencias que existen entre el esfuerzo de adherencia de ambos refuerzos N y G. Si se analizan las diferencias entre el esfuerzo de adherencia o de las cargas máximas entre el negro y el galvanizado (N y G), se observa que conforme aumenta el tiempo de curado, aumenta la diferencia. Esto es, por ej., para sin curado (SC), tenemos: 2781(N)-2644(G) = 137 kg $\rightarrow \mu \approx 0.3$ Mpa (Diferencia), mientras que para C28, tenemos: 2487-2032 = 455 kg/cm² $\rightarrow \mu \approx 0.6$ Mpa. Conforme aumenta el tiempo de curado y la carga máxima disminuye, la diferencia entre el galvanizado y el negro aumenta. Esto es, para tiempos prolongados de curado, la diferencia entre ambos refuerzos se hace más notoria. En esta serie, el desempeño del acero negro es ligeramente superior al acero galvanizado.

Tabla 4.3 Relación entre tiempo de curado y carga máxima (N) y (G).

<i>w/c=0.4</i>	Carga Máxima, T (Kg)/ Esfuerzo Adherencia (MPa)				Esf. Adherencia, Dif, μ (MPa)	Deslizamiento Máximo		
	Carga Max (Kg)		μ Prom (MPa)			Diferencia (N vs G)	Free end Slip (mm)	
	Negro	Galvanizado	Negro	Galvanizado			N	G
SC	2781 ± 137	2644 ± 139	6.4	6.1	0.3	0.224	0.253	
C7	2390 ± 159	2043 ± 116	5.4	4.8	0.6	0.108	0.188	
C21	2637 ± 147	2363 ± 167	6.0	5.5	0.5	0.298	0.317	
C28	2487 ± 163	2032 ± 125	5.4	4.8	0.6	0.376	0.256	
<i>Prom</i>			5.8 ±0.42	5.3 ±0.54				

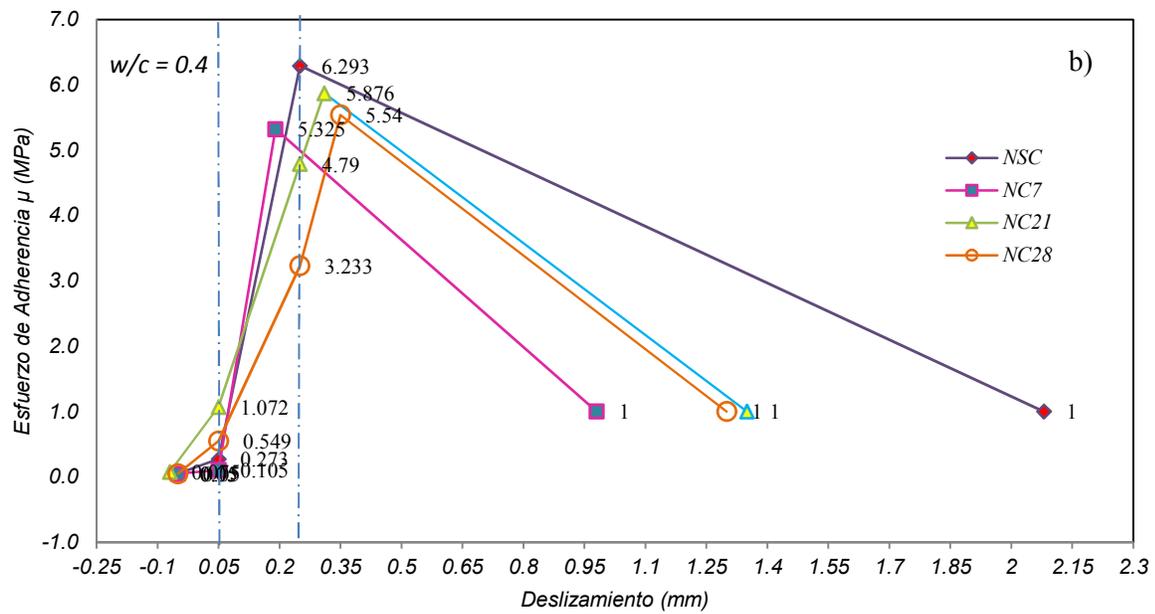
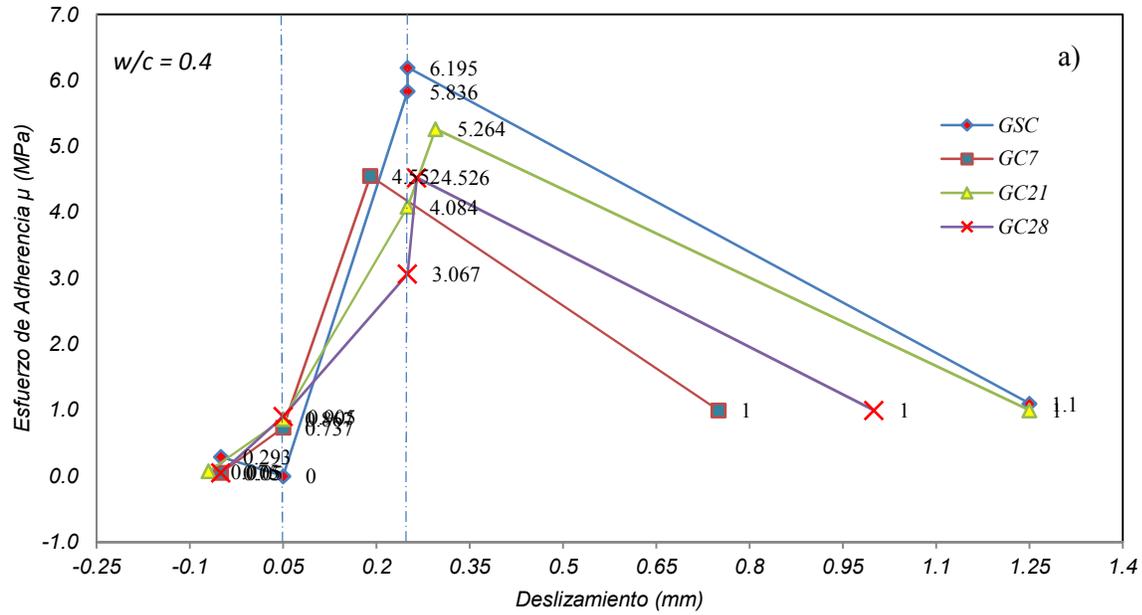


