

Pasivación de aceros inoxidable dúplex en disoluciones que simulan el hormigón contaminado con cloruros

Passivation of duplex stainless steels in solutions simulating chloride-contaminated concrete

A. Bautista^(*), G. Blanco^(*), F. Velasco^(*), A. Gutiérrez^(**), S. Palacín^(**), L. Soriano^(**) y H. Takenouti^(***)

Recepción/Received: 3-IX-06
Aceptación/Accepted: 2-IV-07

RESUMEN

La mayoría de los estudios publicados hasta el momento sobre el comportamiento frente a la corrosión de armaduras de acero inoxidable se basan en aceros austeníticos. Sin embargo, la presencia en el mercado de aceros corrugados dúplex es cada vez más importante. En este trabajo se analiza la pasividad de un acero inoxidable dúplex tipo 2205 en comparación con la de un inoxidable austenítico tipo 304. Los ensayos de polarización en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruros confirman el excepcional comportamiento de los aceros dúplex. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) informa de que la capa pasiva generada en aceros inoxidables dúplex en medios que simulan la disolución de los poros del hormigón posee mayor contenido en óxidos de Cr que la formada en aire. También se puede deducir de los resultados de XPS que los óxidos de Fe de la capa pasiva de los aceros dúplex se encuentran en forma de Fe_3O_4 en las disoluciones que simulan el hormigón en vez de en forma de Fe_2O_3 , como ocurre en aceros dúplex expuestos al aire. La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) permite realizar un seguimiento de las transformaciones que tienen lugar en la capa pasiva y analizar los factores que influyen en ellas.

Palabras clave: aceros inoxidables, cloruros, hormigón armado, corrosión, pasivación.

SUMMARY

Most studies published to date on the corrosion behaviour of stainless reinforcing steel are based on austenitic steel. The market presence of corrugated duplex steel is growing, however. The present study compared passivity in 2205 type duplex and 304 type austenitic stainless steel. Polarization tests in chloride-containing $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions confirmed the exceptional performance of duplex steels. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that the passive layer generated on duplex stainless steel in media simulating concrete pore solutions had a higher Cr content than the layer formed on steel in contact with the air. The XPS results also revealed that in duplex steel the form adopted by the passive layer Fe oxides was Fe_3O_4 in the solutions simulating concrete, rather than Fe_2O_3 , as in duplex steel exposed to air. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) can be used to monitor the transformations taking place in the passive layer and analyze the factors involved.

Keywords: stainless steel, chlorides, reinforced concrete, corrosion, passivation.

^(*) Universidad Carlos III de Madrid (Madrid, España).
^(**) Universidad Autónoma de Madrid (Madrid, España).
^(***) CNRS-UPMC, París (París, Francia).

1. INTRODUCCIÓN

En ambientes marinos, la principal causa de deterioro de las estructuras de hormigón armado es la corrosión de los tradicionales refuerzos de acero al carbono. La corrosión del acero, originada por los cloruros que abundan en estos ambientes (1, 2), causa el agrietamiento y desprendimiento parcial de la cubierta de hormigón y la disminución de las propiedades mecánicas de la estructura (3). Por ello, las estructuras expuestas en ambientes marinos requieren inspecciones con periodicidad más reducida, reparaciones más frecuentes y tienen un mantenimiento más caro. Por ejemplo, la sustitución de las barras de acero dañadas por la corrosión durante la vida en servicio de la estructura puede terminar suponiendo un incremento en el coste sobre el precio inicial de la estructura cercano al 20% (4).

Existen especificaciones para estructuras expuestas en ambientes marinos en cuanto a la calidad y espesor del hormigón y el empleo de inhibidores que, a costa de un incremento en el precio inicial, logran reducir las necesidades de mantenimiento y reparación, pero no eliminan el riesgo de corrosión (5). Uno de los métodos más fiables para asegurar la durabilidad de las estructuras de hormigón armado expuestas en ambientes de elevada agresividad es el empleo de armaduras de acero inoxidable. Estos materiales son mucho más resistentes a la corrosión por cloruros y a la carbonatación que los aceros al carbono (6). Existen otras técnicas capaces de asegurar la durabilidad de las estructuras de hormigón armado en ambientes marinos, como la protección catódica. Sin embargo, se han publicado estudios que demuestran que, aunque el acero inoxidable tiene un coste inicial mayor, a largo plazo puede llegar a resultar más barato que la protección catódica (7, 8), pues esta última técnica requiere un mantenimiento continuo realizado por personal especializado.

Los aceros inoxidables se emplean actualmente en las zonas más críticas de nuevas estructuras (como las zonas de marea en puentes en áreas marinas) (9). Se estima que una cantidad de acero inoxidable comprendida entre el 5 y el 10% del volumen total de armaduras de una estructura es suficiente para garantizar su durabilidad en ambientes de elevada agresividad (7). Se ha demostrado, mediante análisis económicos, que esta estrategia resulta rentable siempre que el empleo de armaduras de acero inoxidable no aumente el precio inicial de la obra por encima del 14% (10). El empleo de armaduras de acero inoxidable en zonas críticas suele suponer un incremento en el precio de la estructura de entre un 5 y un 15%, dependiendo mucho del tipo de estructura y la composición del acero inoxidable seleccionado (6). Un puente en el que se sustituyan parcialmente

1. INTRODUCTION

The primary cause of reinforced concrete deterioration in maritime environments is the corrosion of traditional carbon steel reinforcing bars. Steel corrosion, prompted by the high concentration of chlorides in such environments (1, 2), occasions cracking and partial detachment of the concrete cover and a concomitant decline in the mechanical strength of the structure (3). For this reason, structures exposed to marine environments call for more frequent inspection and repair and are subject to costlier maintenance. The cost of replacing corrosion-damaged steel bars during the service life of the structure may, for instance, amount to nearly 20% over the initial cost of the structure (4).

The existing specifications on the quality and thickness of the concrete cover and the use of inhibitors in structures so exposed reduce maintenance and repair needs at the expense of raising the initial price, but they do not eliminate corrosion risk altogether (5). One of the most reliable methods for ensuring the durability of reinforced concrete structures exposed to highly aggressive environments is to use stainless steel rebar. This material is much more chloride- and carbonation-corrosion resistant than carbon steel (6). Cathodic protection is one of several other techniques for ensuring reinforced concrete durability in marine environments. Some authors have shown, however, that while stainless steel increases initial costs, in the long term it may be less expensive than cathodic protection (7, 8), which requires continuous maintenance by specialized personnel.

Stainless steel is presently used in the most critical areas of new structures (such as tidal zones in bridges in maritime regions) (9). Stainless steel in a proportion of from five to ten per cent of the total reinforcement volume in a structure is estimated to suffice to guarantee concrete durability in highly aggressive environments (7). Economic analyses have shown that this strategy is cost-effective providing the use of stainless steel reinforcement raises the initial price of the works by no more than 14% (10). The use of stainless steel reinforcement in critical zones generally entails a five- to ten-per cent cost increase, depending largely on the type of structure and the composition of the stainless steel chosen (6). A bridge in which carbon steel reinforcement is partially replaced by stainless steel in an amount that raises the initial cost by

las armaduras de acero al carbono por armaduras de acero inoxidable en una cantidad tal que suponga un incremento del 10% en su precio inicial puede llegar a reducir en un 50% sus costes acumulativos durante toda su vida en servicio (11).

El acero inoxidable, por su mayor resistencia a la corrosión, constituye una opción muy interesante para la fabricación de armaduras para elementos ligeros, que han de tener un espesor de hormigón pequeño, o en elementos especialmente sensibles. En Alemania, Dinamarca o Finlandia, el empleo de armaduras de acero inoxidable es frecuente en balcones y piscinas (12), para evitar los problemas de seguridad que acarrearía la corrosión de los refuerzos.

