

# Estudio por SEM de los productos de corrosión de armaduras galvanizadas sumergidas en disoluciones de pH comprendido entre 12,6 y 13,6 (\*)

M. T. BLANCO, C. ANDRADE y A. MACIAS  
CSIC/IETCC

## RESUMEN

*En trabajos anteriores que estudiaban el comportamiento de armaduras galvanizadas en contacto con medios fuertemente alcalinos que contienen calcio, los autores han señalado la existencia de un umbral de pH por debajo del cual el Zn en contacto con tales medios se pasiva, mientras que a valores de pH superiores al umbral, se corroe continuamente hasta su total desaparición. En este artículo, después de una breve revisión bibliográfica de los productos de corrosión en este medio, se indica que la pasivación detectada a través de los datos suministrados por la técnica de Rp está de acuerdo con los resultados y observaciones del estudio microscópico realizado. Se muestra que por debajo del pH umbral la superficie se encuentra cubierta por una capa continua de hidroxizincato cálcico,  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y por encima de este pH, esta capa aumenta su proporción de ZnO no pasivante, en detrimento del contenido en hidroxizincato cálcico. También se establece que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  controlan la cantidad de hidroxizincato de calcio formada, y por lo tanto la probabilidad de formación de una capa continua pasivante. Finalmente, se señala que si la capa protectora de hidroxizincato de calcio está perfectamente formada, un posterior incremento del pH no afecta significativamente su estabilidad.*

## SUMMARY

*In previous work on galvanized reinforcements in contact with Ca-containing highly alkaline media, the authors have reported the existence of a threshold pH below which such a medium is passivated, but at pH values above this it corrodes continuously until it totally disappears. In this paper, after a brief literature review concerning the identification of the corrosion products in these media, they report that the passivation detected from the data of the polarisation technique agreed with the results of an SEM study. They show that below the threshold pH value the surface is covered with a continuous layer of calcium hydroxyzincate,  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and above this pH, the layer increase its proportion of non-passivating ZnO, to the detriment of the calcium hydroxyzincate contents. They have also established that it is the  $(\text{Ca}^{2+})$  ions that control the amount of calcium hydroxyzincate formed, and therefore the likelihood of the formation of a continuous passivating layer. Finally, they report that if the calcium hydroxyzincate is perfectly developed, a later increase of the pH does not affect the stability.*

## INTRODUCCION

Son varios los autores que han estudiado los productos de corrosión formados sobre armaduras galvanizadas en contacto con medios alcalinos con Ca, ya sea en disolución, en pasta de cemento o en hormigón.

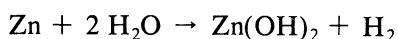
Lieber y Gebaver en 1967 (1) y 1969 (2) identifican por difracción de rayos X el producto pasivante en estos medios con la fórmula  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ , publicando asimismo fotografías que muestran su aspecto cristalino. Además sugieren que el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  formado previa y simultáneamente es el probable responsable del efecto retardador en la hidratación del  $\text{C}_3\text{S}$  (1).

(\*) Este trabajo ha sido publicado en el British Corrosion Journal vol. 19, n.º 1 (1984) 41-48.

Rehm y Lämmke en 1970 (3) publican un extenso trabajo, en línea con las experiencias de Lieber; identificando el hidroxizincato de calcio. También sugieren que los primeros productos de la corrosión del Zn son el “Zn(OH)<sub>2</sub> primario” e hidrógeno. Este Zn(OH)<sub>2</sub> sería posteriormente transformado en hidroxizincato cálcico.

Arliguie y colaboradores (4-8) han realizado un extenso trabajo experimental del comportamiento del acero galvanizado en contacto con pasta de cemento, en el cual intentan identificar los productos de corrosión mediante microscopía electrónica de barrido.

En 1974 (4) muestran micrografías del hidroxizincato de calcio sugiriendo el mismo mecanismo de pasivación que ya se había indicado en trabajos anteriores (2-3):



En trabajos posteriores (5-7) dan cuenta del efecto de adiciones crecientes de KOH a una disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> en el aumento de la formación del ZnO con detrimento de la cantidad de hidroxizincato cálcico. Asimismo aportan evidencia experimental a las hipótesis de Lieber acerca del mecanismo del efecto retardador que el Zn(OH)<sub>2</sub> primario amorfo posee sobre el fraguado del cemento.

Al menos dos trabajos han sido publicados sobre la morfología y los parámetros de celda del hidroxizincato de calcio. Diehl y Carpentier (9) dan los parámetros de celda del hidroxizincato que obtienen por reacción del Ca(OH)<sub>2</sub> y Zn metal. Libeau y Amel-Zadeh (10) dan una descripción completa de su estructura cristalina y sugieren que la fórmula correcta es Ca[Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>].2 H<sub>2</sub>O y no Ca[Zn(OH)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> dada por Scholder y Breuning (11) y Lieber (2). Obtienen el hidroxizincato cálcico por reacción del Ca(OH)<sub>2</sub> con ZnCl<sub>2</sub>.

Los autores del presente trabajo han estudiado en un trabajo anterior (12) la cinética de corrosión de las armaduras galvanizadas sumergidas en disoluciones que simulan la composición química de la disolución que rellena los poros del hormigón, en un rango de pH de 12 a 13,8. Por medio de esta simplificación se ha podido establecer que el acero galvanizado se pasiva en contacto con electrolitos cuyo valor de pH sea  $\leq 13,3 \pm 0,1$  y que, por encima de este valor, el recubrimiento galvanizado se disuelve completamente hasta su total desaparición en un período inferior a 33 días.

En esta publicación previa (12) fue confirmada, mediante su identificación por difracción de rayos X, que el producto pasivante del acero galvanizado en este medio era el hidroxizincato cálcico, Ca[Zn(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O. También se observó que su morfología, cantidad, distribución superficial y tamaño de cristal, variaban significativamente con el pH. Así mismo se observó la existencia de otros productos de corrosión insolubles además del hidroxizincato cálcico.

En el presente artículo se ha tratado de observar por microscopía electrónica de barrido las distintas etapas en la formación del Ca[Zn(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O y los otros productos insolubles de corrosión, en paralelo con los cambios en la intensidad de corrosión. Las determinaciones se han llevado a cabo en redondos sumergidos en disoluciones saturadas en Ca(OH)<sub>2</sub> con adición de diferentes cantidades de KOH para obtener valores de pH en el rango 12.6 a 13.6.