Figura 4.5 Relación entre el deslizamiento máximo y el esfuerzo de adherencia producido a) por el acero de refuerzo galvanizado y el concreto, b) Acero Negro, y el concreto cilindros $w/c=0.4$.

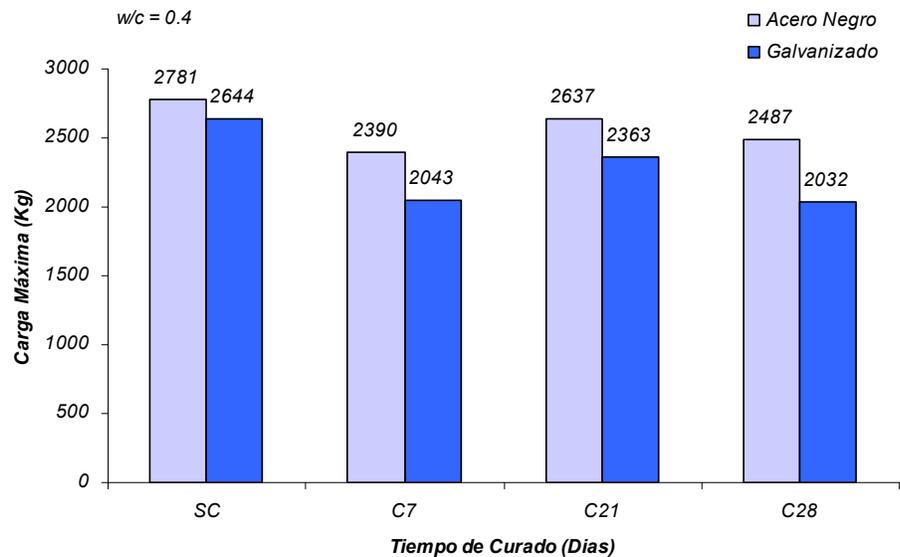


Figura 4.6 Relación entre el tiempo de curado y la carga máxima durante pruebas de pull-out, cilindros con relación $w/c = 0.4$.

Relación agua/cemento ($w/c=0.5$)

Para cilindros con relación $w/c=0.5$ (y en contraste con $w/c=0.4$), se encuentran únicamente ligeras variaciones entre una misma serie (mismo curado) e incluso con respecto a la demás. En esta serie todas las muestras alcanzaron un deslizamiento mayor a 0.25mm, el comportamiento es ascendente, podría decirse que casi lineal, al aumentar el esfuerzo aplicado, el deslizamiento aumenta. La Figura 4.7-a muestra el comportamiento del acero de refuerzo galvanizado mientras que la figura 4.7-b muestra la gráfica para el negro, ambos durante toda la prueba. Para ambos refuerzos N y G, las cargas máximas soportadas para las probetas con $w/c = 0.5$ son menores que para sus correspondientes con relación $w/c = 0.4$.

En esta serie los esfuerzos máximos desarrollados para los distintos tiempos de curado están por arriba de los 4 MPa. En el acero negro (N), el tiempo de curado parece no afectar los especímenes. El esfuerzo máximo no se incremento conforme aumenta el curado, esto es, las muestras con curado 28 días (C28) presentaron un esfuerzo máximo menor al alcanzado a los 7 días (C7), e incluso que las serie sin curado, SC.

Las diferencias entre el acero negro y el galvanizado de la Tabla 4.4 muestran que el comportamiento a la tensión no está determinado por los tiempos de curado. Para el acero galvanizado las diferencias entre los tiempos de curado y los esfuerzos promedio de adherencia no indican ninguna tendencia. Tal vez debido a la escasa estadística que se tiene, o posiblemente a que el mecanismo esté dominado por la calidad del concreto y no por las reacciones entre el concreto y el refuerzo, cuando menos para relaciones agua cemento $w/c \geq 0.5$.

La Figura 4.10 muestra la comparación entre ambos refuerzos para los distintos tiempos de curado en función de las cargas máximas obtenidas. En todos los casos, C7, C21, C28, y sin curado SC, el acero de refuerzo galvanizado presentó esfuerzos de adherencia superiores y/o iguales, como es el caso de C7 donde se presenta el mismo valor.

Acero galvanizado vs acero negro (w/c=0.5)

A diferencia de lo que sucedió en los especímenes de w/c=0.4, donde el acero negro tuvo cargas máximas mayores que el galvanizado, para cilindros con w/c=0.5, los galvanizados superaron a los negros. p.ej., el promedio de galvanizado C28 con w/c=0.4 es igual a 2105 kg, mientras que el promedio del negro fue 1974 kg. Además se observó, en todos los casos que los cilindros con relación w/c=0.4 soportaron una carga mayor que sus correspondientes de relación w/c = 0.5, esto es, p.ej., el promedio de galvanizado C28 con w/c=0.4 es igual a 2487 kg, mientras su contraparte de w/c=0.5 es igual a 1974 kg. Esto es sin duda debido a la calidad del concreto que está íntimamente relacionada con la relación agua cemento (w/c) y ésta con la adherencia. Ver Figura 4.8.

