

COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN INDUCIDA POR CLORUROS DE ARMADURAS DE NUEVOS ACEROS INOXIDABLES CON BAJO CONTENIDO EN NÍQUEL

E. Medina¹, S. Fajardo², D. M. Bastidas²

¹Escuela Universitaria de Arquitectura Técnica, Universidad Politécnica de Madrid (UPM). Avda. Juan de Herrera 6, 28040 Madrid, España.

²Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC. Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España.

RESUMEN

La utilización de armaduras de acero inoxidable, de los tipos austeníticos y dúplex, con el objetivo de prolongar la vida útil de las estructuras de hormigón, es una alternativa que está recibiendo cada vez más consideración. Los aceros inoxidables son aleaciones fundamentalmente de cromo y níquel, con muy alta resistencia a la corrosión, especialmente por cloruros. El elevado coste del níquel y sus grandes fluctuaciones en el mercado, han favorecido la aparición de nuevos aceros inoxidables con bajo contenido en dicha aleación y, por lo tanto, más económicos, que sin embargo presentan una resistencia a la corrosión similar a los tradicionales.

En este trabajo se ha evaluado la resistencia a la corrosión por cloruros de dos nuevos aceros inoxidables de bajo contenido en níquel. Uno de los aceros es austenítico, de producción en forma de chapa, y el otro dúplex, que se comercializa como barra corrugada. La resistencia a la corrosión se ha evaluado, respectivamente, mediante ensayos electroquímicos de dichos aceros embebidos en solución simulada de poros de hormigón y en probetas de mortero contaminados con diferentes cuantías de cloruros. Los resultados de los ensayos se han comparado con los del acero austenítico tradicional AISI 304 y del acero al carbono B500SD.

* Autor con el que se mantendrá la correspondencia, Tel.: +91 553 8900; Fax: +91 534 7425; E-mail: david.bastidas@cenim.csic.es (D. M. Bastidas)

1 INTRODUCCIÓN

La alta alcalinidad que las reacciones de hidratación del cemento proporcionan al hormigón, con un pH normalmente entre 12 y 13, protege al acero de las armaduras por la formación de una fina capa autorregenerable de óxido en la interfase acero-hormigón que lo mantiene pasivo. Determinados contaminantes y agentes agresivos pueden romper dicha capa pasiva reduciendo el pH, que si alcanza niveles inferiores a 9,5 [1] dejan las armaduras expuestas a una posible corrosión que se podrá producir si hay presencia de oxígeno y agua. Los iones cloruros son el agente agresivo más dañino por la corrosión por picaduras que provocan, y se pueden encontrar en los componentes del hormigón, como el agua y los áridos, en determinados ambientes como el marino y por aportación de sales de deshielo en el caso de los puentes [2].

Soluciones como la protección catódica, el empleo de aditivos inhibidores de corrosión o las armaduras de acero inoxidable son alternativas que garantizan una mayor durabilidad de las estructuras de hormigón sometidas a ambientes agresivos. El empleo de armaduras de acero inoxidable exige un mayor coste inicial, actualmente de cuatro a seis veces más que el acero al carbono, lo que está limitando su utilización, pero asegura una excelente resistencia a la corrosión por iones cloruro, está libre de mantenimiento y presenta un mejor balance económico final a largo plazo.

Los aceros inoxidables austeníticos y dúplex son los tipos recomendados para su utilización en estructura de hormigón armado. El austenítico es el más utilizado, y su tolerancia a los cloruros es de 5 a 10 veces superior a la del acero al carbono [3]. El dúplex es más económico por su menor contenido de níquel y, sin embargo, presenta una mayor resistencia a la corrosión por picaduras de cloruros [4]. Por ello, los nuevos inoxidables de bajo contenido en níquel, austeníticos y dúplex, se están convirtiendo en una posible alternativa al acero al carbono convencional [5,6].