Por otra parte, como es sabido que el pH de la disolución de los poros del hormigón puede subir por encima de 12,6, debido a la presencia en el cemento anhidro de Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O (12-14), se pensó en el interés de examinar la estabilidad del Ca[Zn(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> cuando, después de haber sido formado, entra en contacto con un electrolito de pH superior a 13,3.

Por último, se confirma la identificación de los productos de corrosión formados, por medio de espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X.

## METODO EXPERIMENTAL

Se han utilizado redondos corrugados de 6 mm de diámetro nominal y 8 cm de longitud, que posteriormente se galvanizaron por inmersión en caliente a 450° C, obteniéndose una capa de aleación Fe-Zn de 60-80  $\mu\text{m}$  de espesor. El área expuesta fue de 6,5  $\text{cm}^2$ .

La composición y valores de pH de las disoluciones usadas fueron:

- (A) Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pH =  $12,60 \pm 0,1$
- (B) Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,1 \text{ MKOH}$  pH =  $12,97 \pm 0,1$
- (C) Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2 \text{ MKOH}$  pH =  $13,24 \pm 0,1$
- (D) Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5 \text{ MKOH}$  pH =  $13,59 \pm 0,1$

Para seguir los cambios en el tiempo, en la formación de productos de corrosión insolubles, se extrajeron las barras galvanizadas de las disoluciones cada vez que la cinética de corrosión mostraba un cambio notable. Esta operación obligó a la modificación de la célula de corrosión previamente descrita (12). Ahora se han usado tubos de plástico individuales (Fig. 1) a fin de evitar la contaminación con el aceite de parafina cada vez que las barras galvanizadas han de ser extraídas. Las células se termostataron a 25° C.

Al término de los ensayos los productos de corrosión fueron recogidos cuidadosamente para su identificación por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja. Los redondos galvanizados fueron después decapados en disolución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , secados y pesados para determinar su pérdida de peso.

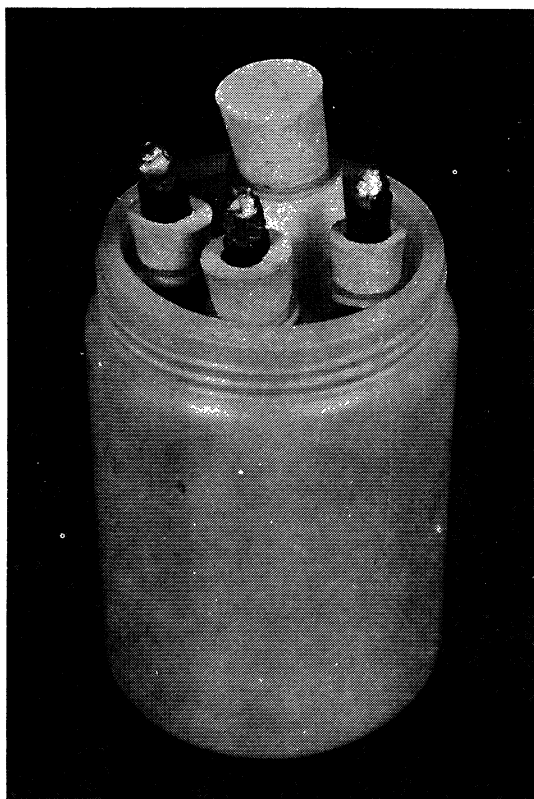


Fig. 1.—Célula de corrosión modificada.

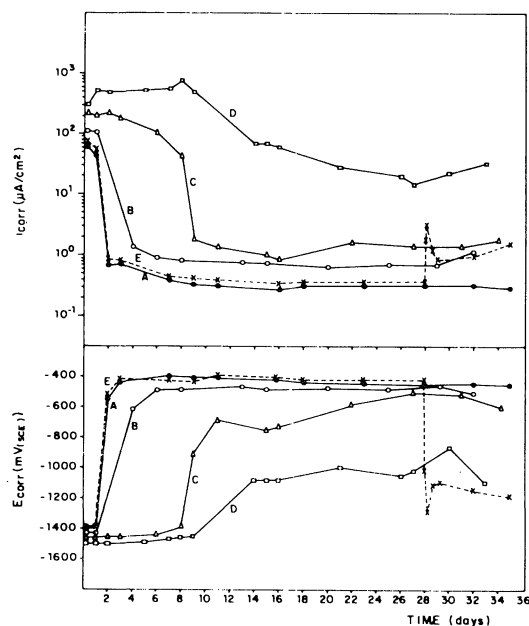


Fig. 2.— $i_{\text{corr}}$  y  $E_{\text{corr}}$  en función del tiempo, de las 5 muestras examinadas.

- (A) ●—● Disol sat  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- (B) ○—○ Disol sat  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,1 \text{ M KOH}$
- (C) △—△ Disol sat  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2 \text{ M KOH}$
- (D) □—□ Disol sat  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5 \text{ M KOH}$
- (E) x—x Disol sat  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  inmersión durante 28 días seguido de adición de 0,5 M KOH.

A continuación se realizó un estudio metalográfico de cortes transversales, previamente pulidos, para evaluar la profundidad del ataque del recubrimiento galvanizado.

La intensidad de corrosión, como en trabajos previos (12) (15), fue estimada a partir de medidas de la resistencia de polarización usando la fórmula de Stern y Geary:

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p}$$

Los valores de  $i_{\text{corr}}$  presentados en las figuras son la media aritmética de los datos de cada una de las tres barras sumergidas en cada célula.

Se ha utilizado un valor de 13 mV para la constante  $B$  cuando las barras galvanizadas se corroen activamente y uno de 52 mV cuando están pasivas.