De acuerdo con el criterio del deslizamiento máximo, el acero de refuerzo galvanizado para todos los casos, SC, C7, C21 y C28 es superado por el acero negro. Para todos los tiempos, el acero negro presenta deslizamientos más pequeños que el galvanizado.

En resumen, para esta serie se puede decir que la cantidad de los productos de corrosión del acero galvanizado producidos durante el fraguado-curado no influyen en la adherencia, al menos en concretos con relación w/c=0.5. Es más, los resultados aquí mostrados indican que el refuerzo galvanizado tiene un efecto benéfico presentando un desempeño superior al negro.

Tabla 4.4 Relación entre tiempo de curado y carga máxima (N) y (G).

<i>w/c=0.5</i>	Carga Máxima, T (Kg)/ Esfuerzo Adherencia (MPa)		Esf. Adherencia, μ (MPa)		Diferencia (N vs G)	Deslizamiento Máximo	
	<i>Carga Max (Kg)</i>		<i>μ Prom (MPa)</i>			<i>Free end Slip (mm)</i>	
	<i>Negro</i>	<i>Galvanizado</i>	<i>Negro</i>	<i>Galvanizado</i>		<i>N</i>	<i>G</i>
SC	2325 ± 128	2628 ± 174	4.8	6.0	-1.2	0.375	0.455
C7	2660 ± 156	2626 ± 147	6.0	6.0	0.0	0.374	0.408
C21	1968 ± 178	2342 ± 118	4.4	5.0	-0.5	0.331	0.407
C28	1974 ± 137	2105 ± 120	4.4	5.0	-0.6	0.255	0.361
<i>Prom</i>			4.9 ± 0.65	5.5 ± 0.5			

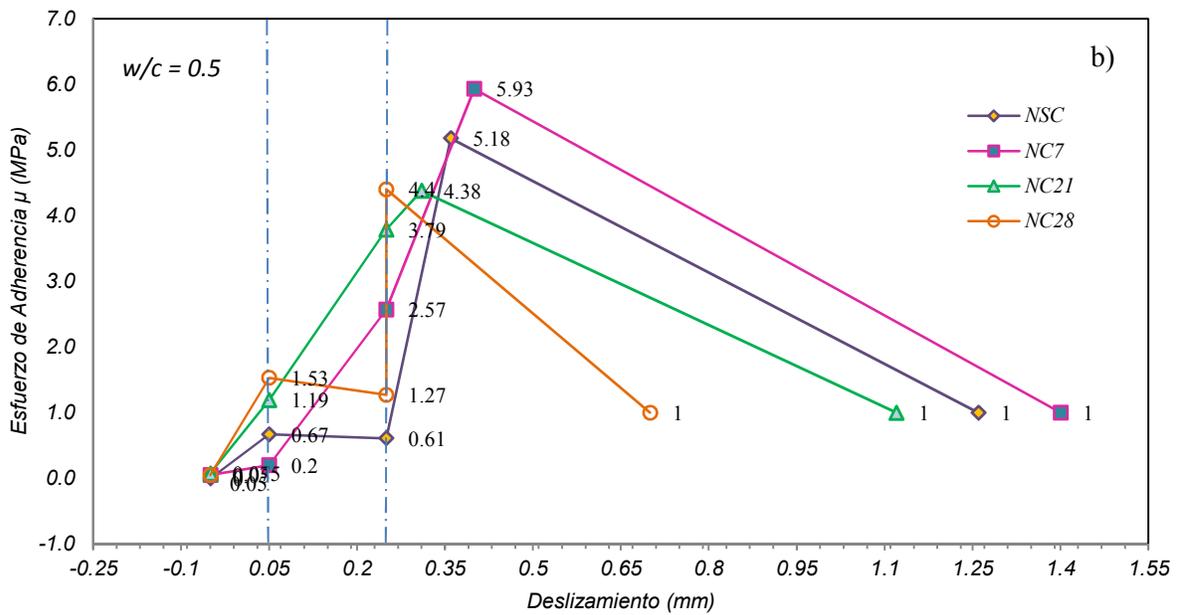
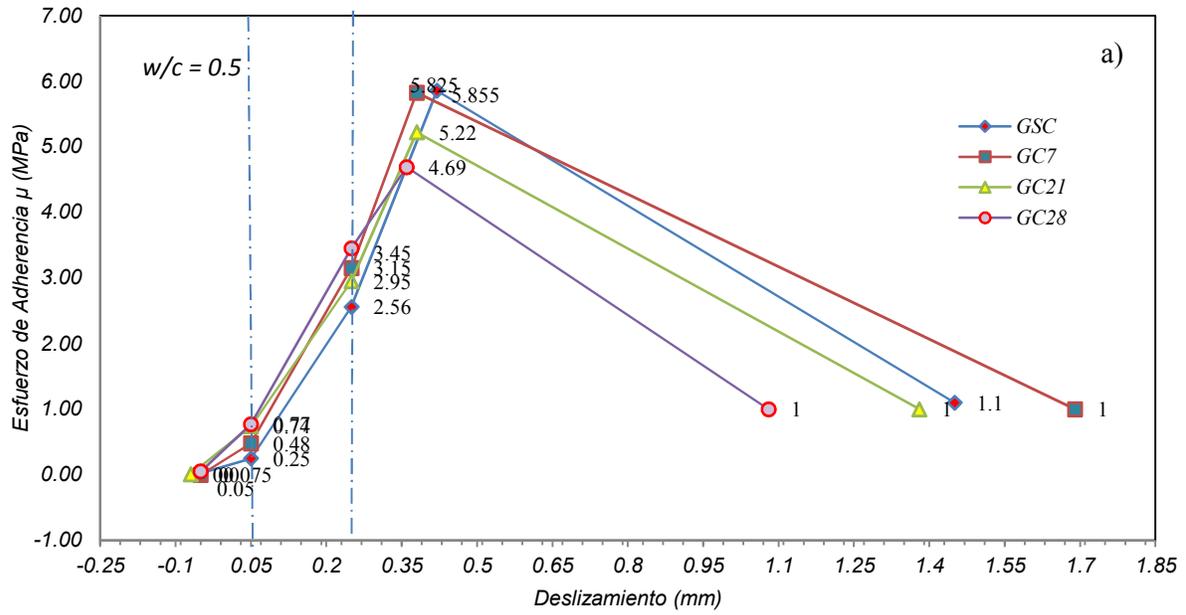