La capa pasiva que se forma en el acero inoxidable depende fundamentalmente de los elementos aleantes y tiene un espesor del sólo 1–4 nm [7], con un comportamiento que varía contra el proceso de corrosión. La producción de aceros inoxidables de bajo contenido en níquel es posible gracias a la adición de manganeso, que incrementa la solución de nitrógeno en el metal [8], el cual se acumula en la

interfase metal/óxido durante el proceso de corrosión reteniendo en él al cromo en la capa pasiva [9], lo que explica su buen comportamiento.

En todos los casos, los aceros inoxidable permiten relajar unas medidas de durabilidad del hormigón pensadas, en su origen, para proteger el acero al carbono [10,11].

Además, diferentes estudios demuestran que el uso combinado de barras de acero inoxidable y acero al carbono en la armadura de una misma estructura de hormigón no aumenta el riesgo de corrosión de dicha armadura en comparación con una armadura únicamente de acero al carbono, incluso cuando dichas barras están en contacto (eléctrico) directo [12,13].

Por lo tanto, la utilización de armaduras de acero inoxidable, en la estructura completa o sólo en algunos de sus elementos, que vayan a estar expuestos a ambientes agresivos, especialmente en presencia de iones cloruro, mejora notablemente la durabilidad de la estructura.

En este trabajo se ha estudiado la resistencia a la corrosión frente a los cloruros de dos aceros inoxidables de bajo contenido en níquel, uno austenítico (ALN) y otro dúplex (DLN). El primero, ALN, suministrado en forma de chapa, se ha introducido en una solución simulada de poros de hormigón con diferentes cantidades de cloruro sódico, y se ha generado la capa pasiva mediante curvas de polarización anódicas cíclicas para estudiar la pasividad del metal. Los resultados se han comparado con el acero inoxidable austenítico convencional AISI 304 y con el acero al carbono. El segundo, DLN, suministrado en forma de barra corrugada, se ha embebido en probetas de mortero contaminado con diferentes cuantías de cloruros, y se han realizado mediciones electroquímicas para determinar la velocidad de corrosión durante el primer año de vida. También se han comparado los resultados con el acero AISI 304.

2 EXPERIMENTAL

Los aceros inoxidables han sido suministrados por ACERINOX S.A. (Palmones, Cádiz) y por ROLDÁN S.A. (Ponferrada, León). La Tabla 1 muestra la composición química de los aceros utilizados en los ensayos.

Los aceros inoxidables austenítico ALN y AISI 304, así como el acero al carbono

se suministraron en forma de chapa de 5 x 2 cm, se pulieron mediante una serie de papel de esmeril de diferente granulometría hasta llegar al grado 600, después se limpiaron con etanol y enjuagaron con agua.

Se ensayaron en soluciones simuladas de poros de hormigón preparadas con una solución saturada de hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) con un pH aproximado de 12-13, y con diferentes cantidades de cloruro sódico (NaCl): 0,0, 0,4, 1,0, 2,0, 3,0 y 5,0% en peso. La solución simula un hormigón no carbonatado.

Para realizar los ensayos electroquímicos se utilizó un potencióstato-galvanostato EG&G PARC, disponiendo de una celda de tres electrodos: el acero a ensayar como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de calomelanos (SCE) y una malla metálica de platino como contraelectrodo. El potencial de corrosión (E_{corr}) se dejó estabilizar durante 40 minutos en todos los ensayos. La susceptibilidad a la corrosión por picaduras se caracterizó mediante la aplicación de curvas de polarización anódica cíclicas, utilizando una velocidad de polarización de 0,1667 mV/s. El límite de corriente para invertir el barrido de potencial fué de 10^{-3} A/cm^2 .