## RESULTADOS

### Variación de la intensidad de corrosión con el tiempo

La Fig. 2 muestra los cambios con el tiempo de la intensidad de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) para los redondos sumergidos en las cinco disoluciones ensayadas. Confirman los resultados obtenidos en trabajos anteriores (12) y muestran el siguiente comportamiento:

- A) La solución saturada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  causa una alta, pero en relación con el resto de los resultados la menor intensidad inicial de corrosión. Tras 2 días la  $i_{\text{corr}}$  cae bruscamente y el  $E_{\text{corr}}$  se mueve hacia valores más nobles. Esta caída en la intensidad de corrosión parece corresponder a una pasivación más o menos perfecta.
- B) Disolución saturada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con adición de 0,1 M de KOH: presenta el mismo comportamiento que la disolución A, pero la pasivación se alcanza después de 4 días de inmersión.
- C) Disolución saturada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con adición de 0,2 M de KOH: la pasivación se alcanza tras 10 días de inmersión.
- D) Disolución saturada en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con adición de 0,5 M de KOH: esta disolución no produce pasivación manteniéndose la intensidad de corrosión por encima de  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .
- E) En la misma figura, se han representado los cambios con el tiempo de la  $i_{\text{corr}}$  y el  $E_{\text{corr}}$  de los redondos galvanizados que fueron inicialmente pasivados en disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la cual permanecieron 28 días y a la que posteriormente se adicionó KOH hasta concentración 0,5 M a fin de incrementar el pH por encima del valor umbral de  $13,3 \pm 0,1$ . Inmediatamente después del aumento del pH, la  $i_{\text{corr}}$  cambia de  $0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , y posteriormente decrece hasta aproximadamente  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , que es algo menos de la décima parte del valor de  $i_{\text{corr}}$  alcanzado en la disolución D.

### Estudio por microscopía electrónica de barrido

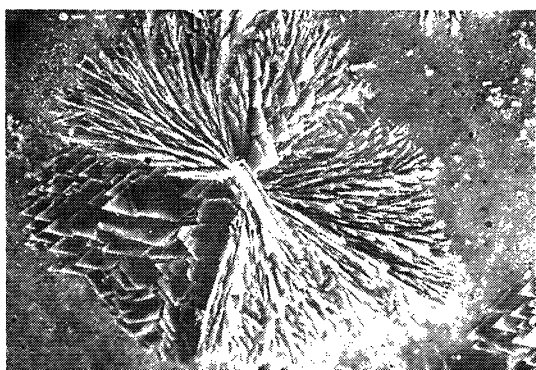
24 horas después de la inmersión se extrae un redondo de cada disolución; un segundo es extraído después de alcanzarse la pasivación, y el último al final del ensayo. La superficie de los redondos fue observada cuidadosamente por microscopía electrónica. Las principales observaciones pueden ser resumidas como sigue:

- A) Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : 24 horas después de la inmersión se pueden observar claramente cristales de  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  que han crecido formando “estrellas” en numerosos puntos de la superficie del redondo (Fig. 3a). El resto de la superficie parece inalterado excepto en algunos puntos aislados donde la superficie fue ligeramente atacada. En estos puntos se encontró un producto amorfo (Fig. 3b), probablemente el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  amorfo mencionado por otros autores (3) (4) (8).

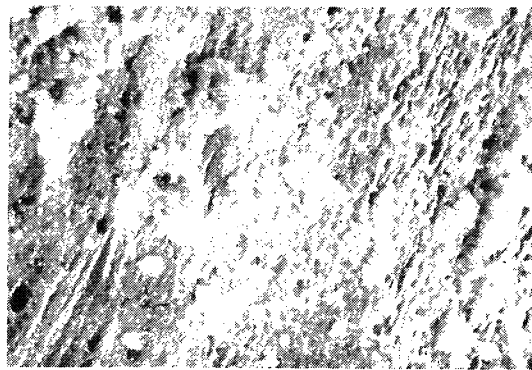
Dos días después de la inmersión las barras estaban pasivas. En este estado la superficie aparecía totalmente cubierta con una capa de cristales perfectamente solapados (Fig. 3c). Las “estrellas” habían crecido hasta rellenar todos los huecos. Este aspecto permanece inalterado hasta el final del ensayo (Fig. 3d).

- B) Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,1 \text{ MKOH}$ : En la Fig. 4a se muestra el redondo extraído después de 24 horas de inmersión en esta célula. Se pueden apreciar formaciones radiales de  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Fig. 4a), de cristales mayores que los de la disolución A y perpendiculares a la superficie. El resto de la superficie está parcialmente cubierto de pequeñas agujas cristalinas (Fig. 4b) identificadas por espectroscopía infrarroja como  $\text{ZnO}$ . La presencia del producto amorfo detectado a las 24 horas en la solución A es también detectada: este producto se encuentra en mayor proporción.

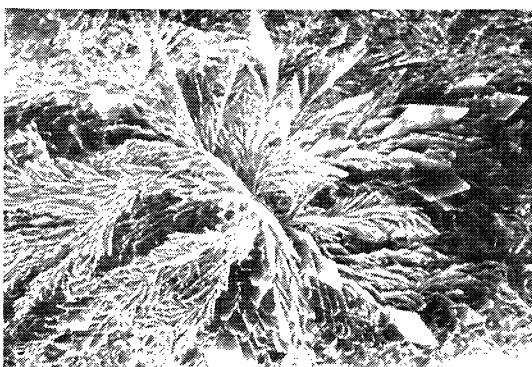
Después de la pasivación, 4 días después del comienzo del experimento, la superficie aparece totalmente cubierta de cristales de  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  tal y como ocurría en la



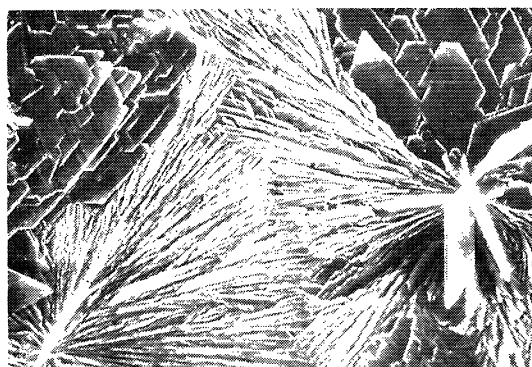
a) 24 h después de la inmersión: estrellas de hidroxizincato cálcico  $\times 96$ .



b) 24 h después de la inmersión: producto amorfo  $[\text{Zn}(\text{OH})_2] \times 515$ .



c) 2 días después de la inmersión: cristales de hidroxizincato cálcico  $\times 462$ .



d) 28 días después de la inmersión: cristales de hidroxizincato cálcico perfectamente (solapados)  $\times 96$ .