Figura 4.7 Relación entre el deslizamiento máximo y el esfuerzo de adherencia producido a) por el acero de refuerzo galvanizado y el concreto, b) Acero Negro, y el concreto cilindros $w/c=0.5$.

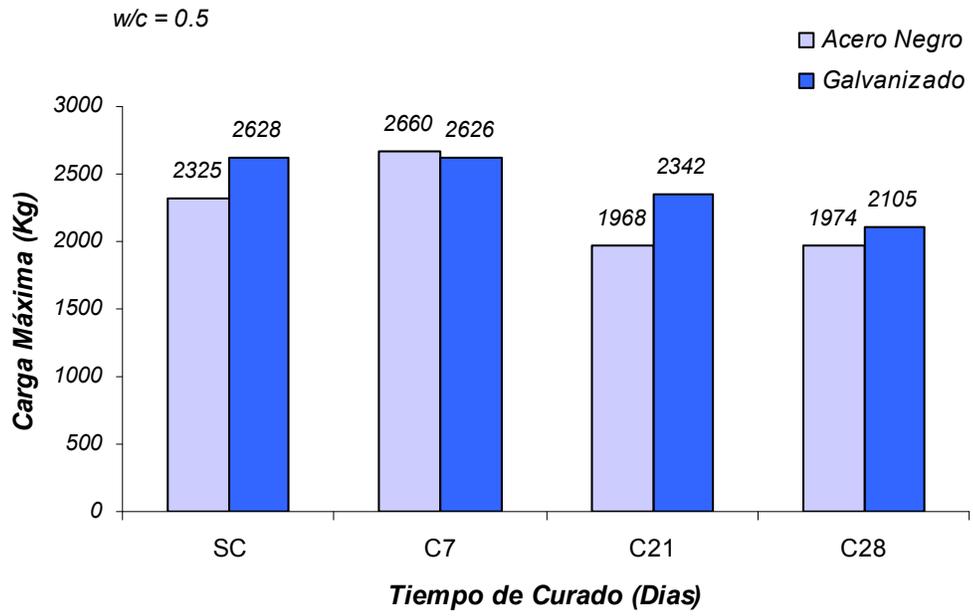


Figura 4.8 Relación entre el tiempo de curado y la carga máxima, cilindros con relación w/c =0.5.

¹ Xiaoge Gregory Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Cominco Ltd. Product Technology Centre, Mississauga Ontario-Canada, Plenum Press, p. 9.

² Xiaoge Gregory Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Cominco Ltd. Product Technology Centre, Mississauga Ontario-Canada, Plenum Press, p. 9.

³ Bird C. E., Corrosion Behavior of Galvanized Sheet in Relation to Variation in Coating Thickness, *Materials Performance* 16(4), 14-16, 1977.

⁴ Suzuki Inc., Corrosion Resistant Coatings Technology, Corrosion Technology Series, P.A. Schweitzer, Marcel Dekker Edit., New York, 1989.

⁵ Mackowiack J., Short N. R., Metallurgy of Galvanized Coatings, *Int. Met. Rev.* No. 1, 1979 Review No. 237.

⁶ Maldonado et al., 1998 Maldonado, L., Diaz L., Cabrera-Sansores A., Pacheco-Avila J P. and Halsey D. (1998) "*Natural and accelerated dissolution of limestone used in monuments under tropical atmospheres*", NACE CORROSION 98, paper 98350, Houston, TX, USA.

⁷ ASTM International, C39/C39M-03 *Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens*, Developed by Subcommittee: C09.61 Adoptions: DOD Adopted; Building Codes; Book of Standards Volume: 04.02, 2003.

⁸ Pourbaix, M. (1974), *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, second edition*. National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, pp 406-407

⁹ Benitez-Chan, F. del S. (1997) *Electrochemical characterization of galvanized steel in Ca(OH)₂ saturated solution*", Bachelor of Science thesis (in Spanish), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México

¹⁰ Macias, A., Andrade C. (1987), *Corrosion of Galvanized Steel Reinforcements in Alkaline Solutions*, *British Corrosion Journal*, Vol. 22 No. 2, pp. 113-8.

¹¹ Peguin, P., Rubaud, M., Longuet, P. and Zelwer A. (1972), *Cahiers du Centre Scientifique et Technologique du Bâtiment*, No 130, Cahier 1109.