Tabla 1. Composición química de los aceros ensayados [% en peso*]

Acero	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	N	Mo
ALN	0,082	0,48	7,26	0,027	0,001	16,56	4,32	0,13	0,075	0,07
DLN	0,023	0,66	4,15	0,025	0,010	19,98	1,80	0,03	0,129	0,21
AISI 304	0,049	0,32	1,75	0,028	0,001	18,20	8,13	0,21	0,050	0,22
B500SD	0,45	0,22	0,72	< 0,01	0,022	0,13	0,13	0,18	-	-

*Resto: Fe

Respecto al acero inoxidable dúplex DLN, suministrado en forma de barra corrugada de 8 mm de diámetro, se embebió en cuatro probetas de mortero de dosificación cemento:arena 1:3, y una relación agua/cemento 0,5, en las que se ha añadido, respectivamente, el 0, 0,4, 2 y 4% en peso de cemento de cloruro cálcico (CaCl_2). Para su estudio comparativo, se fabricaron probetas con barras corrugadas embebidas de acero inoxidable AISI 304. Después del curado, las probetas se han mantenido en un recipiente hermético con un 95% aproximado de humedad relativa,

durante todo el periodo de exposición de un año en el que se realizaron las mediciones electroquímicas.

En la caracterización electroquímica, se ha utilizado un potencióstato-galvanostato, citado anteriormente, con una configuración de celda de tres electrodos. El refuerzo de acero a ensayar como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de calomelanos (SCE), siendo en este caso el contraelectrodo un anillo de guarda de acero inoxidable de 7 cm de diámetro.

En cada ensayo, estabilizado el potencial de corrosión E_{corr} transcurridos 20 minutos, se aplicó el método de la resistencia de polarización R_p , imponiendo a cada refuerzo (barra corrugada) una pequeña polarización de ± 15 mV a una velocidad de 0,1667 mV/s. A partir de la R_p se ha obtenido la intensidad de corrosión i_{corr} , según la Ecuación 1, tomando el valor de 26 mV para el coeficiente B de Stern-Geary [14].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el potencial de corrosión E_{corr} registrado después de los 40 minutos de estabilización, de los tres aceros ensayados una vez pulidos e inmediatamente sumergidos en las soluciones simuladas de poros de hormigón con diferentes contenidos de cloruro sódico (%NaCl). Como muestra el gráfico, el potencial es negativo en todos los casos. En ausencia de ión cloruro, los tres aceros presentan valores de E_{corr} muy similares, aproximadamente de -300 mV vs SCE. Cuando se añaden los cloruros en la solución simulada de poros de hormigón, los valores de E_{corr} para el acero al carbono presentan un umbral a 0,4 % de NaCl, y con porcentajes mayores, el E_{corr} disminuye significativamente (hasta aproximadamente -600 mV vs SCE), alcanzando un valor estable para todo el rango de concentraciones estudiado.

Para los dos aceros inoxidables, cuando el ión cloruro está presente en la solución, ambos materiales alcanzan prácticamente los mismos valores de potencial en todos los porcentajes de adición de cloruros. El valor de E_{corr} aumenta con el nivel de

cloruros hasta superar el 1 %, a partir del cual se mantiene estable para mayores concentraciones. Estos resultados se corresponden con estudios de otros autores [15].

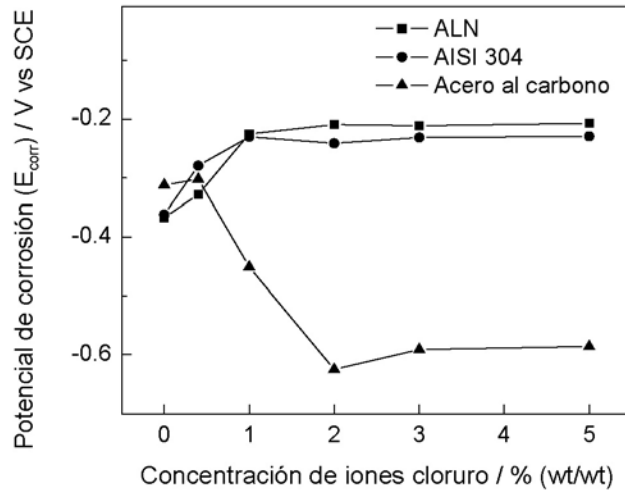


Figura 1. Variación de E_{corr} según el contenido de NaCl, para los aceros ALN, AISI 304 y al carbono.