Otra aplicación común de las armaduras de acero inoxidable es la reparación de estructuras dañadas por corrosión (13). La sustitución de las armaduras corroídas por otras de acero inoxidable posee claros atractivos en comparación con otros métodos tradicionales (14), especialmente allí donde resulta imposible aumentar el espesor del recubrimiento de hormigón y el medio ya se haya revelado muy agresivo.

La mayor parte de los estudios científicos sobre la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables en hormigón publicados hasta el momento se refieren a los aceros austeníticos tipos AISI 304 y 316 (7, 15-25), que son los que han tenido mayor presencia comercial. El empleo de aceros inoxidables dúplex es otra opción que cada día cobra más importancia, dadas las excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión que, por extrapolación de su comportamiento en otros medios, se les puede suponer a estos materiales. Sin embargo, la información bibliográfica existente hasta el momento sobre el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables dúplex en hormigón o medios que lo simulan es limitada, sobre todo teniendo en cuenta el peso que este material está adquiriendo en el mercado (9, 13). Los resultados publicados consisten esencialmente en datos electroquímicos de corriente continua. Dependiendo de las condiciones y las técnicas empleadas en los estudios, se han obtenido resultados que sugieren que los aceros inoxidables dúplex tienen un comportamiento frente a la corrosión comparable al de los austeníticos 304 y 316 (26, 27) o superior (28-30). Por otra parte, la estructura de la capa pasiva que se genera en disoluciones de NaOH 0,1 M en aceros dúplex tipo SAF 2205 tras la realización de voltametrías cíclicas se ha caracterizado electroquímicamente y mediante técnicas de análisis de superficies (31-33). En este trabajo se analizan las diferencias que presenta la pasividad del tipo de acero inoxidable dúplex corrugado con presencia más significativa en el mercado (el SAF 2205) con la del austenítico más común (el AISI 304), empleando tanto técnicas electroquímicas de corriente continua y alterna, como de análisis de superficies (espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, XPS).

10% may lower cumulative costs across the entire service life by 50% (11).

Given its higher corrosion resistance, stainless steel is particularly apt for the manufacture of reinforcement for lightweight structures that call for a thin concrete cover, or for particularly sensitive members. In Germany, Denmark and Finland stainless steel reinforcement is commonly used in balconies and swimming pools (12) to prevent the safety problems generated by reinforcement corrosion.

Another common use of stainless steel reinforcement is to repair corrosion-damaged structures (13). The replacement of corroded rebar with stainless steel reinforcement has obvious advantages over other traditional methods (14), particularly where the concrete cover cannot be thickened and the environment has proved to be very aggressive.

Most scientific studies on stainless steel corrosion resistance published to date refer to AISI 304 and 316 austenitic steel (7, 15-25), the two most prevalent types on the market. The use of duplex stainless steel is another option of growing importance, in light of the excellent mechanical properties and corrosion resistance that may be assumed for this material by extrapolation from its behaviour in other environments. And yet the information presently available in the literature on the performance of duplex stainless steel in concrete or media simulating concrete is limited, particularly in relation to its market share (9, 13). The results published consist essentially in direct current electrochemical data. Depending on the conditions and techniques used in such studies, the results obtained suggest that the corrosion behaviour of duplex stainless steel is comparable to (26, 27) or better than (28-30) the performance of 304 and 316 type austenitic steel. Moreover, the structure of the passive layer generated on SAF 2205 type duplex stainless steel in 0.1-M NaOH solutions after cyclic voltammetry has been characterized both electrochemically and by means of surface analysis techniques (31-33). The present paper analyzes the differences in passivity between the most commercially significant corrugated duplex stainless steel (SAF 2205) and the most common type of austenitic steel (AISI 304). Both direct and alternating current electrochemical procedures and surface analysis techniques (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) were used.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

Se han estudiado barras corrugadas de acero inoxidable dúplex tipo SAF 2205 y austenítico tipo AISI 304 cuyas composiciones y diámetros aparecen en la Tabla 1.

La susceptibilidad a la corrosión por picaduras de los aceros corrugados se evaluó en disoluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con un $\text{pH} \approx 12,6$, y con 0,5% de NaCl en peso mediante curvas de polarización cíclicas. Como electrodos de trabajo se emplearon trozos de barra corrugada de 2 cm de longitud, cuya superficie no había sido modificada en forma alguna. Como electrodo de referencia se utilizó uno de calomelanos saturado (ECS) y como contraelectrodo, uno de platino. Las curvas de polarización se realizaron tras 20 h de exposición en la disolución para estabilizar el potencial de corrosión (E_{corr}). Las medidas se iniciaron a $-150 \text{ mV vs. } E_{\text{corr}}$ y la velocidad de barrido fue $0,17 \text{ mV/s}$. La dirección del barrido de potencial se invirtió cuando la corriente era 10^{-4} A/cm^2 (pues se comprobó que era un valor suficientemente alto para determinar con claridad los potenciales de picadura y suficientemente bajo para proporcionar sensibilidad en los estudios de repasivación). El barrido de vuelta se concluyó en el E_{corr} .

Las transformaciones de la capa pasiva de los aceros inoxidables debido a su exposición en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturadas y con 0,5% NaCl se han seguido mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). La configuración de celda electroquímica empleada fue similar a la utilizada en medidas de corriente continua, usándose dos tipos diferentes de muestras de acero inoxidable como electrodo de trabajo. En un caso, se emplearon secciones transversales de las barras corrugadas. Para preparar los electrodos de trabajo, las barras corrugadas fueron sometidas a un rebaje mecánico hasta alcanzar un diámetro de 5 mm, posteriormente se recubrió su superficie mediante un proceso de catáforesis, se embutieron y la superficie expuesta se desbastó con lijas de SiC hasta grado 320. Las medidas de impedancia se iniciaron a los 10 s de encontrarse la pieza expuesta a la disolución, siendo el barrido de frecuencias de las 9 primeras medidas de 10 kHz hasta 10 mHz; el intervalo de tiempo transcurrido entre la finalización de una medida y

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The composition and diameters of the SAF 2205 corrugated and AISI 304 austenitic stainless steel bars studied are given in Table 1.

The susceptibility of corrugated steel to pitting in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solutions with a pH of approximately 12.6 and containing 0.5% NaCl by weight was assessed by means of cyclic polarization curves. The working electrodes used were 2-cm long corrugated bars whose surface had not been modified in any way whatsoever. A saturated calomel electrode (SCE) was used as the standard and a platinum cell as the counter electrode. The polarization curves were plotted after 20 h of exposure to the solution to stabilize the corrosion potential (E_{corr}). Measurements were initiated at $-150 \text{ mV vs. } E_{\text{corr}}$ and the scanning rate was 0.17 mV/s . The potential scanning direction was inverted when the current was 10^{-4} A/cm^2 (a value found to be sufficiently high to clearly determine pitting potentials and sufficiently low to ensure sensitivity in repassivation studies). The reverse scan was concluded at the E_{corr} .