Pfeifer, D.W., Landgren, J. R. and Zoob, A. (1987), "*Protective systems for new prestressed and substructure concrete*", Report No FHWA-RD-86-193. Federal Highway Administration, Washington, DC, USA

¹² Neville A. M., (1997), "*Strength of concrete*" and "*Further aspects of hardened concrete*", Neville A. M. (Ed.), *Properties of concrete*, Fourth Edition, Addison Wesley Longman Limited, England, pp. 269-353.

¹³ Andrade, M.C. and Macias, A. (1988), "*Galvanized reinforcements in concrete*", Wilson, A., Nicholson, J. and Prosser, H. (Eds.), *Surface Coatings 2*, Elsevier, London, pp. 137-182.

¹⁴ Neville A. M., (1997), "*Strength of concrete*" and "*Further aspects of hardened concrete*", Neville A. M. (Ed.), *Properties of concrete*, Fourth Edition, Addison Wesley Longman Limited, England, pp. 269-353.

¹⁵ Johnston, W. and Zia, P., "*Bond characteristics of epoxy coated reinforcing bars*", Report No. FHWA-NC-82-002, Federal Highway Administration, Washington, D. C., 1982, pp.82

¹⁶ L. Maldonado, O. Quiroz-Zavala and Luis Diaz-Ballote, "Bond between galvanized steel and concrete prepared with limestone aggregates" *Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados, Unidad Merida, Merida, Mexico.*, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 57/6 (2010) 305-313
q Emerald Group Publishing Limited [ISSN 0003-5599]

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

5.1 Corrosión del Recubrimiento de Zinc (Galvanizado)

La caracterización metalográfica y por gravimetría del recubrimiento resultó en un espesor promedio total de $117 \pm 3 \mu\text{m}$, antes de su exposición al concreto fresco y este se encontraba distribuido en forma homogénea sobre la superficie del acero de refuerzo con la microestructura típica reportada en la bibliografía^{1,2} para recubrimientos galvanizados producidos por inmersión en caliente (hot-dip). Es decir, estaba constituido por 4 capas de diferentes fases conteniendo zinc y hierro. La capa en la superficie constaba de zinc casi puro denominada eta, con un espesor promedio $\eta = 10 \pm 2 \mu\text{m}$, seguida por la capa zeta con espesor promedio de $\zeta = 75 \pm 5 \mu\text{m}$, la capa delta tenía un espesor promedio de $\delta = 20 \pm 3 \mu\text{m}$, finalmente la capa gama con un espesor promedio de $\Gamma = 3 \pm 1 \mu\text{m}$, siendo la más cercana a la matriz del acero y la de mayor contenido en hierro. La composición química de las capas no fue estudiada en este trabajo pero existen reportes de la misma. Bird³ y Mackowiack et al.⁴ midieron la cantidad de hierro en cada una de las distintas capas del recubrimiento y determinaron las estructuras cristalinas de las fases, reportando que la capa eta (η) está constituida por zinc casi puro, con un contenido máximo de hierro de 0.003%, y estructura cristalina hexagonal compacta (HCP), mientras que la capa intermedia delta (δ), cuya fórmula química es, ZnFe_{10} , contiene entre un 7% y un 11.5% de hierro, conservando la misma estructura.

Yeomans⁵ muestra que cuando el recubrimiento galvanizado entra en contacto con el concreto fresco y alcanza un estado pasivo, alrededor de $10 \mu\text{m}$ de zinc han sido disueltos de la capa exterior eta (η) del recubrimiento debido a un alto valor de pH. El recubrimiento se mantiene en estado pasivo por largos periodos de tiempo mientras las condiciones del concreto no cambien significativamente. Sin embargo, si el zinc es despasivado, generalmente debido a la acumulación de altas concentraciones de contaminantes (Cl^-) en las cercanías del refuerzo dentro del concreto, la corrosión activa del zinc comienza y consecuentemente la disolución de las capas adyacentes del mismo. Una vez que el recubrimiento ha sido consumido totalmente en regiones pequeñas de la superficie dejando desnudo el acero, el zinc continua brindando protección de sacrificio incluso sobre distancias de algunos milímetros (mm)⁶.

Hoke et al.⁷, identifican distintos productos de corrosión producidos por el zinc y el efecto de estos en la integridad del concreto, sin embargo estos son primordialmente óxidos e hidróxidos de zinc. Una característica única de estos es que son minerales muy frágiles y fácilmente convertidos en polvo, además de ser menos voluminosos que los productos de corrosión del hierro, que pueden alcanzar factores de expansión entre 2-8 veces generando esfuerzos suficientes (3-4 Mpa) para rebasar la capacidad del concreto, provocando delaminación por tensión⁸.

Durante el colado y el fraguado del concreto el valor del pH de la solución de poro varía con el tiempo afectando el proceso de corrosión del zinc. Así, el zinc en el acero de refuerzo es consumido en cierta cantidad debido a la formación de óxidos de zinc e hidróxidos en la interfaz refuerzo/concreto. El potencial de corrosión E_c , fue medido inmediatamente después del colado, y seguidamente durante el fraguado y curado.