Las curvas de polarización anódicas cíclicas del acero al carbono se muestran en la Figura 2, estas fueron registradas después de 40 minutos de inmersión en la solución simulada de poros de hormigón con diferentes contenidos de cloruro sódico. Las curvas comienzan en el E_{corr} , alcanzan la región pasiva (rama horizontal inferior) y después el potencial de picadura E_p , que se define como el potencial al cual la intensidad de corriente aumenta de forma abrupta cuando el electrodo de trabajo se polariza anódicamente, en el que la capa pasiva pierde su estabilidad y se rompe localmente. El salto entre la región activa y pasiva se puede distinguir claramente. En ausencia de cloruros no se detectan indicios de corrosión con ésta técnica.

El rápido incremento de la intensidad de corriente que puede observarse para este material a potenciales superiores a 600 mV vs SCE está contribuido por la oxidación de los iones hidroxilo presente en la solución, según la Ecuación 2:



Cuando el ión cloruro está presente en la solución, el potencial de picadura E_p tiende a valores menos nobles, acercándose al valor de E_{corr} . Así, la diferencia $E_p - E_{corr}$ en el acero al carbono es menor cuando el contenido de iones cloruro aumenta. Para contenidos superiores al 1%, el E_p no se manifiesta, indicando que por encima de esta concentración de cloruros el material no presenta pasividad para ningún valor de potencial. Además, se puede observar que, conforme aumenta el contenido de cloruros, la densidad de corriente en la zona pasiva (ip) aumenta gradualmente hasta la rotura del estado pasivo. Se observa que no existe repasivación de las picaduras, para ninguna de las soluciones que contienen cloruros, cuando el barrido de potencial es invertido.

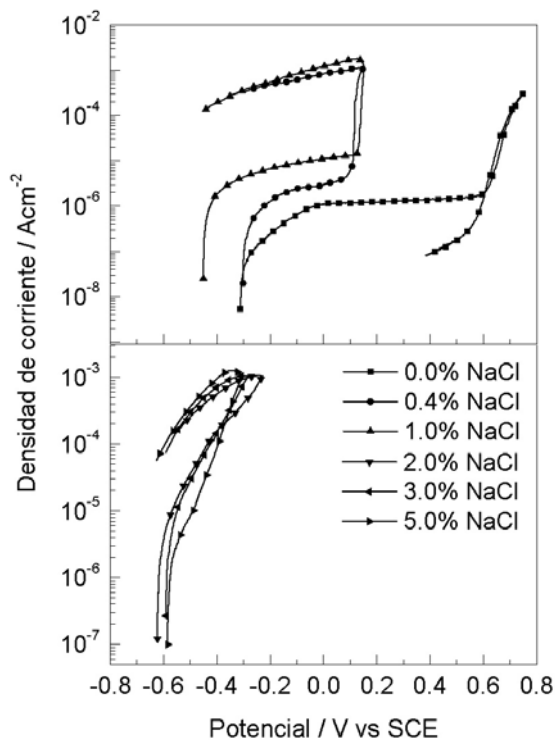


Figura 2. Curvas de polarización anódica cíclicas para el acero al carbono en solución simulada de poros de hormigón con diferentes concentraciones de NaCl.