The transformations taking place in the passive layer formed on stainless steel exposed to 0.5% NaCl, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -saturated solutions were monitored by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The configuration of the electrochemical cell used was similar to the one used in direct current measurements, although the working electrodes consisted in two different types of stainless steel samples. In one case, corrugated bar cross-sections were used. To prepare the working electrodes, the bar diameter was mechanically reduced to 5 mm, the bars were subsequently coated via cathoresis and drawn and the exposed surface was polished with SiC emery cloth to grade 320. Impedance measurements were begun 10 s after the specimen was exposed to the solution. In the first nine measurements the frequency scanning range was 10 kHz to 10 mHz and the interval between the end of one measurement and the beginning of the next was 60 s. From the tenth measurement onward the spectra were logged over a range of 10 kHz to 2 mHz

Tabla 1 / Table 1
Composición química y diámetro de los aceros inoxidables corrugados estudiados
Chemical composition and diameter of the corrugated stainless steel studied

Tipo Type	Ø (mm)	Composición química / Chemical composition										
		% Cr	% Ni	% Mo	% Mn	% S	% C	% Si	% Cu	% N	% Co	% Fe
2205	11	22.49	4.72	3.22	1.42	0.001	0.029	0.39	0.24	0.17	0.05	Bal.
304	8	18.33	8.12	0.30	1.72	0.002	0.063	0.31	0.32	0.04	0.13	Bal.

el comienzo de la siguiente fue de 60 s. A partir de la décima medida los espectros se registraron de 10 kHz a 2 MHz, espaciando 1 h cada medida. Los últimos espectros se registraron de 10 kHz hasta 1 MHz, aumentando el intervalo entre medida y medida a 2 h. El experimento se diseñó así para que no hubiera solape entre el final de un ensayo y el comienzo del siguiente, y para poder obtener la mayor densidad de puntos en el tiempo total de realización de las medidas. Además, por otro lado, se realizaron medidas de EIE en barras a las que no se les había eliminado la corruga, similares a las utilizadas para las medidas de corriente continua. En este caso, las medidas de EIE fueron tomadas a las 2 h y a las 18 h de exposición a las disoluciones estudiadas, barriendo intervalos de frecuencias de 100 kHz a 1 MHz. El ajuste y simulación de todos los espectros de impedancia obtenidos se llevaron a cabo mediante un *software* basado en el método SIMPLEX. Éste es un *software* no comercial, desarrollado en el UPR-15 del CNRS, cuya eficacia se ha venido comprobando y optimizando constantemente durante muchos años.

La composición de la capa pasiva de los corrugados inoxidables en aire y tras 10 días de exposición a disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturadas con y sin cloruros, se analizó mediante XPS. Para realizar análisis con esta técnica se aconseja que las muestras sean lo más planas posibles, porque los analizadores de electrones están diseñados para trabajar con esta geometría. Para evitar ruidos e imprecisiones en los resultados de los análisis, se ha tenido que caracterizar la capa pasiva en cortes transversales de las barras y no en su superficie. Las muestras de acero inoxidable se introdujeron en una cámara estándar de análisis de superficies, equipada con una fuente de rayos X de doble ánodo (Mg y Al), y un analizador de electrones hemisférico, modelo VG-CLAM4. Previamente a la introducción de las muestras en la cámara de vacío, se secaron con nitrógeno a presión, sin someterlas posteriormente a ningún otro tratamiento de limpieza de la superficie, para no modificar su composición ni su estado de oxidación. Se han tenido en cuenta los factores de sensibilidad correspondientes a los diferentes elementos detectados para calcular sus concentraciones relativas en las capas pasivas estudiadas. Los datos experimentales se ajustaron por mínimos cuadrados, utilizando funciones de Lorentz para los picos de fotoemisión, convolucionadas con gaussianas para simular la resolución experimental, que resultó ser $\Delta E \approx 0,67$ eV. El fondo de los espectros se describió mediante la aproximación integral de Shirley.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En disoluciones que simulan las contenidas dentro de los poros del hormigón contaminado por cloruros, los corrugados de acero inoxidable muestran un comportamiento

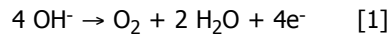
at 1-h intervals. The final spectra were logged over a range of 10 kHz to 1 MHz, and the inter-measurement interval was increased to 2 h. The experiment was so designed to prevent overlapping between the end of one test and the beginning of the next and to obtain the highest possible density of points in the total measuring time. EIS measurements were also taken on bars similar to the ones used in direct current measurements, i.e., without removing the corrugated flange. In this case the EIS measurements were taken after two and eighteen hours of exposure to the solutions, with frequency scanning ranging from 100 kHz to 1 MHz. All the impedance spectra obtained were fitted and simulated with SIMPLEX-based software. The effectiveness of this non-commercial software, developed by the French National Scientific Research Centre's Partnering Network Unit 15, has been verified and optimized over a period of many years.

The composition of the passive layer on corrugated stainless rebar stored in air or exposed to chloride-containing and chloride-free saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions for ten days was found with XPS. In this technique the samples must be rendered as flat as possible because the electron analyzers are designed for that geometry. To avoid noise and imprecision, the passive layer had to be characterized on bar cross-sections rather than on the surface. The stainless steel samples were placed in a standard surface analysis chamber equipped with a dual anode (Mg and Al) X-ray source and a VG-CLAM4 semi-spherical electron analyzer. Before placing the samples in the vacuum chamber they were dried with pressurized nitrogen but subjected to no other surface cleaning so as not to modify their composition or state of oxidation. The sensitivity factors of the elements detected were taken into account when calculating their relative concentrations in the passive layers studied. The experimental data were adjusted via minimum squares, using Lorentz functions for the photoemission peaks, convoluted with Gaussian peaks to simulate experimental resolution, which was found to be $\Delta E \approx 0,67$ eV. Shirley's integral approximation was used to describe the background spectra.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In solutions simulating the content of chloride-contaminated concrete pores, corrugated stainless steel performed clearly better than uncoated corrugated carbon

claramente mejor que el de los corrugados de acero al carbono desnudo, tal y como puede apreciarse en las curvas de polarización de la Figura 1. En esas condiciones, el acero al carbono presenta una intensidad de corrosión unos 2 órdenes de magnitud superior a la de los aceros inoxidables. Además, la curva del acero al carbono muestra un brusco aumento de la intensidad de corriente al imponer sobrepotenciales ligeramente superiores a 300 mV. Los aceros inoxidables, por el contrario, muestran una zona pasiva claramente definida y de longitud considerable. En los aceros corrugados tipo 304 aparecen picaduras sólo tras imponer sobrepotenciales anódicos de unos 850 mV. Este ataque localizado, una vez iniciado, da lugar a picaduras grandes y difíciles de reparar. En los corrugados tipo 2205, con una longitud de zona pasiva aparentemente muy similar, resulta imposible provocar la corrosión en estos medios. La forma de la curva, el potencial al que tiene lugar el aumento de corriente y el aspecto de la probeta tras el ensayo, confirman que el aumento de densidad de corriente que se observa a potenciales superiores a 600 mV vs. ECS para los aceros dúplex se debe a la oxidación de los iones hidroxilo de la disolución:



steel, as the polarization curves in Figure 1 show. Under these conditions, the corrosion intensity was around two orders of magnitude higher in carbon than in stainless steel. Moreover, in carbon steel the current intensity rose abruptly in the presence of overvoltage values slightly higher than 300 mV. Stainless steel, on the contrary, exhibited a clearly defined and fairly long passive zone. No pits appeared in 304 type corrugated stainless steel until the anodic overvoltage reached values of around 850 mV. Once this localized attack was initiated, however, it generated large pits difficult to repassivate. By contrast, corrosion could not be provoked in these media in 2205 type corrugated steel, despite its apparently similar passive zone. The shape of the curve, the potential at which current rose and the appearance of the duplex steel specimen after the test confirmed that the increase in current density observed at potentials of over 600 mV vs SCE was due to oxidation of the hydroxyl ions in the solution:

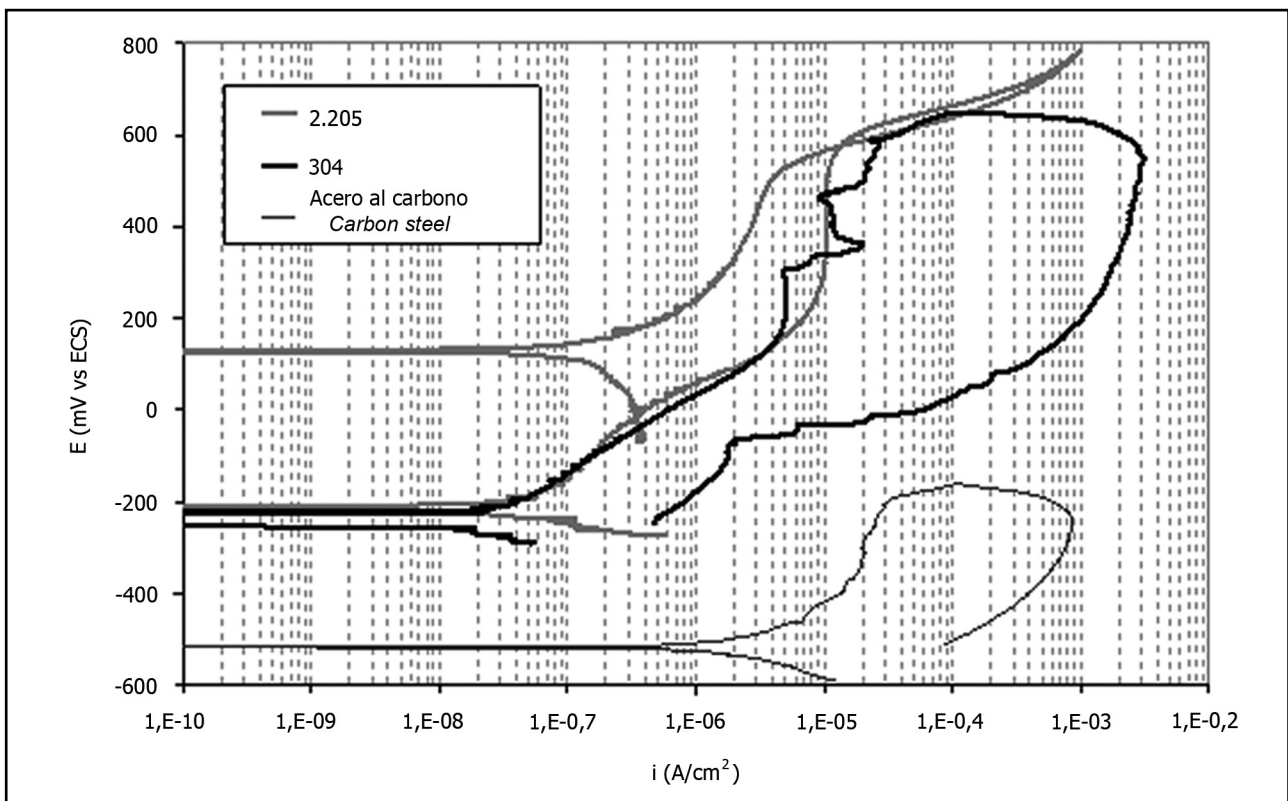


Figura 1. Curvas de polarización en disoluciones saturadas de Ca(OH)_2 con 0,5% de NaCl correspondientes a los aceros inoxidables 2205 y 304 y al acero al carbono.

Figure 1. Polarization curves for 2205 and 304 stainless steel and carbon steel exposed to saturated Ca(OH)_2 solutions containing 0.5% NaCl.

Estos resultados sugieren una práctica inmunidad de los aceros inoxidables dúplex en hormigón contaminado con contenidos moderadamente altos de cloruros, pues, por muy grande que sean las diferencias de potencial que aparezcan en la superficie de las armaduras debido a las irregularidades típicas de la intercara acero/hormigón, nunca se podrían alcanzar las condiciones de picadura. La curvas de la Figura 1 prueban, además, que el 2205 es capaz de mejorar el buen comportamiento que han demostrado ya en la práctica los corrugados de 304 (22).

Los espectros de XPS informan de que la capa pasiva de los aceros inoxidables corrugados en los diferentes medios estudiados está formada esencialmente por hierro y cromo. Las señales del cromo corresponden principalmente a la forma de Cr^{3+} , aunque en el caso de las disoluciones de $Ca(OH)_2$ se puede intuir también una pequeña contribución debida al Cr metálico a la derecha del pico $Cr2p_{1/2}$ (Figura 2). En la señal del hierro se pueden detectar, tanto en inoxidables expuestos al aire como en disolución, componentes correspondientes tanto a la forma metálica como a las formas oxidadas (Figura 3). La Tabla 2 muestra la información obtenida mediante XPS sobre la composición de la capa pasiva de los aceros inoxidables corrugados en medios que simulan el hormigón contaminado con cloruros, dependiendo de la composición del acero. En el tipo 304, cuyo porcentaje de Ni en el metal base es casi el doble que en el tipo 2205, se puede detectar una pequeña cantidad de níquel oxidado. La limitada capacidad del Ni para incorporarse a la capa pasiva de los aceros inoxidables corrobora los resultados obtenidos por otros autores (33). La información más destacable que se puede deducir de los resultados de la Tabla 2 es que el contenido en Cr de la capa pasiva del acero inoxidable dúplex es mayor que el del acero austenítico. Esto está, obviamente, relacionado con la mayor cantidad de Cr en el acero base que presentan los corrugados dúplex (Tabla 1), pero también puede estar influido por su mayor contenido en Mo, según resultados de otros estudios (33). El Cr_2O_3 es un óxido muy estequiométrico, por lo que posee características protectoras mucho más pronunciadas que los óxidos de hierro. Su mayor porcentaje en la capa pasiva del 2205 explica por qué este tipo de corrugado es mucho menos susceptible a la corrosión por picaduras que el tipo 304 (Figura 1).

These results suggest that duplex stainless steel is virtually immune to corrosion in concrete contaminated with moderately high chloride concentrations, for the conditions required for pitting to occur could not be reached regardless of the magnitude of the differences in potential observed on the reinforcement surface due to the irregularities typical of the steel/concrete interface. The curves in Figure 1 show, moreover, that 2205 can improve on the good performance observed in actual practice in 304 corrugated steel (22).

The XPS spectra reveal that the passive layer generated on corrugated stainless steel in the media studied comprised primarily iron and chromium. The chromium signals corresponded chiefly to Cr^{3+} , although in the case of $Ca(OH)_2$ solutions, traces of metallic Cr could be observed to the right of the $Cr2p_{1/2}$ peak (Figure 2). Both metallic and oxidized forms could be detected in the iron signal recorded for the stainless steel specimens, whether they were exposed to air or the solution (Figure 3). Table 2 gives the XPS findings on the composition of the passive layer on the two types of corrugated stainless steel in media simulating chloride-contaminated concrete. Small amounts of oxidized nickel were detected in type 304, whose base metal Ni content nearly doubled the percentage found in type 2205. Such limited uptake of Ni in the passive layer on stainless steel corroborates the findings of other authors (33). The most relevant information that can be deduced from the results in Table 2 is that the Cr content was greater in the passive layer of duplex than of austenitic stainless steel. This is obviously related to the larger amount of Cr in the duplex base steel (Table 1), but may also be impacted by the higher Mo content, according to other reports (33). Cr_2O_3 is a highly stoichiometric oxide and therefore affords much greater protection than the iron oxides. The higher percentage of this compound in the passive layer on 2205 would explain why this type of reinforcement is much less susceptible to pitting corrosion than type 304 (Figure 1).