Aunque el galvanizado por inmersión en caliente sea un proceso en el que se forman varias fases de hierro zinc, durante el colado, el concreto fresco entra en contacto con la capa exterior pura de zinc. La capa eta (η) de zinc puro es la que se mantiene en contacto con el concreto

recién colado y durante el fraguado, el cual puede alcanzar valores de pH mayores de 13, provocando disolución. Estos valores ocasionan que el potencial de corrosión se incrementa hasta los -1.4 V (vs ECS). Este potencial ya había sido reportado previamente^{10,11} aunque solamente Andrade¹⁰ discute su origen. En soluciones de poro simuladas, con diferentes pH, Andrade atribuye un valor de -1.4 V vs ECS a la disolución de óxidos e hidróxidos de zinc para formar iones zincatos, ZnO_2 o bizincatos, $HZnO_2$. En este trabajo, encontramos el mínimo potencial, es decir -1.4 V vs ECS durante las primeras 4-6 horas. Ver Figura 4.3, pag., 40. Se atribuye este valor de pH a lo descrito por Andrade.

La influencia tan fuerte del pH de la solución de poro se puede notar en que el potencial se incrementa hacia un valor positivo después de las 6 horas. Debido a que el concreto prácticamente ha fraguado y por lo tanto el pH de la solución de poro ha disminuido. Estableciendo un valor de -600 mV vs ECS. De la misma manera, se ve que cuando se sumergen las probetas en solución de agua de cal con un pH de 12.5, el potencial disminuye hasta alrededor de -800 mV vs ECS en promedio. Permaneciendo ahí durante todo el tiempo de curado. Al retirar las muestras de la solución de curado, el potencial de corrosión se incrementa en la dirección positiva tendiendo a establecerse en -200 mV vs ECS.

5.2 Efecto sobre las Propiedades Mecánicas

La calidad del concreto preparado para los experimentos fue evaluada mediante la resistencia a la compresión. Concreto con relaciones agua cemento de $w/c = 0.4$ y 0.5 fueron diseñados con resistencia mínima de 400 kg/cm^2 (40 MPa), al alcanzar los 28 días de curado en solución de hidróxido de calcio al 3% según la norma ASTM C31¹². Todos los concretos preparados superaron los 40 MPa mínimos establecidos.

Como se puede ver de la Tabla 4.2., la resistencia del concreto es inversamente proporcional a la relación agua cemento (w/c) y está influenciada directamente por el tiempo de curado. Ambos factores determinan el tipo de poros y la estructura capilar¹³. En este trabajo se corroboró, el hecho muy conocido de que concretos con menor relación agua-cemento y mayor tiempo de curado, tendrán mejor resistencia mecánica, lo cual a su vez está relacionado con una disminución de la red capilar y del tamaño de los micro poros que constituyen la estructura del concreto, por ej., el valor promedio de la resistencia a la compresión para las probetas de relación $w/c=0.4$ fue de 46 MPa, mientras que para las de relación $w/c=0.5$ fue de 41 MPa. El proceso de curado incrementa la resistencia mecánica de 40 a 50 MPa y de 37 a 44 MPa, respectivamente. Para la relación w/c de 0.4 y un curado de 28 días la resistencia mecánica a la compresión aumenta en un 24 % en comparación sin curado, mientras que para la relación agua cemento de 0.5 mejoro su resistencia mecánica un 20 %. Se puede ver así que la influencia del curado es mayor para la relación $w/c = 0.4$. Además, la relación de $w/c = 0.4$ en comparación con $w/c = 0.5$ es superior entre un 9% y un 12 %, por ejemplo, para 28 días (C28), la resistencia del concreto de $w/c=0.4$ fue de $f'c = 49.696 \text{ MPa}$, mientras que la de $w/c=0.5$ fue de, $f'c = 44.027 \text{ MPa}$, ($0.4 > 0.5$, 12.87%).

El tiempo de permeabilidad del aire (t_a) refleja la velocidad con la que el aire atmosférico ingresa a la red de poros y/o solución de poro del concreto. Menor número de poros capilares representan mayor tiempo de permeabilidad t_a , tal como se observó en concreto con relación $w/c = 0.4$, comparado con 0.5. Además, periodos prolongados de curado incrementaron ese tiempo (t_a), tal como se muestra en la Figura 4.5. Como consecuencia de la buena hidratación del concreto durante el curado, se ha podido observar también que la permeabilidad del concreto

sin refuerzo, disminuye hasta en un 150 % para la mezcla con relación $w/c = 0.4$ con un curado de 28 días, mientras que para $w/c = 0.5$ disminuye 476%. Esto se traduce que la permeabilidad al aire disminuye en un factor entre 2 y 6 veces para la relación $w/c = 0.4$ y 0.5 , respectivamente. Para concretos con acero de refuerzo galvanizado y relación $w/c=0.4$ se encontró un incremento en el t_a de 75 a 288 s, mientras que su contraparte con acero negro fue de 72-202 s. Mayor t_a puede indicar que los poros en la interfaz refuerzo/concreto son llenados con productos de hidratación del zinc¹⁴. Belaid *et al.*(2001)¹⁵ reportó que después de 19 h de colado del concreto, se modifica la distribución del tamaño de poro y existe un incremento en la porosidad en la zona de transición inter-facial (ITZ) entre la pasta de cemento y el acero galvanizado, en comparación con la ITZ del acero negro. Sin embargo, también reporta que estas características cambian con el tiempo. Ellos atribuyen el cambio a la formación de hidroxizincato de calcio que favorece el proceso de hidratación en la ITZ llenando los poros con éste y con otros productos de hidratación del cemento.

Los resultados en este trabajo muestran claramente como ambos, la resistencia mecánica y el tiempo de permeabilidad al aire se incrementan para concretos con acero galvanizado y periodos prolongados de curado, probablemente debido a la formación de productos de corrosión del zinc descritos por Yeomans¹⁴ y Belaid *et al.*¹⁵.

