

*Effect of chloride ion  
diffusion in the behavior  
of reinforced concrete  
structures with galvanized  
steel. Preliminary results*

# Efecto de la difusión de ión cloruro en el comportamiento de acero galvanizado en estructuras de hormigón armado. Resultados preliminares



## **Autores**

- VERA, R.** Pontificia Universidad Católica de Valparaíso  
rvera@ucv.cl  
Valparaíso, Chile
- ROMÁN, J.** Pontificia Universidad Católica de Valparaíso  
Valparaíso, Chile
- PUENTES, M.** Pontificia Universidad Católica de Valparaíso  
Valparaíso, Chile
- BAGNARA, M.** Pontificia Universidad Católica de Valparaíso  
mbagnara@ucv.cl  
Valparaíso, Chile
- CARVAJAL, A. M<sup>a</sup>.** Pontificia Universidad Católica de Chile  
acarvajg@uc.cl  
Santiago, Chile
- ROJAS, P.** Pontificia Universidad Católica de Valparaíso  
paula.rojas.s@ucv.cl  
Quilpué, Chile

**Fecha de recepción** 05/01/2013

**Fecha de aceptación** 04/03/2013

## Resumen

El comportamiento del acero galvanizado dentro de hormigones de distinto tipo de cemento es de gran importancia para los nuevos megaproyectos de construcción, que tienen exigencias de durabilidad en ambientes altamente agresivos como el agua de mar, tanto en estructuras portuarias como en proyectos mineros que utilizan agua de mar en sus procesos. Para emular condiciones de este tipo de proyecto, se utilizó una razón agua/cemento de 0,45. Se realizaron mediciones de las propiedades mecánicas y físicas de los hormigones en base a cementos Portland puro y cemento Portland puzolánico como: resistencia a compresión, absorción capilar, porosidad total y se calculó coeficiente de absorción capilar, resistencia a la penetración de agua, absorción capilar y porosidad efectiva. A las probetas confeccionadas con acero corriente y acero galvanizado se les sometió a ciclos de semi-inmersión se-

cado en solución de cloruro de sodio 2,56 M, y se realizaron periódicamente medidas de potencial de corrosión, resistencia a la polarización, corriente de corrosión, análisis de cloruros y de pH. Los resultados han permitido concluir que independiente del tipo de cemento utilizado en los hormigones investigados, el acero galvanizado muestra pasividad hasta los 19 ciclos de semi-inmersión/secado, y el acero corriente se encuentra activo desde el ciclo 16. Posteriormente al ciclo 19 la barra de galvanizado que se encuentra en el interior del hormigón confeccionado con cemento Portland puzolánico comienza a mostrar actividad frente a la corrosión en ambiente salino. Sin embargo, las condiciones de alta salinidad lograda al interior de las probetas no son suficientes aún para que el acero galvanizado se active dentro del hormigón con cemento Portland corriente.

**Palabras clave:** Corrosión, cloruro, acero galvanizado, hormigón.

## Abstract

*Galvanized steel behavior in concretes of different types of cement is very important for new mega construction projects with requirements of durability in highly aggressive environments such as sea water, in harbor structures as in mining projects that use sea water in their processes. To emulate conditions of this type of project, it was used W/C ratio 0.45. Measurements of mechanical and physical properties of concretes based on Pure Portland cement and Pozzolanic Portland cement were made: compressive strength, capillary absorption, total porosity and capillary absorption coefficient, resistance to water penetration, capillary absorption and effective porosity were calculated. The specimens made with ordinary steel*

*and galvanized steel were subjected to drying semi-immersion cycles in 2.56 M sodium chloride solution, and measurements of corrosion potential, polarization resistance, corrosion current, analysis of chlorides and pH were made periodically. The results justify the conclusion that regardless of type of cement used in concretes investigated, galvanized steel shows passivity to 19 drying semi-immersion, and ordinary steel is active from cycle 16. After the cycle 19 galvanized steel 19 in concrete made with pozzolanic Portland cement begins to show activity in a saline environment. However, the high salt conditions are not yet enough to activate the galvanized steel in concrete with ordinary Portland cement.*

**Keywords:** Corrosion, chloride, galvanized and ordinary steel, concretes with different cement.

## 1. Introducción

Estudios relacionados con durabilidad del hormigón armado han demostrado que para prevenir la corrosión de la armadura, una medida de seguridad importante es proteger las barras de acero mediante galvanización en caliente. Los revestimientos galvanizados obtenidos por inmersión en baño de zinc fundido constituyen una barrera impermeable de zinc metálico y de aleaciones de zinc que aíslan la superficie del acero del hormigón que lo rodean. La protección obtenida por el recubrimiento de zinc se debe a un efecto barrera y galvánico, proporcionando un doble efecto protector a la armadura de acero (Zapponi, 2005; Colombari, 2008; Oh, 1998; Lin, 2008).

Estudios realizados acerca de barras de acero galvanizadas informan que estas ofrecen muchas ventajas con respecto a las barras convencionales de acero sin protección. Entre ellas, se encuentra el hecho de que el umbral de concentración de iones cloruro necesario para generar el proceso de corrosión es mayor en el caso del acero galvanizado en caliente que para el acero corriente. Debido a esto, el inicio de la corrosión provocada por la llegada de iones cloruro hasta la superficie de las armaduras galvanizadas se retrasa considerablemente (Sistonen, 2008).