Tabla 2 / Table 2

Distribución de cationes metálicos en la capa pasiva formada sobre barras de acero inoxidable corrugado expuestas en disoluciones de $Ca(OH)_2$ saturadas con cloruros
Distribution of the metallic cations in the passive layer formed on corrugated stainless steel rebar exposed to chloride-containing saturated $Ca(OH)_2$ solutions

	Cr (%)	Fe (%)	Ni (%)
2205	71.1	28.9	0.0
304	56.4	39.3	4.3

La composición de la capa pasivante de los aceros inoxidables está también condicionada por el medio en el que están expuestos. En la Figura 4, calculada a partir de espectros de XPS como los mostrados en las Figuras 2 y 3, puede observarse que la capa pasiva del 2205 expuesto al aire está formada por óxidos de Fe y Cr en partes iguales. La inmersión en medios alcalinos induce transformaciones en las capas que provocan su enriquecimiento en óxido de cromo, aumentando, por tanto, sus características protectoras. Además, en medio alcalino se generan capas pasivas de espesor considerablemente menor que las formadas en aire (disminuye la intensidad de las señales correspondientes a cationes metálicos y aumenta la intensidad de aquellas correspondientes a Fe sin oxidar). Esto también se puede deducir a partir de la observación cualitativa de las intensidades de los picos en la Figura 2, donde en aire la señal de Cr metálico es inapreciable. Estos resultados indican que hay una disolución parcial de los óxidos de hierro de la capa pasiva en estos medios.

The composition of the passivating layer on stainless steel is also conditioned by the environment to which it is exposed. Figure 4, which was calculated from XPS spectra such as shown in Figures 2 and 3, shows that when 2205 was exposed to air the passive layer consisted in equal proportions of Fe and Cr oxides. Immersion in alkaline media, in turn, induced transformations in the layer that raised the chromium oxide content and with it the protection afforded. Moreover, the passive layers generated in alkaline media were substantially thinner than the layers formed in air (the intensity of signals corresponding to metallic cations declined and the intensity of non-oxidized Fe signals rose). This may also be deduced from the qualitative observation of peak intensities in Figure 2, where the signal for metallic Cr is imperceptible in samples exposed to air. These results show that the iron oxides in the passive layer were partially dissolved in such media.

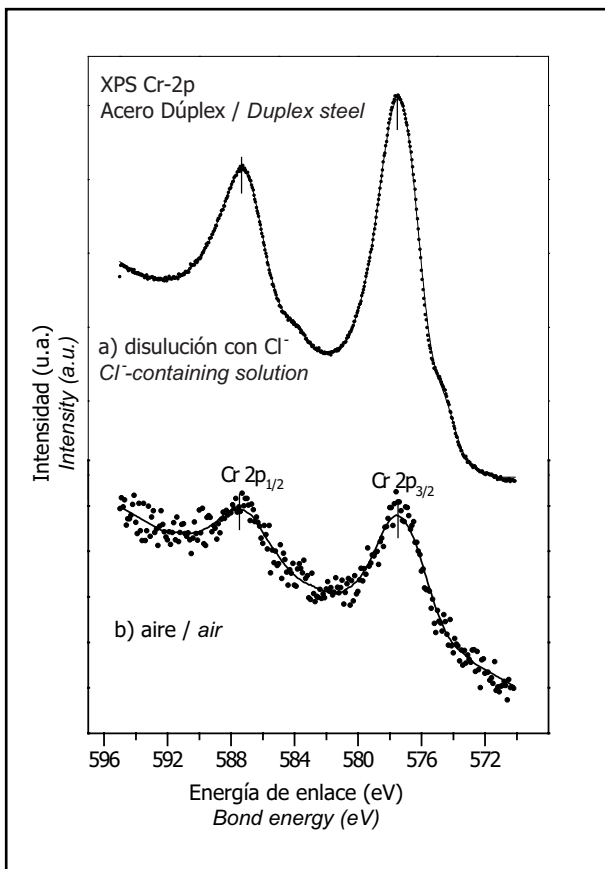


Figura 2. Espectro XPS del pico de Cr para la capa pasiva del acero inoxidable tipo 2205 formada: (a) en aire; (b) sumergido en disoluciones saturadas de Ca(OH)_2 con cloruros.
 Figure 2. XPS spectrum of the Cr peak on the 2205 stainless steel passive layer formed: (a) in air; (b) in chloride-containing saturated Ca(OH)_2 solutions.

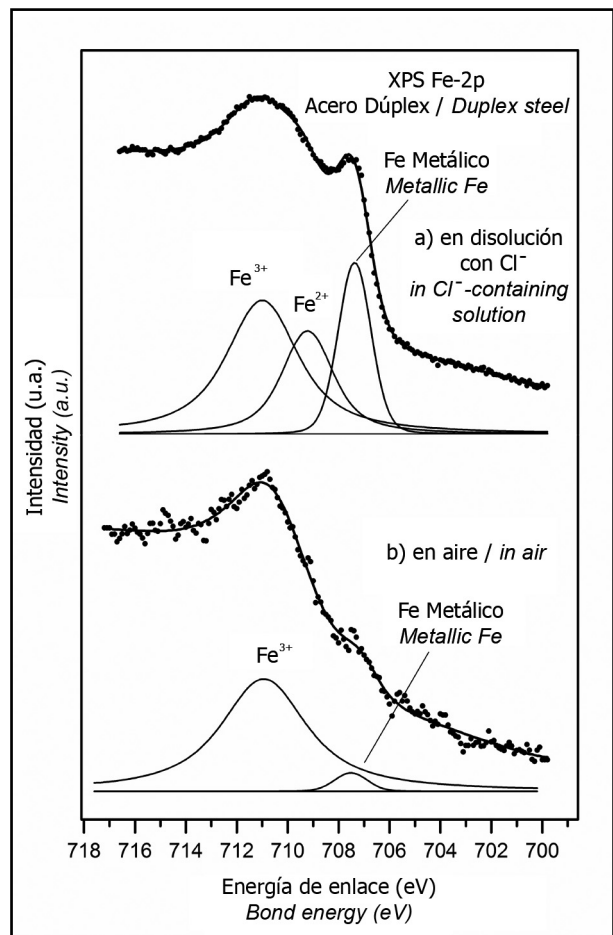


Figura 3. Deconvolución del pico de Fe obtenido mediante XPS para la capa pasiva del acero inoxidable tipo 2205 formada: (a) en aire; (b) sumergido en disoluciones saturadas de Ca(OH)_2 con cloruros.
 Figure 3. Deconvolution of the XPS Fe peak obtained for the 2205 stainless steel passive layer formed: (a) in air; (b) in chloride-containing saturated Ca(OH)_2 solutions.

Por otro lado, la presencia de cloruros en el medio siempre favorece la formación de óxidos de hierro, por lo que la relación entre cationes Cr/Fe es menor en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruros que en disoluciones sin ellos (Figura 4). Sin embargo, aun con porcentajes de cloruros bastante elevados (del 0,5%), el efecto del pH del medio hace que la capa pasiva del acero dúplex tenga una composición claramente más protectora que la que presenta este mismo material expuesto al aire.

La Figura 3 muestra los resultados de la deconvolución del pico de hierro para el acero dúplex al aire y expuesto en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contaminadas con cloruros. De ella se puede deducir también que el hierro presente en la capa pasiva cuando el acero se encuentra al aire está esencialmente en forma de Fe_2O_3 , ya que en el análisis no se ha detectado la presencia del catión Fe^{2+} . Sin embargo, cuando el acero es expuesto a disoluciones que simulan las contenidas en los poros del hormigón, el estado de oxidación de los cationes Fe en la capa pasiva varía. Aparece Fe^{2+} junto al Fe^{3+} , en una proporción similar a aquella en la que se encuentran ambos cationes en la magnetita. Mediante la técnica resulta imposible discernir si se trata exactamente de magnetita o de una mezcla de Fe_2O_3 y FeO en esas proporciones, pero, teniendo en cuenta los diagramas de Pourbaix del sistema para las condiciones E-pH contempladas y la bibliografía existente sobre la naturaleza que tienden a adoptar los óxidos de hierro formados en acero al carbono en

In another vein, since the presence of chlorides in the medium favours iron oxide formation, the Cr/Fe cation ratio was lower in the chloride-containing than in the chloride-free $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions (Figure 4). Nonetheless, even with relatively high percentages of chloride (0.5%), in duplex steel the effect of the pH generated a passive layer with a clearly more protective composition than found in the layer on the material exposed to air.