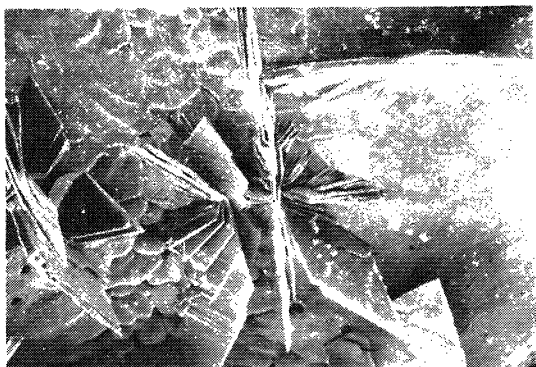
Fig. 3.— Productos de corrosión de las barras galvanizadas inmersas en la disolución A): Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sin adición.

disolución A (Fig. 4c). Sin embargo, la capa pasivante en la disolución B parece menos perfecta, tal como puede comprobarse en la Fig. 4d, que es un detalle de la parte central de la Fig. 4c, que muestra cómo el solape de los cristales no es tan completo y perfecto como en la disolución A. Esta pasivación menos perfecta está de acuerdo con la  $i_{\text{corr}}$  residual más alta medida en la disolución B (Fig. 2). Al final del experimento (28 días) la compacidad parece más perfecta y los cristales mejor solapados.

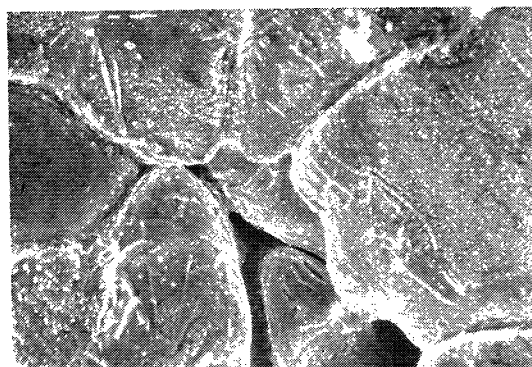
- C) Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2 \text{ M KOH}$ : Después de 24 horas es posible detectar la presencia de cristales aislados de hidroxizincato (Fig. 5a). El resto de la superficie parece estar cubierta por  $\text{ZnO}$ . Después de la pasivación (10 días desde el comienzo del experimento) es detectada una capa aparentemente continua de cristales de hidroxizincato cálcico (Fig. 5b). Los cristales parecen más irregulares e imperfectos así como más desordenadamente solapados que en las soluciones A y B (Fig. 5b). Se observa también la presencia del producto amorfo.

Al final del experimento la apariencia del redondo es más o menos la que tenía a los 10 días.

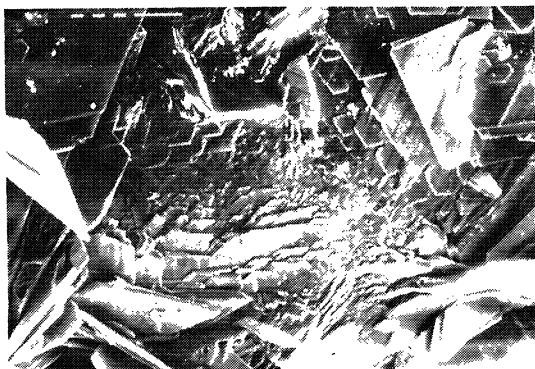
- D) Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5 \text{ M KOH}$ : la Fig. 6a muestra una vista parcial de la superficie del redondo tras 24 horas de inmersión. Los cristales de hidroxizincato cálcico



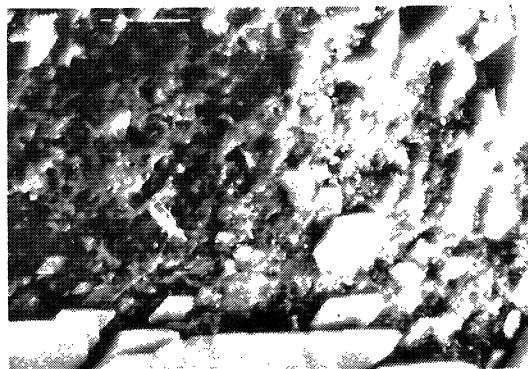
a) 24 h después de la inmersión: cristales de hidroxizincato cálcico, cristales de  $\text{ZnO}$  y producto amorfo  $[\text{Zn}(\text{OH})_2] \times 65$ .



b) 24 h después de la inmersión: cristales aciculares de  $\text{ZnO}$  y en la esquina superior derecha el producto amorfo  $[\text{Zn}(\text{OH})_2] \times 432$ .



c) 5 días después de la inmersión: cristales de hidroxizincato cálcico y el producto amorfo  $[\text{Zn}(\text{OH})_2] \times 77$ .



d) 5 días después de la inmersión (detalle de la zona central de la micrografía anterior): cristales de hidroxizincato cálcico y el producto amorfo  $[\text{Zn}(\text{OH})_2] \times 775$ .

Fig. 4.—Productos de corrosión de las barras galvanizadas inmersas en la disolución B): Disolución saturada  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,1 \text{ M KOH}$ .

crecen totalmente aislados uno del otro y perpendiculares a la superficie, que parece estar cubierta con ZnO en mayor proporción que en las disoluciones anteriores. El aspecto de este óxido se muestra en la Fig. 6b. A los 15 días, momento en que cesa el desprendimiento de hidrógeno (aunque la  $i_{\text{corr}}$  permanece alta) el ZnO ha crecido considerablemente (Fig. 6c). Esta capa de ZnO parece no ser compactada y tiene el aspecto de una esponja. En algunos puntos aislados es posible encontrar cristales de hidroxizincato y también, en muy pocos lugares, cristales prismáticos de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (Fig. 6c) que fueron identificados por rayos X y espectroscopía infrarroja como  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  (17) (19), el más estable de todos los hidróxidos de Zn. Después de 27 días el aspecto de la superficie es el que recoge la Fig. 6d. La Fig. 6e es un detalle de esta última en el que se puede apreciar el ZnO. Algunas partes de la superficie tienen coloración amarillenta; la presencia de Fe en este producto amarillento fue detectada por EDX.