La velocidad de corrosión del zinc en el hormigón es menor que la del acero, ya que los productos de corrosión formados en esas condiciones son protectores (Yadav, 2007; Vera 2009; Vera, 2012) y además, estos no provocan tensiones internas tan perjudiciales como las que produce el acero cuando se corroe dentro del hormigón. Por otra parte, los revestimientos de zinc proporcionan una protección de sacrificio al acero, lo que significa que si se produce algún desperfecto en el recubrimiento que deje al descubierto el acero base, la corrosión se concentrará preferente en la capa de zinc circundante, proporcionando así una protección electroquímica al acero expuesto. La mayor resistencia a la corrosión de las barras de acero galvanizadas permite una mayor tolerancia en cuanto a variabilidad del hormigón y emplazamiento de las armaduras (Kartsonakis, 2012; Li, 2001).

Cuando el hormigón alcanza ciertos niveles críticos de elementos corrosivos en su estructura, el acero corriente se despasiva dando lugar al proceso de corrosión generando productos de corrosión que son de 2 a 10 veces más voluminosos que el acero original, lo que genera tensiones que cuando sobrepasan la resistencia a la tracción del hormigón circundante provocan su agrietamiento y fragmentación. Una vez que se ha producido el agrietamiento, la capacidad estructural del elemento se ve amenazada y puede ser necesario

llevar a cabo costosas reparaciones para prolongar su vida útil (Carvajal, 2012; Carvajal, 2005).

El acero al ser galvanizado no modifica su estructura principal dado que la capa superficial de zinc corresponde a un recubrimiento menor (espesor óptimo de 86 micrómetros), por lo tanto el principal valor agregado que le da el galvanizado a las barras de acero tiene relación con su protección frente a agentes agresivos y este al ser superficial, tiene estricta relación con el contacto y adherencia al hormigón. Sin embargo, los productos que provienen de la corrosión del zinc son más pulverulentos y menos voluminosos que los provenientes del hierro, logrando migrar y distribuirse por la superficie de la matriz de hormigón e incluso difundir en ella, afectando en menor grado la adherencia de la barra al hormigón (Autengruber, 2012; Muster, 2004).

Además, la difusión de los productos de corrosión de zinc, permite llenar los poros de la interfase entre el hormigón y el resto de la estructura lo que disminuye la permeabilidad de esa zona, aumentando la protección frente a agentes agresivos y su transporte hacia la interfase que da acceso al revestimiento del zinc, tal como fue demostrado por los autores al investigar acerca del comportamiento de acero galvanizado frente a procesos de carbonatación del hormigón. Los resultados mostraron que en el período de prueba el galvanizado aún en estado activo alcanza menores velocidades de corrosión que el acero, lo cual permite proponer que es una opción para prolongar la vida útil de las estructuras de hormigón armado en ambientes carbonatados (Vera, 2012).

Investigaciones realizadas recientemente por Liu y otros (2012) proporcionan una idea sobre la mejor resistencia a la corrosión del acero galvanizado en ambiente marino. Los resultados obtenidos por pérdida de masa, curvas de polarización lineal y polarización cíclica demostraron que el acero galvanizado está pasivado bajo condiciones de solución alcalina y que la capa de óxido absorbido sobre la superficie del acero galvanizado, podría inhibir la corrosión del sustrato y por otra parte, Sistonen, 2008 sostiene que la velocidad de corrosión del acero galvanizado disminuye dependiendo del tipo de cemento utilizado, y que no depende de la calidad del hormigón. Sin embargo, el tipo de hormigón tiene un efecto sobre la tasa de corrosión y las condiciones de humedad (Vera, 2009).

Debido a los antecedentes anteriores, es importante definir el comportamiento del acero galvanizado frente a hormigones confeccionados con cementos puzolánicos de distinta procedencia, cuyo comportamiento pareciera mostrar diferencias de durabilidad respecto

de la penetración de iones cloruro. Los resultados que se obtengan de la presente investigación ayudarán en la toma de decisiones de los nuevos proyectos de construcción.

## 2. Procedimiento experimental

### Diseño de probetas

Se confeccionaron probetas cúbicas de hormigón armado de 15 cm de arista, con dos tipos de cemento; Portland puzolánico y Portland corriente cuya composición estadística entregada por los fabricantes se indica en la Tabla 1. La relación utilizada de agua/cemento (a/c) es de 0,45, según la dosificación mostrada en la Tabla 2. La elección de esta baja razón a/c se basa en la intención de acercarse al experimento a la situación real de hormigones de alta exigencia, según la norma NCh 170 Of 85.

Cada probeta de hormigón armado utilizada en este estudio, contiene un total de 2 aceros al carbono y 2 aceros galvanizados ubicados a 3,5 cm del perímetro, las barras tienen un diámetro de 3/8" y 16 cm de largo. La justificación de colocar barras de acero al carbono está dada por la diferencia en la actividad de ambos aceros, ya que se espera que el acero corriente se active con un menor contenido de cloruros alrededor

de las barras y así se podrá establecer la comparación con acero galvanizado.

Las probetas de hormigón armado fueron sometidas al proceso de curado en cámara húmeda a 25 °C y 90% de humedad relativa durante 28 días. Asimismo, se confeccionaron probetas cúbicas de hormigón sin armadura para poder caracterizar la mezcla del hormigón. El agregado es del tipo silíceo.