Sin embargo, la formación de estos productos de corrosión en la ITZ podrían disminuir la adherencia debido a la formación de fases frágiles según Andrade¹⁶. Los datos del esfuerzo de adherencia en esta investigación mostraron que el esfuerzo de adherencia promedio para el acero negro (5.8 ± 0.5 MPa) es ligeramente mayor que el del galvanizado (5.4 ± 0.5 MPa) para concreto con relación $w/c = 0.4$ (Tabla 4.3). Esto contrasta con los resultados en probetas con acero de refuerzo galvanizado y relación agua cemento de $w/c = 0.5$, los cuales presentaron esfuerzos de adherencia ligeramente mayores (5.5 ± 0.6 MPa), que sus correspondientes negros ($5 \pm .08$ MPa). Se observó también una tendencia de un decremento en el esfuerzo de adherencia al aumentar el curado, principalmente en la relación agua cemento $w/c=0.4$, presentando el mínimo a los 7 días. Esto está en desacuerdo con los resultados presentados por Daut¹⁷, que encontró que después de 28 días el acero negro y el galvanizado tienen un desempeño similar.

Sin embargo Matschei *et al.*¹⁸ argumentan que las reacciones que involucran el llenado de los poros capilares dependen no solamente de los óxidos e hidróxidos de zinc contenidos en los productos de corrosión, sino que también del contenido de calcita de los agregados del concreto, y que estas reacciones pueden tomar algunos días o mucho más tiempo, dependiendo del tamaño de los agregados. Macias y C. Andrade¹⁶, reportan que los productos de corrosión del zinc en soluciones de poro simuladas son óxidos e hidroxidos menos voluminosos que los del hierro, y así, estos pueden penetrar la matriz de la red capilar acomodándose en las micro grietas y poros vacíos dentro del concreto. En concretos con relación agua cemento $w/c=0.4$, y para periodos de curado largos, es posible que los productos de corrosión producidos sean tan abundantes que excedan el volumen que la red capilar y las micro-grietas pueden acomodar, acumulándose en la interfaz y consecuentemente reduciendo el esfuerzo de adherencia, Tabla 4.3. Sin embargo, para concreto con relación agua cemento de $w/c = 0.5$, mas cavidades, micro grietas y poros capilares están disponibles para acomodar los productos de corrosión resultando en un incremento en el esfuerzo de adherencia.

Existen estudios en los que se reporta que existe un retraso en el desarrollo de la adherencia en cementos en los que polvo de zinc ha sido añadido¹⁹. C. Andrade y Holst²⁰ reportan también que existe un retardo en el fraguado y una disminución de la resistencia mecánica del concreto cuando óxidos de zinc y iones zincatos se forman en la superficie del acero de refuerzo galvanizado. Arliguie *et al.* reportan que este retraso se debe a un efecto retardante del zinc en la

hidratación del cemento, particularmente del componente C_3S . Esto fue corroborado recientemente por Belaid *et al.*¹⁵ (2001) y Matschei *et al.*¹⁸ en 2007.

No se conocen estudios referentes a la estructura de la red de poros en la zona interfacial (ITZ) acero/galvanizado usando concretos preparados con casi pura calcita. Sin embargo, Belaid *et al.*¹⁸, estudiaron la porosidad en la zona interfacial en morteros con acero de refuerzo negro y galvanizado. En ese trabajo se observa que el recubrimiento galvanizado afecta la estructura de la red de poros de la pasta de cemento (mortero) y reduce el tamaño de los poros capilares, pero que este efecto desaparece después de 28 días de preparación, debido a la cristalización del hidroxizincato de calcio que favorece la hidratación del cemento. También reportaron que existe una zona de afectación de ≈ 1 mm representada en sus condiciones experimentales y materiales, pero que este espesor puede cambiar de acuerdo con el arreglo experimental y a las reacciones químicas presentes. Además establecen que la red de poros capilares pueden estar interconectados entre si, y entre los agregados, provocando un incremento en la zona capilar total como consecuencia de la variación de la matriz del concreto. Es muy difícil establecer el espesor de una zona de afectación en concreto, particularmente en casos donde agregados muy porosos han sido usados, debido a que los productos de corrosión pueden migrar no solamente a través de la pasta de cemento, si no que mediante los huecos, grietas y capilares presentes en los agregados, tal como se observa en la Figura 5.1.

La permeabilidad al aire (t_a) en este trabajo fue medida entre los 3-5 mm lejos del refuerzo, y no se encontró evidencia que la red de poros capilares fuera modificada. A pesar de que los tiempos de recuperación de aire (t_a) para el acero galvanizado fueron mayores con respecto de los negros, existen otros factores como el curado y la naturaleza de la mezcla de concreto que podrían predominar en el proceso. En el trabajo presentado ahora, usando prácticamente pura calcita, $\approx 94-97\%$ en los agregados²¹, se observó una ligera reducción en la adherencia en el acero de refuerzo galvanizado, cuando menos para la mezcla de $w/c=0.4$, principalmente en las muestras con curados de 21 y de 28 días. Careciendo de la posibilidad de utilizar agregados de distinta naturaleza en el Caribe Mexicano, el uso de calcita es necesario.

Esta es la razón por la que estudios subsecuentes deben ser llevados, de manera que se clarifiquen los mecanismos de retardo provocados por los productos de corrosión del zinc y la influencia de las características químicas de los agregados pétreos, su tamaño y sus proporciones en la red de poros capilares en la interfaz acero galvanizado/concreto.