La Figura 3 muestra las curvas de polarización anódica cíclicas para los aceros inoxidables AISI 304 y DLN, de manera análoga a las obtenidas para el acero al carbono. Se puede observar cómo los dos materiales presentan un comportamiento

claramente pasivo, con tendencia a alcanzar valores de E_{corr} más nobles cuando se incrementa el contenido de NaCl. Como ocurría con el acero al carbono, tampoco se detectan indicios de corrosión en ausencia del ión cloruro. Cuando el cloruro sódico está presente en la solución, el potencial que se corresponde con el aumento repentino de la densidad de corriente coincide con el potencial de la solución en ausencia de cloruros. Esto sugiere que no se alcanza un E_p ya que la liberación y desprendimiento de O_2 tiene lugar antes de que tenga lugar una rotura localizada de la capa pasiva de óxido. Una excepción la muestra el ALN cuando la solución contiene el 5% de NaCl. En este caso, el E_p observado a ~ 550 mV vs SCE es aproximadamente 50 mV menor que el potencial de oxidación de los iones hidroxilo (Ecuación 2). Sin embargo, el elevado bucle de histeresis que presentan ambos aceros inoxidable para $[Cl^-] \geq 3.0\%$ NaCl, sugiere la existencia de micropicaduras formadas durante el proceso de polarización anódica, las cuales no pueden ser detectadas por esta técnica.

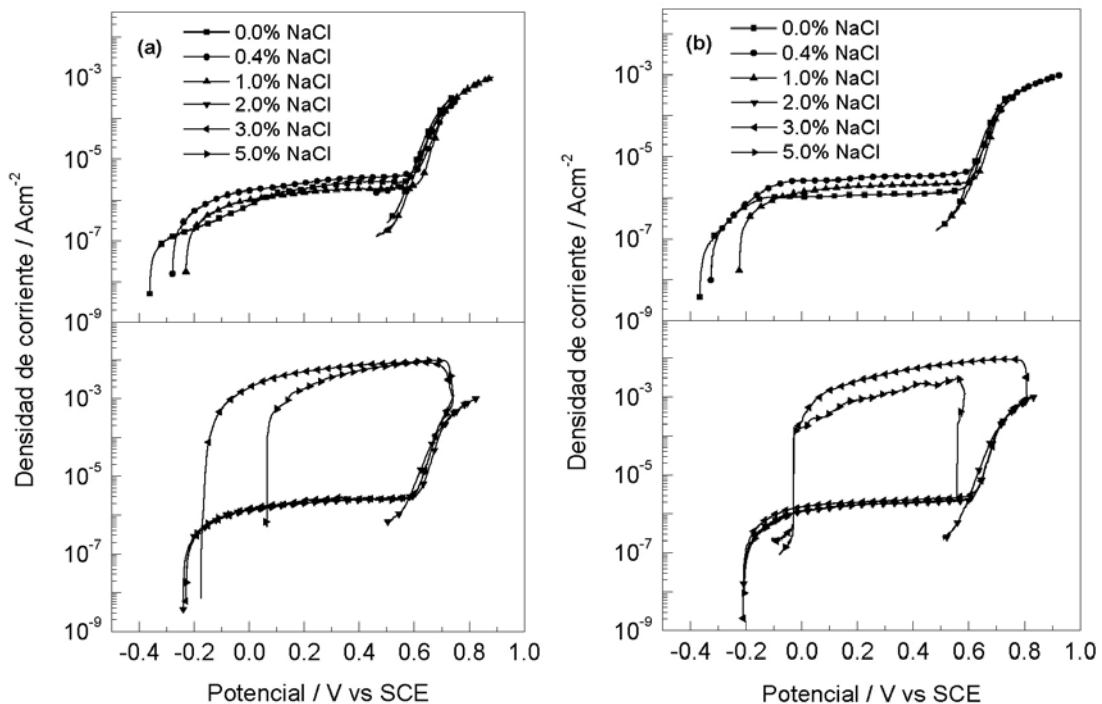


Figura 3. Curvas de polarización anódica cíclicas para el AISI 304 (a) y ALN (b) en solución simulada de poros de hormigón con diferentes concentraciones de NaCl.

En la Figura 4 se muestra la evolución durante los primeros doce meses de los valores de E_{corr} de las armaduras de acero inoxidable austenítico AISI 304 y del dúplex de bajo contenido en níquel DLN embebidas en probetas de mortero con el 0, 0,4, 2 y 4% de cloruro cálcico. Transcurridos los primeros días en los que se forma la capa pasiva, los valores de E_{corr} tienden a estabilizarse entre -110 y -150 mV, para los dos aceros inoxidables e independientemente del contenido de cloruros en el mortero, lo que indica una probabilidad incierta de corrosión ($E_{\text{corr}} < -120$ mV).