### Caracterización de los cementos

Se utilizaron dos tipos de cemento por las diferencias que ambos presentan en su composición, especialmente de los compuestos  $C_3A$ ,  $Na_2O$  y  $K_2O$ . Estas variaciones en contenido se relacionan con el comportamiento del acero galvanizado frente al proceso de corrosión en las estructuras de hormigón, ya que el  $C_3A$  ayuda a retener iones cloruro y por lo tanto hace disminuir el contenido de cloruros libres, y por otro lado, los óxidos de sodio y de potasio entregan un pH más básico al hormigón, permitiendo una mayor estabilidad de los productos de corrosión de las barras de acero galvanizado. Las otras diferencias no tienen mayor relevancia para el comportamiento frente a los iones cloruro del acero galvanizado en el hormigón.

A ambos cementos se les realizó análisis de pH, empleando un pH-metro de membrana de vidrio, Hanna

Tabla 1. Composición del cemento (%)

Cemento	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Portland puzolánico	21,5	4,6	3,3	62,0	2,7	0,2	0,4	2,2	0,08	0,09
Portland corriente	21,3	4,9	3,4	65,4	0,1	0,85	0,5	2,5	---	---

Cemento	TiO <sub>2</sub>	P.I	CaO libre	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A	Sup. Esp. m <sup>2</sup> Kg <sup>-1</sup>	Puzolanas, cont. máx. en total de cemento
Portland puzolánico	0,3	2,8	0,5	45	20,0	12,0	7,0	360	29,7
Portland corriente	---	---	---	55	30,0	9,0	12,0	---	---

Tabla 2. Contenido por m<sup>3</sup> de hormigón

Mezcla	Cemento (kg)	Agua (L)	Grava (kg)	Arena (kg)
a/c : 0.45	425	191	1044	736

Instruments, pH210, Microprocessor pH Meter calibrado entre pH 7 y pH 10 con una pendiente del 92% y se midió también, el contenido de cloruro libre por método de Möhr.

### Caracterización del hormigón

La mezcla de hormigón se caracterizó mediante los ensayos de resistencia a la compresión a 28 y 90 días, según norma ASTM C 39 y resistividad eléctrica sobre probetas sin armadura (norma UNE 83988-1). A la vez se tomaron testigos cilíndricos de algunas probetas sin armadura después del período de curado para la determinación de absorción capilar según el test de Fagerlund, absorción y porosidad total (norma ASTM C642-90). Además, con la información de la absorción capilar se obtiene el coeficiente de absorción capilar (k), resistencia a la penetración de agua (m), absorción capilar (s) y porosidad efectiva (e).

La morfología superficial de los hormigones fue observada por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio CARL ZEIS modelo EVO /MA/ 10 asociado a un analizador EDAX para caracterización elemental.

### Ensayo de exposición acelerada a iones cloruro

Los ensayos de exposición acelerada a iones cloruro fueron realizados con una solución de NaCl al 3,5% p/p, con ciclos que comprenden 4 días de semiinmersión y 3 días de secado a 60°C, con un total de 19 ciclos. Posteriormente se realizaron 5 ciclos similares pero en solución de NaCl 2,56 M, con el fin de acelerar los resultados de penetración de iones cloruro a las probetas en estudio que poseen una baja razón a/c y por lo tanto una alta impermeabilidad.

Cumplidos ciclos de ensayo preliminares, se caracterizaron las zonas de hormigón cercanas al acero galvanizado a través del análisis del contenido de cloruro y pH de estas. Para ello se tomaron muestras de polvo de hormigón cada 1 cm, en forma unidireccional, desde la zona más externa hasta el lugar de la armadura según norma ASTM 1218/C1218M-99. Las muestras fueron tratadas con agua desionizada durante 24 horas con agitación y el pH se midió con el peachímetro mencionado anteriormente. En la misma solución se cuantificaron los cloruros libres, las soluciones se filtraron con papel filtro Whatman Cat No 1005-110, y se valoraron según el método de Möhr, empleando como indicador  $K_2CrO_4$  (cromato de potasio) y como valorante  $AgNO_3$  (nitrato de plata) 0,05M estandarizado con NaCl pro análisis, el pH se ajusta entre 6 y 8 para mayor efectividad del indicador.

### Medidas electroquímicas

En cada retiro parcial de las muestras de hormigón armado desde la cubeta que contiene solución de cloruro de sodio, se evaluó el estado de la armadura embebida en el hormigón mediante la medida del potencial de corrosión y la corriente de corrosión. Para ello se utilizó un potencióstato G-Sec V2.0, formando una celda electroquímica con un electrodo de referencia de  $Cu/CuSO_4$  (CSE +316mV v/s ENH) y un contraelectrodo de cobre, y como electrodo de trabajo el acero de refuerzo.

Las medidas de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) se realizaron a circuito abierto durante 30 minutos hasta alcanzar un potencial estable, posteriormente se midió la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) haciendo un barrido de potencial de  $\pm 10$  mV con respecto al potencial de corrosión presentado por las armaduras. Con este valor se calcula de forma indirecta la corriente de corrosión y con ello la velocidad de corrosión de la armadura. Los resultados obtenidos se comparan con los datos medidos en una barra de acero galvanizado en una probeta sin exponer al ambiente marino (referencia) y también, con los valores obtenidos en barras de acero al carbono en iguales condiciones de exposición.

La morfología de los productos de corrosión y el tipo de ataque sufrido por el galvanizado fueron observados por microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un equipo CARL ZEIS modelo EVO /MA/ 10 asociado a un analizador EDAX para caracterización elemental.

## 3. Resultados y discusión

### Caracterización de los materiales

La condición inicial de los cementos con respecto a pH y % de contenido de cloruro (g Cl-/100 g de cemento), entregaron como resultados para el cemento Portland Corriente 12,04 y 0,0567 y para el cemento Portland Puzolánico 11,80 y 0,0512, respectivamente. Estos valores no difieren mayormente entre los 2 tipos de cementos.