- E) Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5 \text{ M KOH}$  adicionado a los 28 días. El aspecto de los redondos antes de la adición de potasa hasta concentración 0,5 M es el mismo exactamente que en la disolución A (ver Fig. 3d). Una hora después de la adición del álcali, se detecta una precipitación de cristales de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el seno de la disolución y sobre el redondo (Fig. 7a). Los cristales de hidroxizincato aparecen ligeramente disueltos en las partes más agudas 7 días después de la adición de 0,5 M de KOH; esta disolución es sólo ligeramente más pronunciada, y los cristales permanecen prácticamente inalterados (Fig. 7b). Sin embargo, en algunos de ellos se puede observar una disolución más profunda (Fig. 7c).



a) 24 h después de la inmersión: cristales de hidroxizincato cálcico y ZnO  $\times 216$ .



b) 10 días después de la inmersión: cristales de hidroxizincato y producto amorfo  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$   $\times 12$ .

Fig. 5.—Productos de corrosión de las barras galvanizadas inmersas en la disolución C): Disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2 \text{ M KOH}$ .

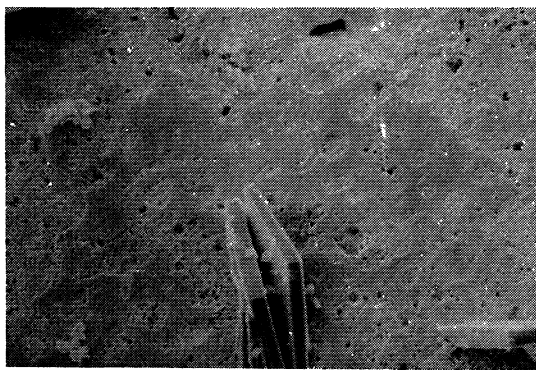


Fig. 6.a) 24 h después de la inmersión; cristales de hidroxizincato cálcico, cristales de ZnO y producto amorfo  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$   $\times 114$ .

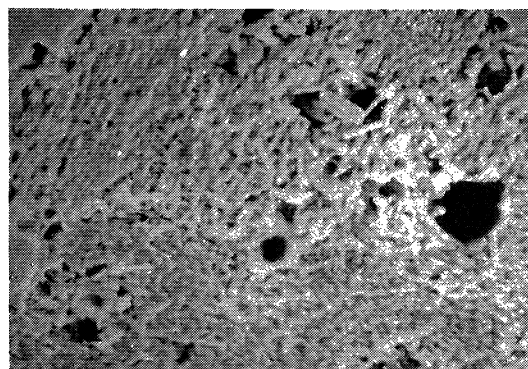
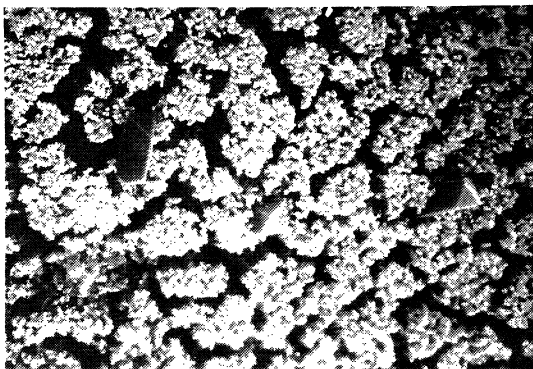
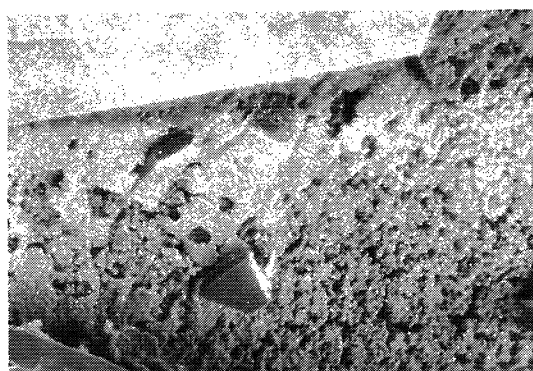


Fig. 6.b) 24 h después de la inmersión (detalle de la foto anterior): cristales aciculares de ZnO  $\times 648$ .

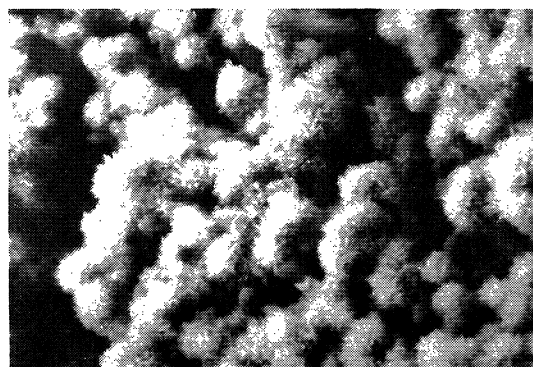




c) 15 días después de la inmersión: cristales de ZnO y  $\text{Zn(OH)}_2$  cristalizado  $\times 126$ .

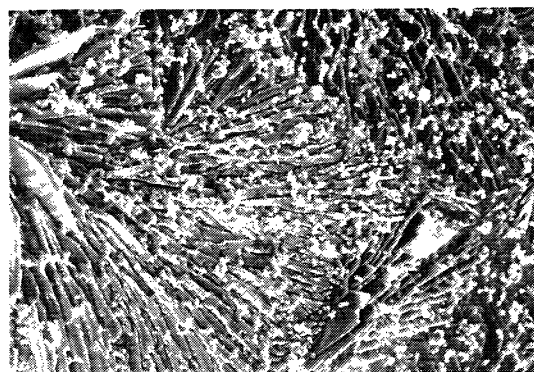


d) 28 días después de la inmersión: cristales de ZnO,  $\text{Zn(OH)}_2$  e hidroxincato cálcico  $\times 93$ .