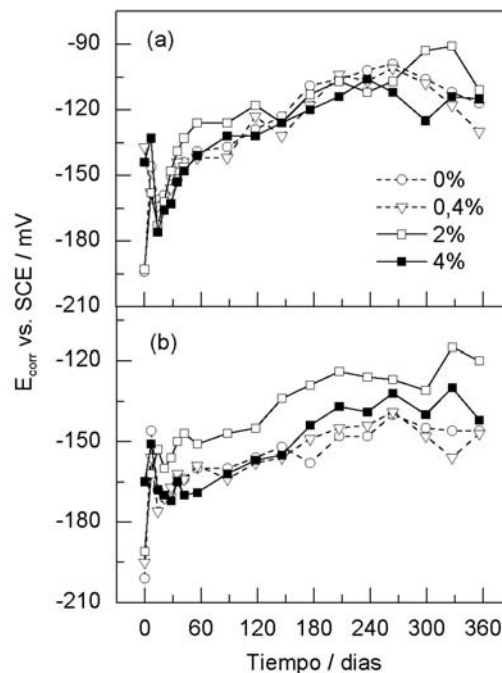


Figura 4. Evolución de E_{corr} en las armaduras de acero inoxidable AISI 304 (a) y DLN (b) embebidas en probetas de mortero contaminado con diferentes % de CaCl_2 .

En la Figura 5 se muestran la evolución de los valores de i_{corr} para los nuevos aceros inoxidables AISI 304 y DLN con bajo contenido en níquel, de estructura austenítica y dúplex respectivamente. Los valores de i_{corr} también se estabilizan transcurridos los primeros días, en torno a $0,004$ – $0,018 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para los dos aceros inoxidables y presentando un comportamiento similar para los diferentes contenidos de cloruros en el mortero. Los valores de corrosión son ligeramente inferiores en el acero inoxidable austenítico AISI 304 que en el nuevo dúplex DLN, pero en ambos casos

están muy por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, por lo que se considera que presentan una probabilidad de corrosión despreciable en términos de vida útil de la estructura.

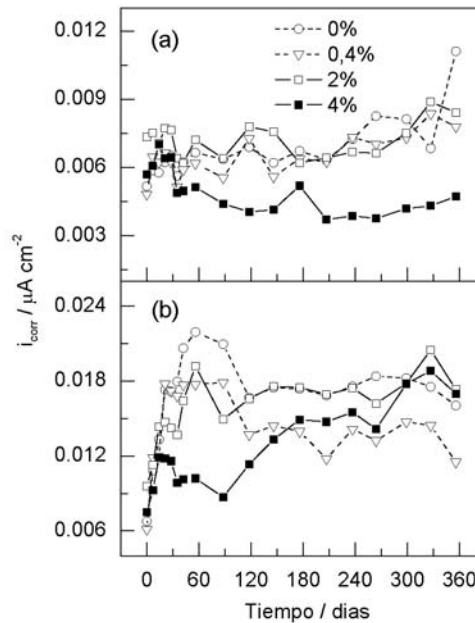


Figura 5. Evolución de i_{corr} en las armaduras de acero inoxidable AISI 304 (a) y DLN (b) embebidas en probetas de mortero contaminado con diferentes % de CaCl_2 .

4 CONCLUSIONES

El comportamiento frente a la corrosión por cloruros entre el acero al carbono y los dos aceros inoxidables con bajo contenido en níquel ensayados presenta una notable diferencia. Las curvas de polarización muestran que el acero al carbono tiene menor resistencia a la corrosión conforme la concentración de cloruros aumenta. Por otra parte, ninguno de los aceros inoxidables presenta influencia en función del rango de concentración de cloruros estudiado. Sin embargo, el elevado bucle de histeresis que presentan ambos aceros inoxidables para $[\text{Cl}^-] \geq 3.0\% \text{ NaCl}$, sugiere la existencia de micropicaduras formadas durante el proceso de polarización anódica, las cuales no pueden ser detectadas por esta técnica.