En la Tabla 3 se muestran los datos obtenidos en la caracterización de los hormigones confeccionados con dos cementos de composición diferente. Se puede notar que ambos hormigones difieren en los valores de resistencia según lo esperado ya que el cemento con puzolanas si bien tiene una resistencia inicial inferior a la del cemento Portland corriente, a los 90 días la resistencia de ambos hormigones es similar. La absorción capilar es también menor en el

cemento con adiciones, que representa una ventaja de comportamiento al tener mayor impermeabilidad que el cemento Portland corriente, lo que se aprecia indirectamente a través del coeficiente de absorción capilar, absorción total y porosidad total.

El efecto de las puzolanas como adición del cemento, es rellenar los poros del hormigón y por lo tanto sus capilares son más finos, de ahí que las propiedades vinculadas a este hecho, como la capilaridad y la resistividad, presenten mejor comportamiento que un hormigón con cemento Portland corriente, en que los capilares poseen un mayor tamaño para una misma dosis de cemento. Las variables analizadas y sus resultados son coincidentes con lo anteriormente explicado.

Por otra parte, los datos obtenidos para resistividad y porosidad indican que ambos hormigones son de moderada calidad. Por resistividad son de riesgo moderado para la corrosión de las armaduras (resistividad entre 10 y 200  $K\Omega \cdot cm$ ) y por porosidad, también se indica que, entre 10 y 15% para recubrimientos de 3 cm, servirían para ambientes menos severos.

La observación por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los distintos hormigones (Fig. 1 A-D) mues-

tran que el hormigón con cemento Portland corriente tiene mayor tamaño de poros que el de cemento Portland puzolánico. Además se puede notar que el hormigón con cemento Portland corriente presenta microfisuras producidas por el calor de hidratación mayor, y una mayor evaporación de agua a temprana edad, que si bien permiten una mayor resistencia a compresión inicial, lleva a una mayor porosidad debido a lo anterior.

Con respecto al estado de las barras de acero galvanizado y de acero al carbono, en la Figura 2 A y B se observa un corte transversal de ambos antes de embeberse en el hormigón. El espesor de la capa de Zn (Fig. 2A) es de aproximadamente 80  $\mu m$  y contiene en la parte externa Zn puro y hacia el interior de la barra las distintas fases de Fe-Zn (Vera, 2009). En la Fig. 2B se muestra el acero al carbono en condición inicial.

En la Figura 3 A y B se muestra la apariencia en corte transversal de los aceros después de haber sido retiradas las probetas de hormigón de la cámara de humedad. Para el acero galvanizado (Fig. 3A) se observa una ligera formación de producto de corrosión con una distribución no homogénea de zonas con distintos espesores, a diferencia del acero al carbono,

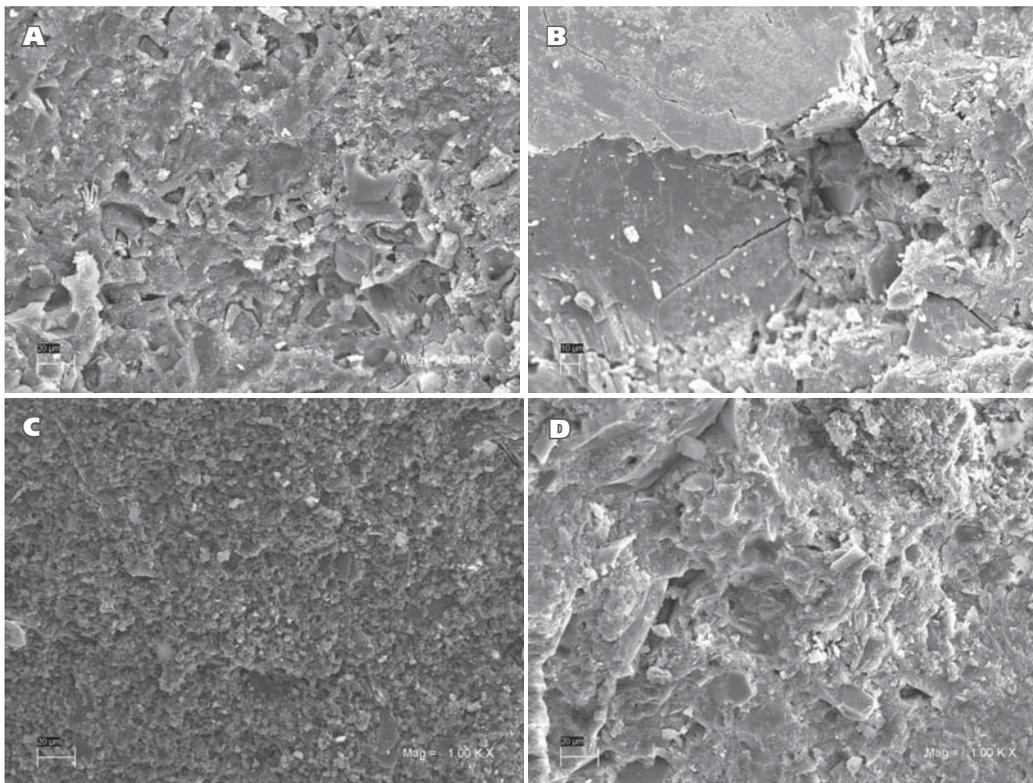
**Tabla 3.** Caracterización del Hormigón