Figure 3 shows the results of deconvoluting the iron peak for duplex steel after contact with air and exposure to chloride-contaminated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions. It also reveals that the iron present in the passive layer on the air samples was essentially in the form of Fe_2O_3 , for the analysis detected no Fe^{2+} . When the steel was exposed to solutions simulating the content of concrete pores, however, the oxidized state of Fe cations in the passive layer varied. Both Fe^{2+} and Fe^{3+} were detected, in proportions similar to those found in magnetite. While the information provided by this technique is insufficient to determine whether magnetite or merely a mix of Fe_2O_3 and FeO were present in the above proportions, in light of the Pourbaix diagrams for this system under the E-pH conditions studied and the literature on the form that iron oxides tend to adopt in carbon steel in such media (34), it seems logical to conclude that magnetite was indeed present. The conversion of Fe_2O_3 into Fe_3O_4 when the stainless steel was submerged in $\text{Ca}(\text{OH})_2$

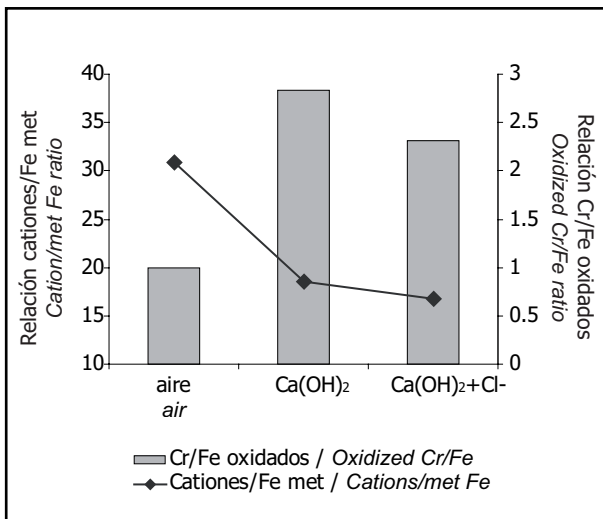


Figura 4. Relación entre las cantidades de cationes Cr y Fe detectadas mediante XPS en la capa pasiva que se forma en el acero inoxidable dúplex en diferentes medios. También se incluye la relación entre las señales de los cationes metálicos detectados y la del Fe metálico.

Figure 4. Cr: Fe cation ratio detected by XPS in the passive layer formed on duplex stainless steel in different media. The ratios between the metallic cations detected and metallic Fe are also included.

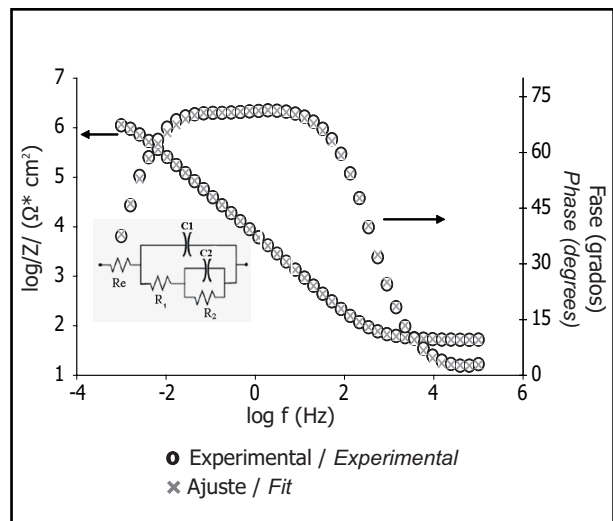
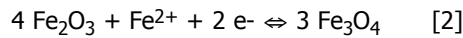


Figura 5. Espectros de impedancia experimental y simulado de un acero 2205 tras 2 h de inmersión en una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruros. El circuito equivalente utilizado para la simulación también se incluye en la figura.

Figure 5. Experimental and simulated impedance spectra for 2205 steel after 2h of immersion in a chloride-containing saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution. The equivalent circuit used for the simulation is also included in the figure.

estos medios (34), parece lógico concluir que se trata de magnetita. La transformación de la Fe_2O_3 en Fe_3O_4 al sumergir los aceros inoxidable en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tiene que tener lugar a través de la reacción:



Este tipo de transformaciones magemita-magnetita ya han sido caracterizadas estructuralmente por otros autores (35), y se han usado para explicar los procesos redox que tienen lugar en el acero al carbono embebido en hormigón (34).

Todo esto permite deducir que la exposición en un medio alcalino provoca un aumento de la capacidad protectora de la capa pasiva (Figura 1) porque hay una oxidación del Cr^0 del metal base a Cr^{3+} (Figura 4) y, simultáneamente, una oxidación del Fe^0 del metal base a Fe^{2+} . Los cationes Fe^{2+} difunden a través del óxido de cromo hasta la red de la magemita, provocando la transformación de ésta en magnetita, según el proceso descrito en la Ecuación [2].

Las medidas de EIE de la superficie corrugada de los aceros inoxidable estudiados para diferentes tiempos de exposición en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturadas, con y sin cloruros, permiten obtener espectros como el que se ve en la Figura 5, que corresponde al inoxidable tipo 2205 tras 2 h de inmersión en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruros. El análisis mediante métodos de simulación de los datos experimentales permite deducir que, en todos los espectros, aparecen dos constantes de tiempo bastante solapadas. Para su interpretación se ha seleccionado un circuito equivalente donde las dos constantes de tiempo se sitúan en cascada, por ser el modelo que ofrece una interpretación física de los resultados más coherente. Además, la calidad del ajuste de los datos experimentales que se puede obtener gracias a él es muy buena, tal y como se observa en el ejemplo de la Figura 5. La respuesta electroquímica medida parece corresponder exclusivamente a la Ecuación [2]. En dicha reacción, la transformación de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 tiene lugar mediante un proceso de electrosorción, mediante el cual los cationes Fe^{2+} van ocupando posiciones en la red del Fe_2O_3 . Este proceso es similar al que tiene lugar en los supercondensadores utilizados para almacenar energía eléctrica (36). La constante de tiempo de bajas frecuencias (R_2 , EFC2) estaría relacionada con el proceso de adsorción. En este caso, EFC2 no estaría relacionado con una capacidad electrostática, sino con una pseudocapacidad definida como (34, 36):

$$C_2 = q_{\text{Fe}^{2+}} \cdot d\theta_{\text{Fe}^{2+}}/dE \quad [3]$$

donde $q_{\text{Fe}^{2+}}$ es la carga que implica la adsorción de una monocapa completa de Fe^{2+} en el Fe_2O_3 , y $\theta_{\text{Fe}^{2+}}$ es el

solutions must have taken place as per the following reaction:

This type of maghemite-magnetite transformation has been structurally characterized by other authors (35) and used to explain the redox processes observed in carbon steel embedded in concrete (34).

The inference of all the foregoing is that exposure to an alkaline medium enhances the protective capacity of the passive layer (Figure 1) because the base metal elements Cr^0 and Fe^0 oxidize to Cr^{3+} (Figure 4), and Fe^{2+} , respectively. The Fe^{2+} cations diffuse across the chromium oxide to the maghemite system, driving its conversion to magnetite via the process described in Equation [2].