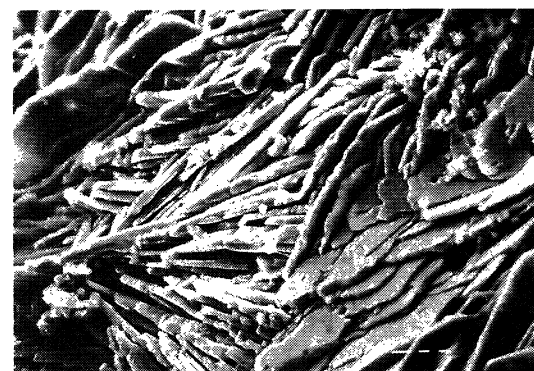


e) 27 días después de la inmersión (detalle de la fotografía anterior): cristales de ZnO  $\times 1260$ .

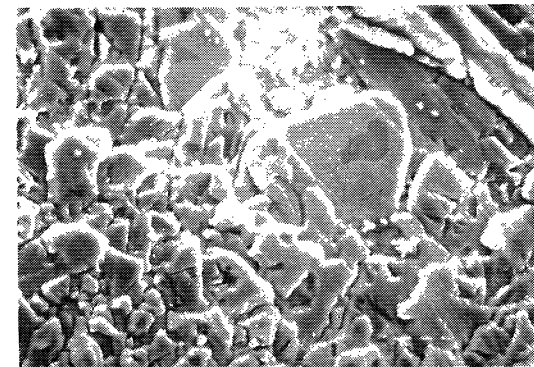
Fig. 6.—Productos de corrosión de las barras galvanizadas inmersas en la disolución D); Disolución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$  + 0,5 M KOH.



a) 1 h después de la adición de KOH: cristales de hidroxincato cálcico "nevados" por cristales de  $\text{Ca(OH)}_2$   $\times 120$ .



b) 7 días después de la adición de KOH: cristales de hidroxincato "nevados" por cristales de  $\text{Ca(OH)}_2$  y levemente disueltos en las aristas  $\times 300$ .



c) 7 días después de la adición de KOH: algunos cristales aislados de hidroxincato con una disolución intensa  $\times 306$ .

Fig. 7.—Productos de corrosión de las barras inmersas en la disolución E); Disolución saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$  durante 28 días y entonces adición de 0,5 M KOH.

### Estudio Metalográfico

En la Fig. 8 se presenta una micrografía de una vista perpendicular del revestimiento galvanizado después de 33 días de inmersión en la disolución A. El ataque es muy ligero y reducido a



la capa exterior y de Zn puro. Los redondos sumergidos en la disolución B durante 33 días tienen una apariencia muy similar al final del ensayo.

En la Fig. 9 se muestra una micrografía de los redondos en contacto con la solución C. En este caso el ataque fue más profundo y localizado; algunas zonas de la capa  $\eta$  en las partes convexas han desaparecido.

Por último, una micrografía de los redondos sumergidos en la disolución D durante 23 días se recoge en la Fig. 10. Puede comprobarse cómo el ataque ha sido aún más severo y localizado. El recubrimiento galvanizado ha desaparecido en algunas zonas, pero el acero base permanece todavía intacto. Por lo tanto, el color amarillento de los productos de corrosión debe ser motivado por la corrosión de la aleación Fe-Zn del recubrimiento galvanizado.

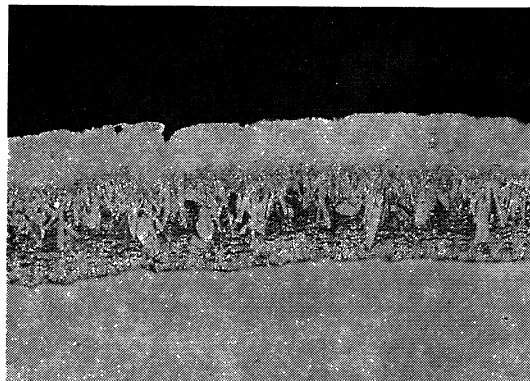


Fig. 8.—Microestructura del revestimiento galvanizado de las barras inmersas en las disoluciones (A) y (B), 28 días después de la inmersión  $\times 120$ .

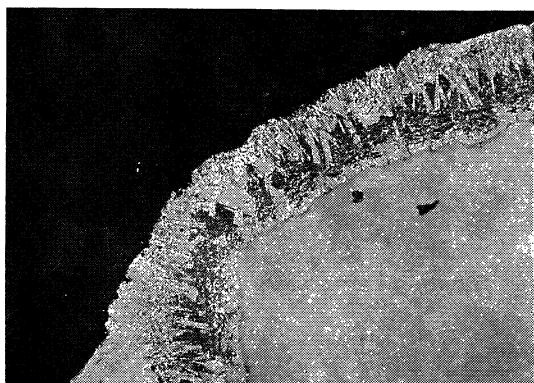


Fig. 9.—Microestructura del revestimiento de las barras galvanizadas inmersas en la disolución (C), 34 días después de la inmersión  $\times 120$ .

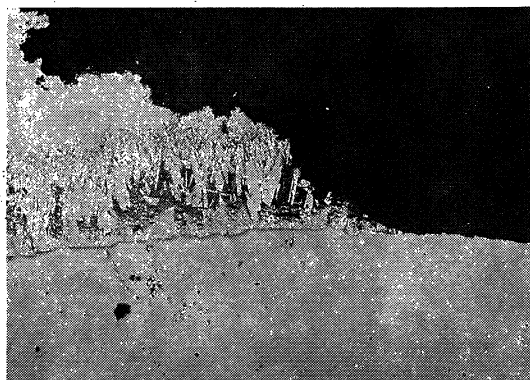


Fig. 10.—Microestructura del revestimiento de las barras galvanizadas inmersas en la disolución (D), 33 días después de la inmersión  $\times 120$ .

### Estudio por espectroscopía infrarroja

Al término de los ensayos, los productos de corrosión fueron cuidadosamente recogidos antes del decapado de los redondos. Cuando se detectó más de un producto de corrosión se trató de separarlos con la ayuda de una lupa.

Las figuras 11, 12 y 13 muestran el aspecto de infrarrojos del hidroxizincato cálcico, óxido de Zn y  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  cristalizado, respectivamente. No se consiguió la identificación del producto amorfo ya mencionado por otros autores (Figs. 3b, 4d y 5b), ya que, con la escasa cantidad de producto de que se disponía, sólo se registraban las bandas correspondientes al hidroxizincato. No fueron detectados otros productos insolubles.