<b>Variables mecánicas y físicas</b>	<b>Hormigón con Cemento Portland corriente</b>	<b>Hormigón con Cemento Portland puzolánico</b>
Resistencia a la compresión a 28 días (MPa)	47,1	35,2
Resistencia a la compresión a 90 días (MPa)	51,2	52,3
Coefficiente de absorción capilar, K ( $kKg m^{-2} s^{-1/2}$ )	$9,92 \times 10^{-3}$	$5,84 \times 10^{-3}$
Resistencia a la penetración del agua, m ( $s m^{-2}$ )	$9,40 \times 10^{-7}$	$1,17 \times 10^{-8}$
Sorción capilar, s ( $m s^{-1/2}$ )	$1,03 \times 10^{-4}$	$9,03 \times 10^{-5}$
Porosidad efectiva, $\epsilon_e$ (%)	$9,62 \times 10^{-2}$	$6,30 \times 10^{-2}$
Absorción total (%)	2.3	1.69
Porosidad total (%)	13.2	10.89
Resistividad ( $K\Omega \cdot cm$ )	48,2	50,6

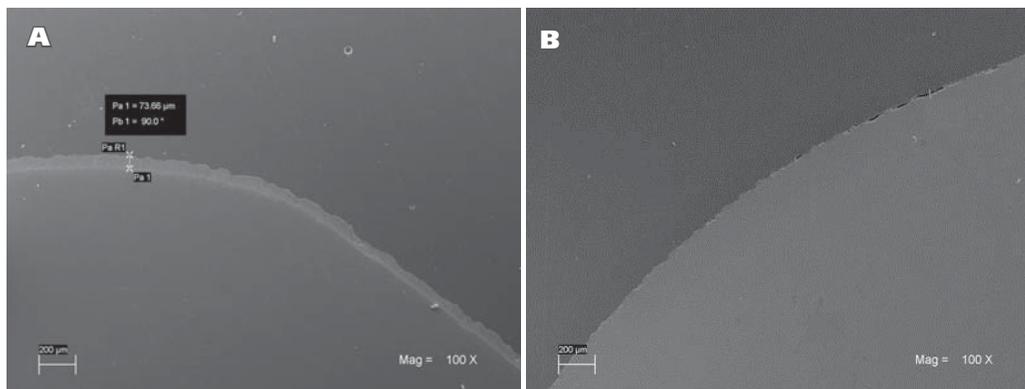
que presenta la formación homogénea de productos de corrosión sobre su superficie (Fig. 3B). En el tiempo la composición, el espesor, adherencia y compactidad

de los productos de corrosión de ambos aceros presentarán variaciones que diferenciarán el comportamiento de ellos frente a la corrosión en ambiente salino.

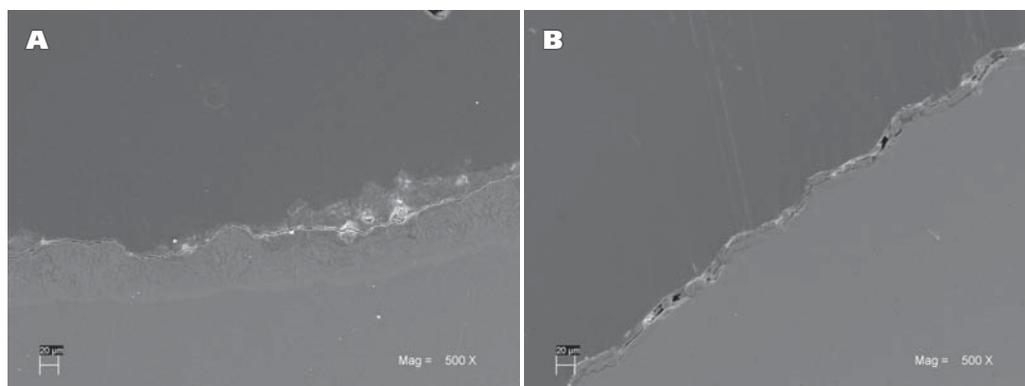
**Figura 1.** Aspecto superficial de los hormigones confeccionados con distintos tipos de cementos. A y B: Portland corriente; C y D: Portland puzolánico (x 1000).



**Figura 2.** Aspecto superficial en corte de las barras de acero en condición inicial. A: galvanizado; B: al carbono (x 100).



**Figura 3.** Aspecto superficial en corte de las barras de acero una vez retiradas las probetas de hormigón de la cámara de humedad. A: galvanizado; B: al carbono (x 500)

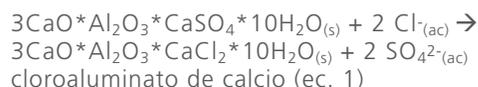


### Exposición a iones cloruro

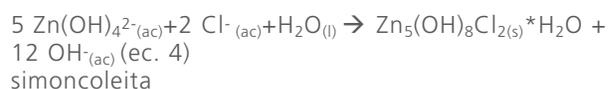
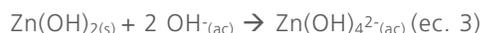
El tipo de cemento y su capacidad de retener o combinar cloruros es uno de los parámetros relevantes en el proceso de corrosión de la barra interna de la estructura de hormigón, como también, las bajas relaciones de agua/cemento son una garantía de una difusión lenta de los cloruros hacia el interior de la estructura.