The EIS measurements of the corrugated stainless steel surfaces exposed to chloride-containing and chloride-free $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated solutions for different times, yielded curves such as the one in Figure 5 (for 2205 type steel after 2 h of immersion in a chloride-containing $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution). An analysis of the experimental data via simulation methods revealed that all the spectra exhibited two time constants with substantial overlaps. The model selected to interpret this finding and the one affording the most coherent physical interpretation of the results was an equivalent circuit in which the two time constants cascade. Moreover, this model provides a very good fit for the experimental data, as observed in the example shown in Figure 5. The electrochemical response measured appeared to correspond to Equation [2] only. In that reaction, the conversion of Fe_2O_3 into Fe_3O_4 takes place via electrosorption, with Fe^{2+} cations progressively occupying positions in the Fe_2O_3 system. This is similar to the process that takes place in the supercondensers used to store electric power (36). The low frequency time constant (R_2 , EFC2) would be related to the adsorption process. In this case, EFC2 would be related not to electrostatic capacity, but to pseudocapacity defined as (34, 26):

where $q_{\text{Fe}^{2+}}$ is the charge denoting the adsorption of a complete monolayer of Fe^{2+} on the Fe_2O_3 , and $\theta_{\text{Fe}^{2+}}$ is

grado de cobertura de la capa de Fe_2O_3 por los cationes Fe^{2+} , que varía en función del potencial E al que se encuentre el sistema. La constante de tiempo de altas frecuencias ($R1$, $EFC1$) representaría el proceso de transferencia de carga que siempre implica una reacción de electroadsorción, en este caso el paso de Fe^{2+} a Fe^{3+} . $R1$ sería la resistencia faradaica del proceso de oxidación del Fe^{2+} y $EFC1$ estaría relacionado con el condensador de doble capa asociado a esa reacción.

Estos resultados permiten concluir que los procesos electroquímicos de oxidación de Cr^0 y Fe^0 a Cr^{3+} y Fe^{2+} , respectivamente, que tienen lugar en estos aceros en medios básicos sin polarizar, quedan enmascarados en los espectros de impedancia por los procesos de transformación redox de la capa pasiva. Es decir, que la información obtenida no permite obtener información sobre la velocidad de degradación del acero inoxidable base, que posiblemente ocurra a una intensidad menor que las transformaciones de la capa pasiva y por eso no se detecte. Las intensidades de corrosión que podrían calcularse a partir de los datos de impedancia aplicando la fórmula de Stern-Geary (37) son similares a las detectadas para corrugados inoxidables por técnicas de corriente continua en estos medios (38), por lo que muy probablemente las medidas de velocidad de corrosión con corriente continua conduzcan al mismo tipo de error.

La cuantificación de los parámetros deducidos de los espectros de impedancia realizados en diferentes condiciones y sobre distintos materiales permite llegar a conclusiones interesantes. Por ejemplo, en la Figura 6

the degree of coverage of the Fe_2O_3 layer by Fe^{2+} cations, which varies depending on the value of E or system potential at any given time. The high frequency time constant ($R1$, $EFC1$) would represent the charge transfer process, which always involves electroadsorption, in this case the conversion of Fe^{2+} to Fe^{3+} . $R1$ would be the faradic current for Fe^{2+} oxidation and $EFC1$ would be related to the double layer condenser associated with that reaction.

It may be concluded from these findings that the electrochemical oxidation of Cr^0 and Fe^0 to Cr^{3+} and Fe^{2+} , respectively, taking place in these types of steel in basic, unpolarized media is masked in the impedance spectra by the redox transformation occurring in the passive layer. In other words, the information obtained provides no insight into the rate of degeneration of the base stainless steel, which may proceed at a lower intensity than the passive layer transformations and therefore go undetected. Since the corrosion intensities that can be calculated from the impedance data by applying the Stern-Geary (37) formula are similar to those found with direct current techniques for corrugated stainless steel bars in these media (38), direct current corrosion rate measurements may in all likelihood be subject to the same type of error.

Interesting conclusions may be drawn from the parameter quantification deduced from the impedance spectra logged for different materials under different conditions. Figure 6 for instance shows that capacities $C1$ and $C2$

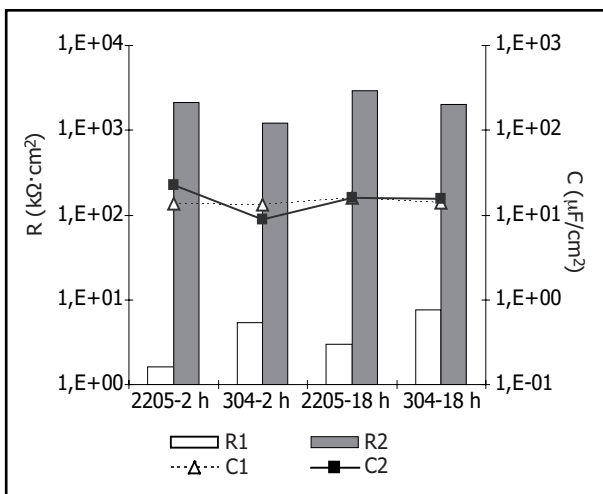


Figura 6. Parámetros obtenidos de los espectros de impedancia para aceros corrugados tipo 2205 y tipo 304 tras diferentes tiempos de exposición en disoluciones de $Ca(OH)_2$ con 0,5% NaCl.

Figure 6. Parameters obtained from the impedance spectra for 2205 and 304 corrugated steel after different exposure times in $Ca(OH)_2$ solutions containing 0.5% NaCl.

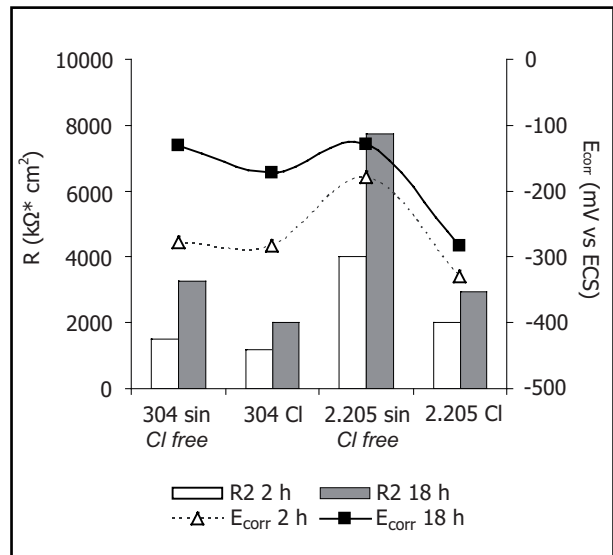


Figura 7. Influencia de la presencia de cloruros en el E_{corr} y en el valor de $R2$ calculado para aceros corrugados tipo 2205 y 304.

Figure 7. Impact of the presence of chloride on the E_{corr} and $R2$ values calculated for 2205 and 304 corrugated steel.

puede observarse que las capacidades C1 y C2, asociadas a EFC1 y EFC2, respectivamente, tienen valores en torno a 10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, que no varían significativamente con la composición del acero inoxidable, ni con el tiempo de exposición a la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruros (considerando siempre tiempos de exposición superiores a 2 h). La constancia en el valor de C1 es fácil de entender al representar el funcionamiento de un condensador de doble capa; la de la pseudocapacidad C2 es compatible con películas de óxido que ya hayan sufrido un alto grado de transformación previo al momento de la medida (36). El estudio de los valores de las resistencias permite concluir que, en estas condiciones, existe una diferencia entre R1 y R2 de aproximadamente unos 2 órdenes de magnitud para el 304 y 3 para el 2205, siendo R2 siempre mayor. Esto indica que el proceso más lento, y el que, consecuentemente, controla la velocidad del proceso descrito en la Ecuación [2], es la adsorción de los cationes Fe^{2+} en la capa pasiva.