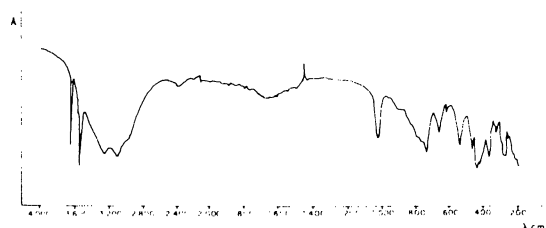


Fig. 11.—Espectro IR del hidroxizincato cálcico.

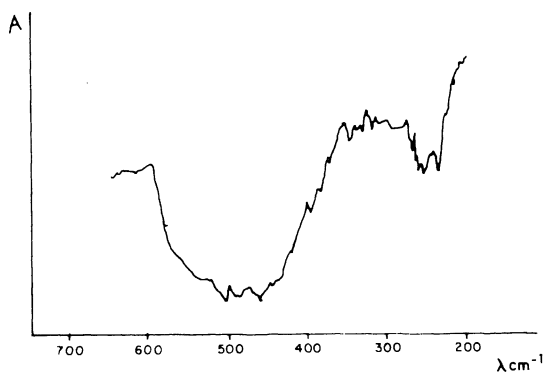


Fig. 12.—Espectro IR del ZnO.

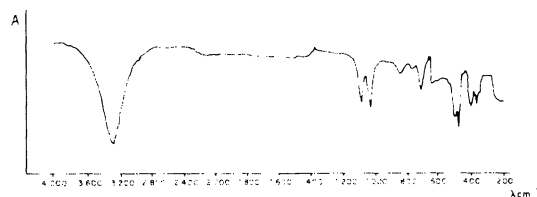


Fig. 13.—Espectro IR del Zn(OH)<sub>2</sub> cristalizado.

### Estudio por difracción de Rayos X

Las referencias de la literatura consultada dan dos fórmulas distintas para el hidroxizincato cálcico, pero Libeau y Amel-Zedeh (10) sugieren que la fórmula correcta es  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Los autores del presente trabajo han investigado esta discrepancia y parece que existen dos hidroxizincatos de calcio, correspondientes a las dos fórmulas dadas, esto es,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (patrón número 25-1449 del J.C.P.D.S.) y  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (patrón número 24-222 del J.C.P.D.S.). El hidroxizincato cálcico obtenido previamente (12) y en este trabajo (e identificado por difracción de rayos X) es coincidente con el dado por Diehl y Carpentier (9), con el número de referencia 24-222. Parece, por tanto, que la fórmula correcta para el hidroxizincato cálcico obtenido por reacción de corrosión del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sobre Zn metal es  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

La fig. 14 muestra el difractograma de rayos X de cristales de  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  (patrón número 12-479 del J.C.P.D.S.).

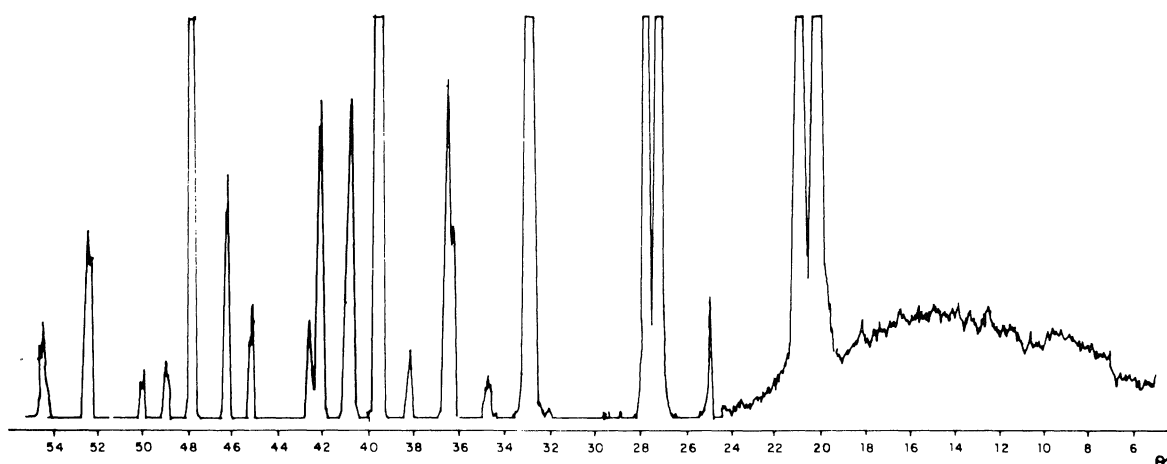


Fig. 14.—Difractograma del Zn(OH)<sub>2</sub>.

### DISCUSION

De acuerdo con la literatura consultada, la pasivación del acero galvanizado en disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  conteniendo álcalis, es debida al recubrimiento de la superficie por una capa compacta de cristales de  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  y no de  $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Esta pasivación coincide con

una rápida disminución de la intensidad de corrosión a valores entre 0,5 y 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y un desplazamiento del  $E_{\text{corr}}$  a valores entre  $-600$  y  $-400$   $\text{mV}_{\text{ECS}}$ .

En la célula que contiene únicamente  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  la formación del hidroxizincato cálcico parece transcurrir a través de dos etapas (2) (4) (8), (a) formación de un producto amorfo que (b) rápidamente produce hidroxizincato cálcico. A pesar de no haber tenido éxito en la identificación de este producto por espectroscopia infrarroja y de existir en la literatura (1) (2) (16) (8) algunas interpretaciones contradictorias, parece razonable suponer que este producto es el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  amorfo (17) (18). Cuando se añade  $\text{KOH}$ , aparecen mayores cantidades de este producto amorfo, dando hidroxizincato cálcico y  $\text{ZnO}$ . A medida que el pH aumenta, la formación del hidroxizincato está menos favorecida, sus cristales crecen más y de una manera más desordenada (Figs. 4b, 4c, 5a, 5b), por lo tanto su compacidad es menos perfecta, dejando amplias zonas de la superficie cubiertas únicamente por  $\text{ZnO}$  (Figs. 4b, 5a, 6a, 6b). Este  $\text{ZnO}$  no tiene propiedades pasivantes tal como puede deducirse de las altas  $i_{\text{corr}}$  finales medidas. Cuando el pH alcanza un valor superior al umbral de  $13,3 \pm 0,1$  la capa de hidroxizincato no es continua (Fig. 6a). Los cristales crecen totalmente aislados y en menor número. El resto de la superficie se encuentra cubierto de  $\text{ZnO}$  no pasivante (muy altos valores de  $i_{\text{corr}}$  finales) (Figs. 6a, b, c, d, e). El recubrimiento galvanizado se disuelve hasta su desaparición (Fig. 11). Es únicamente en estas disoluciones, cuyo pH está por encima del valor umbral, donde es posible observar e identificar, por espectroscopia infrarroja, un  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  cristalizado (Figs. 6c, 6d).