El contenido de cloruro libre para reaccionar con el acero al carbono o el acero galvanizado depende de varios factores, entre ellos, el contenido de aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) y de ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ) del cemento. La ec. 1 muestra la reacción donde los iones cloruros reemplazan a los iones sulfato que se hayan enlazado al cemento rico en  $C_3A$ . En este estudio el cemento Portland corriente contiene en su composición un mayor contenido de  $C_3A$  por lo que se podría esperar que para el hormigón preparado con este tipo de cemento el efecto del ión cloruro en el proceso de corrosión de la barra fuera menor (lo que se demostrará con los datos de potencial y corriente de corrosión).

La formación de cloroaluminatos de calcio inhibe la difusión de iones cloruro hacia el interior, debido a la formación de esta sal, que deja a los iones cloruros ligados, no libres. Por esta razón cuando se realizan análisis de determinación de cloruros dentro del hormigón, se hace para los iones cloruro libres, ya que los ligados solo pueden liberarse con adición de ácidos en el análisis, debido a la estabilidad que presenta este tipo de sal, llamada sal de Friedel. Por este motivo, un cemento con mayor contenido de aluminato tricálcico, debe tener un mejor comportamiento frente a la difusión de los iones cloruro.



Por otra parte, el galvanizado (Zn) en medio básico y en medio cloruro presenta las reacciones que se muestran a continuación dando lugar a la formación del producto de corrosión de simoncoleita que confiere a la barra adherida al hormigón una protección adicional frente al proceso de corrosión.

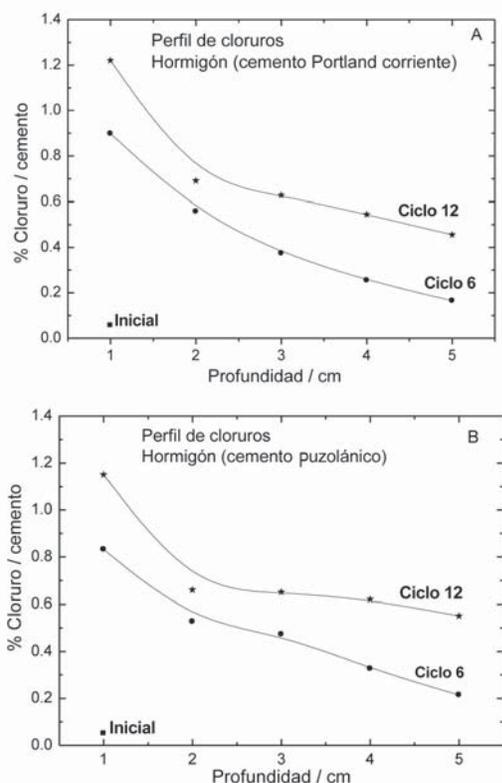


Esta última reacción (ec. 4), además, genera como producto iones hidroxilos que siguen reaccionando de acuerdo a las ecuaciones 2 y 3 promoviendo la formación del producto de corrosión protector y disolviendo Zn en la cantidad necesaria para que ocurran las reacciones. Se debe tener presente que a medida que se va formando el producto de corrosión las reacciones 2 y 3 disminuyen su ocurrencia en el tiempo. Esta condición se mantendrá hasta que el contenido de cloruro en la interfase supere un cierto límite que dé lugar a la corrosión localizada de la barra de galvanizado, información que se conseguirá a largo plazo con los resultados de esta investigación. También, se ha observado una ligera disminución de pH para ambos hormigones con respecto al valor inicial antes de ser expuestos al medio salino (12,04 Portland corriente y 11,80 Portland puzolánico).

En la Figura 4 se muestra el perfil de cloruro para hormigón con cemento Portland corriente (Fig. 4A) y con cemento Portland puzolánico (Fig. 4B). Se observa que la cantidad de cloruro determinada a distintas profundidades en las muestras de hormigones, es ligeramente diferente dependiendo de la velocidad de difusión de los cloruros hacia el interior de la probeta y esta variable depende a su vez, de la porosidad del hormigón y del contenido de  $C_3A$  que contenga el cemento. Los datos obtenidos para cada determinación del contenido de cloruro son concordantes con las variables físicas medidas en los hormigones.

Según referencias (Liu, 2012) el contenido límite de cloruro para iniciar el proceso de corrosión localizada sobre acero galvanizado es superior 3 o 4 veces más sobre 0,4% de cloruro sobre el cual comienza la corrosión sobre acero al carbono. En el siguiente punto se comprobará la condición de actividad de la barra de galvanizado midiendo el potencial y corriente de corrosión.

**Figura 4.** Perfil de cloruros en función de la profundidad para los dos tipos de hormigón. A: con cemento Portland corriente; B: con cemento Portland puzolánico.