El acero inoxidable dúplex de bajo contenido en níquel DLN en forma de barra corrugada presenta, durante el primer año de vida de las probetas de mortero contaminado con diferentes cuantías de cloruros, valores de $i_{\text{corr}} \approx 0,016 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ similares a los del acero inoxidable austenítico AISI 304, y muy por debajo del límite de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indica una probabilidad de corrosión despreciable en términos de vida útil de la estructura y lo convierte en una buena opción, tecnológica y económicamente competitiva, para su utilización en estructuras en ambientes agresivos con presencia de cloruros.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su gratitud a la CICYT, Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España por la financiación al Proyecto BIA2008-05398, a Acerinox S.A. y a la empresa Roldán S.A. por el suministro de las armaduras de acero inoxidable utilizadas en los ensayos. S. Fajardo agradece al CSIC el contrato bajo el programa JAE cofinanciado por el Fondo Social Europeo. D. M. Bastidas agradece la financiación al programa Ramón y Cajal del M^o de Ciencia e Innovación.

REFERENCIAS

- [1] D. Bonnet, M. Rubaud, "Contribution á l'étude du comportement des métaux dans les bétons carbonatés", Cahiers du Centre Scient et Tech. du Bat. 168, Cahier n^o 1371, 1976.
- [2] D.M. Bastidas, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, J.A. González, Corros. Sci. 50 (2008) 1058-1065.
- [3] A. Knudsen, A. Skoysgaard, "Stainless steel reinforcement", Concrete Engineering International 3, 5 (2001) 59-62.
- [4] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutierrez, S. Palacín, L. Soriano, H. Takenouti, "Pasivación de aceros inoxidables dúplex en disoluciones que simulan el hormigón contaminado con cloruros", Materiales de construcción 57, 288 (2007) 17-32.

- [5] S. Fajardo, et al., "Low-nickel stainless steel passive film in simulated concrete pore solution: A SIMS study". *Applied Surface Science* 256 (2010) 6139-6143.
- [6] N.R. Baddoo, "Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities". *Journal of Constructional Steel Research* 64 (2008) 1199-1206.
- [7] E.E. Rees, et al., "Low energy SIMS characterisation of ultra thin oxides on ferrous alloys". *Applied Surface Science* 203-204 (2003) 660-664.
- [8] R. Merello, et al., "Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn–N duplex stainless steels". *Corrosion Science* 45 (2003) 909-921.
- [9] S.J. Pawel, E.E. Stanbury, C.D. Lundin, "Role of nitrogen in the pitting resistance of cast duplex CF-type stainless steels". *Corrosion* 45 (1989) 125-133.
- [10] Highways Agency, *Design Manual for Roads and Bridge. Volume 1. Section 3. Part 15: BA 84/02 Use of Stainless Steel Reinforcement in Highway Structures* (London, U.K.: Highways Agency, 2002).
- [11] G. Gedge, "Structural properties of stainless steel rebar" in: *Symposium Structural applications of stainless steel in building and architecture, EUROINOX (2000), Bruselas. (www.euro-inox.org)*.
- [12] S. Qian, D. Qu, G. Coates, "Galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcements", *Canadian Metallurgical Quarterly* 4, 45 (2006) 475-484.
- [13] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, M.F. Montemor, X.R. Nova, G. Pena, M.C. Pérez, "Galvanic coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline media", *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2271-2279.
- [14] M. Stern, A.L. Geary, *Journal of the Electrochemical Society* 104, 1 (1957) 56-63.
- [15] D. Addari, B. Elsener, A. Rossi, "Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions". *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8078-8086.