Figura 5.1 a) Concreto con relación agua cemento $w/c = 0.4$ curado 7 días (C7),
b) Concreto con relación $w/c = 0.5$ curado 21 días (C21)

5.3 Conclusiones

- Durante el fraguado y el curado lecturas del potencial de corrosión de -950 mV vs ECS y -1.4 V vs ECS, indican que productos de corrosión se forman y parecen afectar la zona interfacial entre el concreto y el refuerzo galvanizado, especialmente en tiempos prolongados de curado.
- El esfuerzo de adherencia del acero de refuerzo galvanizado con una relación $w/c = 0.4$ fue entre 10 y 5% menor que para el acero negro.
- El esfuerzo de adherencia del acero de refuerzo galvanizado con una relación $w/c = 0.5$ fue entre 12 y 20% superior que para el acero negro. No existe pérdida de adherencia por el uso del acero de refuerzo galvanizado para esta mezcla de concreto.
- El esfuerzo total de adherencia promedio del acero galvanizado en concreto con una relación $w/c = 0.4$ (5.4 ± 0.5 MPa) y con relación $w/c = 0.5$ (5.5 ± 0.6 MPa) fueron muy similares. Estos solo variaron alrededor del 2%.
- La permeabilidad del concreto en la zona interfacial con el acero de refuerzo galvanizado disminuye directamente con el tiempo de curado y con menor relación agua cemento (w/c), mostrando menor permeabilidad al aire para una relación w/c menor y periodos prolongados de curado.

¹ Bird C. E., Corrosion Behavior of Galvanized Sheet in Relation to Variation in Coating Thickness, *Materials Performance* 16(4), 14-16, 1977.

² Mackowiack J., Short N. R., Metallurgy of Galvanized Coatings, *Int. Met. Rev. No. 1*, 1979 Review No. 237.

³ Bird C. E., Corrosion Behavior of Galvanized Sheet in Relation to Variation in Coating Thickness, *Materials Performance* 16(4), 14-16, 1977.

⁴ Mackowiack J., Short N. R., Metallurgy of Galvanized Coatings, *Int. Met. Rev. No. 1*, 1979 Review No. 237.

⁵ Yeomans, S.R. (2004) Galvanized Steel Reinforcement in Concrete, Prepared from International Zinc Research Organization, Inc. Elsevier, Chapter 1, pp 9-11.

⁶ Yeomans, S.R. (1994). Performance of black, galvanized, and epoxy-coated reinforcing steel in chloride-contaminated concrete. *Corrosion*, 50, 1, 72-81.

⁸ Yeomans, S.R. (2004) Galvanized Steel Reinforcement in Concrete, Prepared from International Zinc Research Organization, Inc. Elsevier, Chapter 1, pp 2.

⁹ Peguin, P., Rubaud, M., Longuet, P. and Zelwer A. (1972), *Cahiers du Centre Scientifique et Technologique du Bâtiment*, No 130, Cahier 1109. Pfeifer, D.W., Landgren, J. R. and Zoob, A. (1987), "Protective systems for new prestressed and substructure concrete", Report No FHWA-RD-86-193. Federal Highway Administration, Washington, DC, USA

¹⁰ Tesis Fatima Benitez Chan, Caracterización electroquímica del acero de refuerzo galvanizado en solución saturada de Ca(OH)₂, Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería Química, 1997, pp. 46.

¹¹ Macias, A., Andrade C. (1987), *Corrosion of Galvanized Steel Reinforcements in Alkaline Solutions*, *British Corrosion Journal*, Vol. 22 No. 2, pp. 113-8.

¹³ Neville A. M., (1997), "Strength of concrete" and "Further aspects of hardened concrete", Neville A. M. (Ed.), *Properties of concrete*, Fourth Edition, Addison Wesley Longman Limited, England, pp. 269-353.

¹⁴ Yeomans S. R. (1998), "Corrosion of the zinc alloy coating in galvanized reinforced concrete", NACE

Corrosion 1998, Paper 98653, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA.

¹⁵ Belaïd, F., Arliguie G. and François R. (2001), "Porous structure of the ITZ around galvanized and ordinary steel reinforcements", *Cement and Concrete research*, Vol. 31, pp. 1561-1566.

¹⁶ Andrade, M.C. and Macias, A. (1988), "Galvanized reinforcements in concrete", Wilson, A., Nicholson, J. and Prosser, H. (Eds.), *Surface Coatings 2*, Elsevier, London, pp. 137-182.

¹⁷ Daunt, J. P. (1998), "An investigation into the bond strength of undeformed galvanized and black steel reinforcement in concrete as a function of curing time". Research thesis, Australian Defense Force Academy, School of Civil Engineering, University College, University of New South Wales, Canberra, Australia.

¹⁸ Matschei, T., Lothenbach, B. and Glasser, F.P. (2007), "The role calcium carbonate in cement hydration", *Cement and Concrete Research* Vol. 37, pp. 551-558.

¹⁹ Hofsoy, A. and Gukild, I. (1969), "Bond studies on hot dip galvanized reinforcement in concrete. *ACI Journal*, Vol. 66, pp. 174-184.

²⁰ Andrade, M. C. and Holst J.D. (1995), "Coating protection for reinforcement. *Comite Euro-International du Beton*, State of the Art Report, London: Thomas telford publication, pp. 51.

²¹ Maldonado, L., Diaz L., Cabrera-Sansores A., Pacheco-Avila J.P. and Halsey D. (1998) "Natural and accelerated dissolution of limestone used in monuments under tropical atmospheres", NACE *CORROSION* 98, paper 98350, Houston, TX, USA.