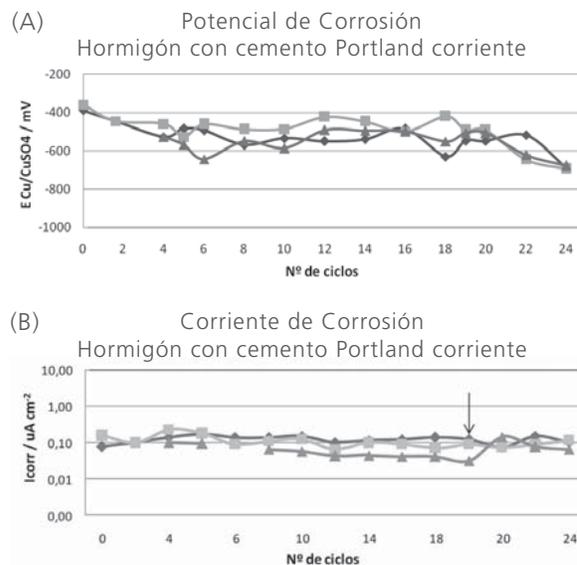


## Potencial y corriente de corrosión

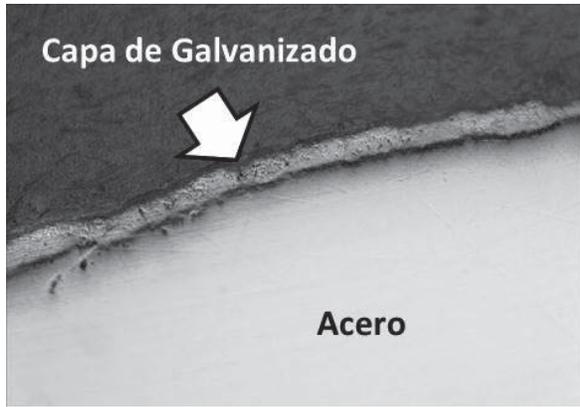
En la Figura 5 se presenta la variación del potencial de corrosión (Fig. 5A) y de la corriente de corrosión (Fig. 5B) en función del número de ciclos en que tres muestras de hormigón con cemento Portland corriente han sido expuestas al medio salino. El potencial de corrosión inicial de alrededor de -400 mV corresponde a una zona de pasividad y mínimo riesgo de corrosión, lo que se corrobora con la corriente de corrosión igual o menor que  $0,1 \mu A cm^{-2}$  que corresponde al límite de donde se considera la ocurrencia del proceso de corrosión. Después de 24 ciclos donde a los 19 ciclos se aumenta la concentración de cloruro de sodio, el potencial ha disminuido en aproximadamente 300 mV tendiendo a un estado más activo la barra de galvanizado. Sin embargo, la corriente aún se mantiene alrededor de  $0,1 \mu A cm^{-2}$  corroborando un estado pasivo, por la formación de producto de corrosión con propiedades protectoras (simoncoleita), tal como se muestra en la figura 6. En esta se observa una capa de mínimo espesor de producto de corrosión distribuida homogéneamente.

Con respecto al acero corriente expuesto en las mismas condiciones después de 24 ciclos alcanza en promedio un potencial de corrosión del orden de -300 mV vs Cu/CuSO<sub>4</sub> y corriente de corrosión de  $0,15 \mu A cm^{-2}$  encontrándose en una zona de menor riesgo de corrosión.

**Figura 5.** Variación del potencial de corrosión (A) y corriente de corrosión de las muestras de hormigón con cemento Portland corriente expuestas al medio salino.



**Figura 6.** Fotografía de la barra de galvanizado después de 24 ciclos de exposición de la muestra de hormigón al medio salino.



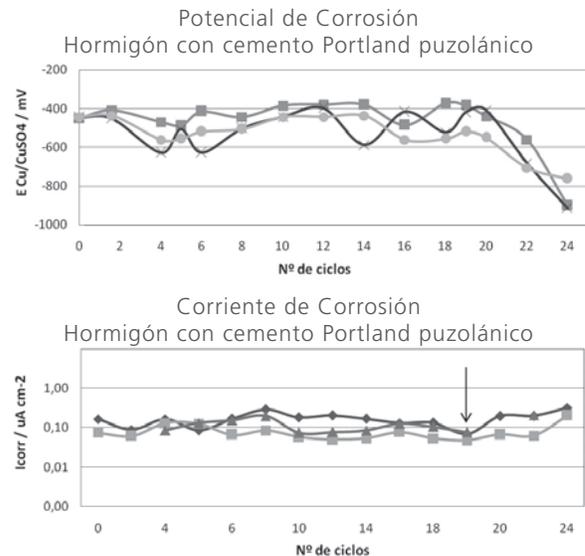
En la Figura 7 se presenta la variación del potencial de corrosión (Fig. 7A) y de la corriente de corrosión (Fig. 7B) en función del número de ciclos en que las muestras de hormigón con cemento Portland puzolánico han sido expuestas al medio salino. El potencial de corrosión inicial coincide (-400 mV) con el obtenido del hormigón con cemento Portland corriente encontrándose en una zona de menor riesgo de corrosión, lo que se corrobora con la corriente de corrosión igual o menor que  $0,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Después de 19 ciclos donde se ha incrementado la concentración de cloruro del medio salino, el potencial ha disminuido en aproximadamente 500 mV tendiendo a un estado más activo de la barra de galvanizado en comparación con los resultados obtenidos con el otro tipo de hormigón. En estas condiciones la corriente de corrosión presenta un incremento hasta alcanzar  $0,3 \mu\text{A cm}^{-2}$  indicando el estado activo de la barra de galvanizado.

Para el acero corriente expuesto en las mismas condiciones después de 24 ciclos se obtiene en promedio un potencial de corrosión del orden de -470 mV vs Cu/CuSO<sub>4</sub> y corriente de corrosión de  $0,23 \mu\text{A cm}^{-2}$  encontrándose en una zona de riesgo moderado de corrosión.

Los resultados preliminares se encuentran dentro de los esperados, dado que el cemento Portland corriente contiene en su composición un mayor contenido de C<sub>3</sub>A por lo que se esperaba que el hormigón preparado con este tipo de cemento captara ión cloruro libre de acuerdo a la ecuación 1 y así disminuir la difusión de este anión hacia el interior del hormigón reduciendo el proceso de corrosión de la barra de galvanizado, tal como se observa en la figura 4B. La variación del contenido de cloruro en función de la profundidad para ambas muestras de

hormigón no presenta una marcada diferencia dado que el hormigón con cemento Portland corriente posee una porosidad y absorción total mayor que para el hormigón con cemento Portland puzolánico.