De estos resultados parece claro que es la concentración del ion  $\text{Ca}^{2+}$  quien controla la formación del hidroxizincato cálcico. Si hay suficiente cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  en disolución, ya sea el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  o el  $\text{ZnO}$  son finalmente transformados a  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  y los redondos son pasivados. Esta pasivación es más lenta e imperfecta a medida que es menor la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  (y más alto es el pH). Por encima de  $13,3 \pm 0,1$  no hay suficiente  $\text{Ca}^{2+}$  y se hace imposible la formación de una capa continua de hidroxizincato; en consecuencia el recubrimiento galvanizado se disuelve como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y  $\text{ZnO}$ .

Por último, a través del análisis del comportamiento del galvanizado en la disolución E, a la cual se añadió 0,5 M  $\text{KOH}$  después de que la capa pasivante de hidroxizincato se hubiera desarrollado, es claro que la capa, una vez formada, es estable a pesar de un posterior incremento del pH. Tan sólo se detectó una ligera disolución química de los cristales.

Por tanto, el periodo más importante en el cual se asegura una estabilidad del recubrimiento galvanizado, es las primeras pocas horas de contacto entre el metal y el hormigón. Si durante este periodo, existe alta concentración de ion  $\text{Ca}^{2+}$ , la capa de hidroxizincato podía desarrollarse de una forma compacta y continua. Un posterior aumento del pH, debido a la progresiva disolución de los álcalis contenidos en el cemento anhidro, no afectaría la durabilidad y estabilidad de la capa pasivante de  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

## CONCLUSIONES

De los resultados presentados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) La concentración de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  en disolución es el factor controlante de la formación del hidroxizincato. Un valor de pH de  $13,3 \pm 0,1$  o inferior permite concentraciones de iones  $\text{Ca}^{2+}$  en disolución suficientes para formar una capa continua pasivante de hidroxizincato cálcico sobre el acero galvanizado. La formación más rápida de este compuesto fue observada en disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  libre de álcalis.
- 2) Los únicos productos insolubles identificados fueron:  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$  y una variedad cristalina de hidróxido de Zn, el  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ . Fue detectado un producto amorfo,

presumiblemente  $\text{Zn(OH)}_2$  amorfo. Se estableció también en la literatura consultada la existencia de dos tipos de hidroxizincato, no señalada anteriormente. El que se produce como reacción de corrosión del  $\text{Ca(OH)}_2$  sobre Zn metal, es el  $\text{Ca[Zn(OH)}_3\text{]}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

- 3) El ZnO que se forma no presenta propiedades pasivantes, como ha sido comprobado mediante las medidas de resistencia de polarización.
- 4) Después de que la capa pasivante de hidroxizincato cálcico se desarrolla, un posterior aumento del pH por encima del umbral no afecta sustancialmente su estabilidad.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a M. Peña y V. Sánchez su contribución al estudio metalográfico y al trabajo experimental, respectivamente. También agradecen al Dr. T. Vázquez su trabajo en espectroscopía infrarroja.

## REFERENCIAS

- (1) LIEBER, W.: Zement-Kalk-Gips, 1967, 20, 91.
- (2) LIEBER, W., & GEBAUER, J.: Ibid., 1969, 4, 161.
- (3) REHM, G., & LÄMMKE, A.: Betonstein Zeitung, 1970, 6, 360.
- (4) DUVAL, R., & ARLIGUIE, G.: Mem Scient. Rev. Metall., 1974, 71 (11), 5.
- (5) ARLIGUIE, G., DUVAL, R., & LONGUET, L.: Ciments, Betons, Plâtres, Chaux, 1979, 4, 201.
- (6) ARLIGUIE, G., GRANDET, J., & DUVAL, R.: 7th Int. Congr. Chem. Cements, Paris, 1980, VII, p. 22.
- (7) ARLIGUIE, G., OLLIVIER, J. P., & GRANDET, J.: Cement Concrete Res., 1982, 12, 79.
- (8) ARLIGUIE, G., & GRANDET, J.: Colloque Int. Liaisons pâtes de cement et matériaux associés, Toulouse, November 1982.
- (9) DIEHL, R., & CARPENTIER, C. D.: Nature Phys. Sci., 1971, 229, (Feb. 8), 184.
- (10) LIBEAU, F., & AMEL-ZEDEH, A.: Kristall Technik, 1972, 7 (1-3), 221.
- (11) SCHOLDER, R., & BREUNING, H.: Diplomarbeit von H. Breuning, T. H. Karksuhe, 1956.
- (12) MACIAS, A., & ANDRADE, C.: Br. Corros. J., 1983, 18, 82.
- (13) PEGUIN, P., RUBAUD, M., LONGUET, R., & ZELWER, Z.: Cah. Cent. Scient. Tech. Batim., 1972, 1, 130.
- (14) PAGE, C. L., & VENNESLAND, Ø.: Mater. Constr., 1983, 16, (91), 19.
- (15) ANDRADE, C., & GONZALEZ, J. A.: Werkstoffe Korros., 1982, 29, 515.
- (16) STERN, M., & GEARY, A. L.: J. Electrochem. Soc., 1956, 104, 56.
- (17) FEITNECHT, W.: Metaux Corros., 1947, 23, 192.
- (18) POURBAIX, M.: "Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25° C". Paris 1966. Section 15.1, p. 406.
- (19) SRIVASTAVA, O. K., & SECCO, E. A.: Can. J. Chem., 1967, 45, 585.