**Figura 7.** Variación del potencial de corrosión (A) y corriente de corrosión de las muestras de hormigón con cemento Portland puzolánico expuestas al medio salino.



Es importante destacar que la barra de acero galvanizado que se encuentra a 3 cm hacia el interior de la muestra confeccionada con ambos tipos de hormigón, se encuentra en un ambiente de interfase de alrededor de un 0,7% de contenido de cloruro/cemento y aún no se activa (ciclo 12). En cambio, en iguales condiciones la barra de acero al carbono ya ha comenzado su proceso de corrosión. Las referencias bibliográficas indican que sobre 0,4% de cloruro el acero al carbono se activa, por lo que los resultados de esta investigación concuerdan con los resultados de otros autores.

## 4. Conclusiones

El estudio realizado en esta primera etapa ha permitido concluir que, independiente del tipo de cemento utilizado en los hormigones investigados, el acero galvanizado muestra pasividad frente a numerosos ciclos de semiinmersión/secado en ambiente salino, y el acero corriente se encuentra activo cuando el contenido de cloruros es suficiente para lograr la despasivación de la capa protectora de óxido inicial.

El cemento Portland corriente, a pesar de tener una mayor porosidad para una misma razón a/c, frente al cemento Portland puzolánico, presenta retención de iones cloruro por formación de sal de Friedel, lo que es una ventaja comparativa para este hormigón frente a la difusión de cloruros y el posterior proceso de corrosión sufrido por la armadura.

Con un contenido de cloruro/cemento en la interfase hormigón-barras de 0,7% solo se encuentra activo el acero al carbono, manteniendo la pasividad el acero galvanizado.

Los resultados preliminares obtenidos permitirán tomar decisiones acerca del tipo de acero a emplear según el medio ambiente al que serán expuestas las estructuras de hormigón armado.

## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del proyecto a la Dirección de Investigación de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, a la Escuela de Construcción Civil de la Pontificia Universidad Católica de Chile y a la empresa de Galvanizado B. Bosch, Chile.

### Referencias

- Autengruber, R., Luckeneder, G., Hassel, A. W., Corrosion of press-hardened galvanized steel, *Corros. Sci.*, 63, 12-19 (2012).
- Carvajal, A. M.; Acuña, A.; Acuña, F.; Herrera, A.; Vera, R., Estudio sobre un Método de Recuperación de Hormigones Carbonatados: Proceso de Realcalinización, *Revista de la Construcción*, 4, 35-40 (2005).
- Carvajal A. M., Vera R., Corvo F., Castañeda A., Diagnosis and rehabilitation of real reinforced concrete structures in coastal areas, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 47 (1), 70-77 (2012).
- Colomban Ph., Cherifi S., Despert G., Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets, *J. Raman Spectrosc.* 39, 881-886 (2008).
- Lin B.L., Lu J.T., Kong G., Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel, *Corros. Sci.* 50, 962-967 (2008).
- Kartsonakis I.A., Balaskas A.C., Koumoulos E.P., Charitidis C.A., Kordas G.C., Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel, *Corros. Sci.* 57, 30-41(2012).
- Li Y., Formation of nano-crystalline corrosion products on Zn-Al alloy coating exposed to seawater, *Corros. Sci.* 43 1793-1800 (2001).
- Liu S., Sun H., Sun L., Fun H., Effects of pH and Cl-concentration on corrosion behavior of the galvanized steel in simulated rust layer solution, *Corros. Sci.* 65, 520-527 (2012).
- Muster, T., Cole, I., The protective nature of passivation films on zinc: surface charge, *Corros. Sci.*, 46, 2319-2335 (2004).
- Oh S.J., Cook D.C., Townsend H.E., Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, *Hyperfine Int.* 112, 59-66 (1998).
- Sistonen E., Cwirzen A., Puttonen J., Corrosion mechanism of hot-dip galvanized reinforcement bar in cracked concrete, *Corros. Sci.* 50, 3416-3428 (2008).
- Vera R., Villarroel M., Delgado D., Carvajal A. M., De Barbieri F., De Rincón O., DURACON: Effect of the Environment on Reinforced Concrete Durability. Results of Chile after 5 years of exposure, *Revista de la Construcción*, 8(1), 13-23 (2009).
- Vera R., Guerrero F., Delgado D., Araya R., Evaluation of galvanized structural steel in front of marine environment corrosion. Part. 1: Results after one year of exposure, *Revista de la Construcción*, 8 (2), 18-26 (2009).
- Vera R., Puentes M., Araya R., Rojas P., Carvajal A. M., Mapa de corrosión atmosférica de Chile. Resultados después de 1 año de exposición, *Revista de la Construcción*, 12(22), 61-72 (2012).
- Vera R., Venegas R., Carvajal A. M., Corvo F., Pérez T., Performance of carbon steel and galvanized steel in reinforced concrete structures after accelerated carbonation, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7(11), 10722-10734 (2012).
- Yadav A.P., Katayama H., Noda K., Masuda H., Nishikata A., Tsuru T., Surface potential distribution over a Zinc/steel galvanic couple corroding under thin layer of electrolyte, *Electrochim. Acta* 52, 3121-3129 (2007).
- Zapponi M., Pérez T., Ramos C., Saragovi C., Prohesion and outdoors tests on corrosion products developed over painted galvanized steel sheets with and without Cr(VI) species, *Corros. Sci.* 47, 923-926 (2005)