La Figura 7 resume la influencia de diferentes factores en el valor de R2. El valor de R2 tiende a aumentar claramente con el tiempo de exposición en las disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es decir, que cuanto menos magemita residual vaya quedando en la capa pasiva, más difícil será que ésta se transforme a magnetita. Este aumento del grado de transformación de la capa pasiva, para un material dado, va acompañado, como hace predecir la teoría (36), por un desplazamiento del potencial de corrosión

associated with EFC1 and EFC2, respectively, exhibited values of around 10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, which did not vary significantly with stainless steel composition or time of exposure to a chloride-containing $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution (where exposure time was 2 h or over). The constancy of the C1 value is readily understood, as it represents the operation of a double layer condenser; and the constancy of pseudocapacity C2 is in turn compatible with oxide films undergoing substantial transformation before the measurement was taken (36). A study of the current values supports the conclusion that under these conditions, R2 was higher than R1 by approximately two and three orders of magnitude in 304 and 2205, respectively. This indicates that the slowest process and consequently the process regulating the rate of the reaction described in Equation [2] is Fe^{2+} adsorption on to the passive layer.

Figure 7 summarizes the effect of the different factors on the value of R2. This value clearly tended to rise with exposure time in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions; in other words, the lower the amount of residual maghemite remaining in the passive layer, the harder it was for conversion to magnetite to take place. This increase in the degree of transformation in the passive layer for a given material went hand-in-hand with a shift in corrosion potential to more anodic values, as would theoretically be expected

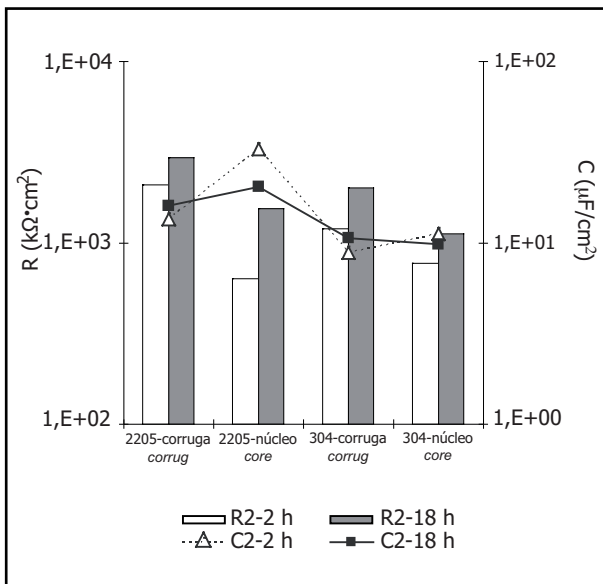


Figura 8. Evolución temporal de los parámetros deducidos a partir de los espectros de impedancia de los aceros dúplex desbastados y expuestos en disoluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con cloruros.

Figure 8. Variation over time of the parameters calculated from impedance spectra for ground duplex stainless steel exposed to chloride-containing saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions.

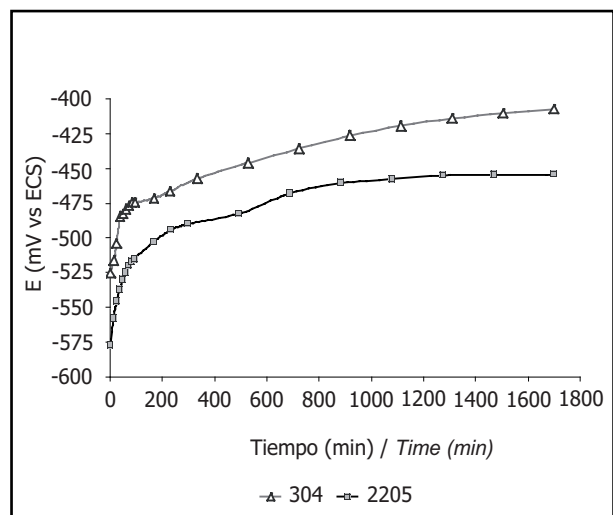


Figura 9. Evolución del E_{corr} de los núcleos de las barras de acero inoxidable 2205 y 304 debido a su inmersión en disoluciones saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturadas con 0,5% de NaCl. Figure 9. Variation in the E_{corr} of the cores of 2205 and 304 stainless steel bars during immersion in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions containing 0.5% NaCl.

hacia valores más anódicos. En la Figura 7 también se puede apreciar que el contenido en Cl^- disminuye el valor de R2 para un mismo tiempo de exposición, es decir, que la presencia de cloruros en el medio, aparentemente, favorece la transformación a magnetita de los óxidos de Fe de la capa pasiva. Probablemente la explicación de esa aparente disminución de R2 con el contenido de cloruros esté estrechamente relacionada con la mayor cantidad de óxidos de hierro que se generan en la capa pasiva en presencia de cloruros (Figura 4) y el menor grado de transformación previo que se puede deducir de sus valores de E_{corr} . (Los E_{corr} tienden a ser menores en los aceros expuestos en disoluciones con cloruros en comparación con los de los expuestos en disoluciones sin ellos, tal y como puede verse en Figura 7.) Por otro lado, y comparando la influencia de la composición del acero base en el valor de R2, se observa que las transformaciones magemita-magnetita están más impedidas en el acero 2205 que en el 304, siendo una posible explicación para esto el menor contenido en óxidos de Fe en la capa pasiva del primero (Tabla 2).

A diferencia de los datos de EIE representados en figuras anteriores, los de la Figura 8 corresponden a medidas realizadas en el núcleo de las barras corrugadas de acero inoxidable. Al cambiar el tipo de probeta, no se altera de forma esencial la forma del espectro ni su interpretación, pero cambian los valores calculados para los diferentes parámetros tras el proceso de simulación. En la Figura 8 puede observarse que la eliminación de la corruga en los aceros inoxidables estudiados tiende a disminuir el valor de R2. Existen dos hechos diferenciales importantes entre el material de la zona externa de la barra corrugada y su núcleo, que podrían influir en este proceso: por un lado, la microestructura está mucho más deformada en la corruga que en el núcleo; y por el otro, en fábrica se aplica sistemáticamente a la superficie de las barras corrugadas un tratamiento de pasivado que, evidentemente, modifica la estructura inicial de su capa pasiva. Las diferencias de E_{corr} de los aceros inoxidables con corruga (Figura 7) y sin corruga (Figura 9) sugieren que la capa pasiva generada industrialmente tiene un mayor grado de transformación (mayor contenido en Fe_3O_4) que la que se forma espontáneamente en aire, y que este tratamiento es clave para explicar la variación de R2 en las diferentes zonas de las barras corrugadas. Además, los E_{corr} son más catódicos del material del núcleo, lo que podría deberse a que la película pasivante de las corrugas es más gruesa o más rica en Cr (más aislante) que la del núcleo. Desgraciadamente, la morfología de la corruga hace imposible la caracterización de su capa pasiva por XPS.

La Figura 10 detalla la evolución temporal de los parámetros deducidos a partir de los espectros de impedancia que origina la inmersión de núcleos de barras de

(36). *Figure 7 also shows that the Cl^- content lowered the value of R2 for a given exposure time; i.e., the presence of chlorides in the medium apparently favoured the transformation of Fe oxides in the passive layer to magnetite. The explanation for this apparent decline in R2 with chloride content is closely related to the larger amount of iron oxides generated in the passive layer in the presence of chlorides (Figure 4) and the lower degree of prior transformation that may be deduced from its E_{corr} values. (E_{corr} values tend to be lower in steel exposed to chloride-containing solutions than in those exposed to chloride-free solutions, as Figure 7 shows.) Furthermore, a comparison of the effect of base steel composition on the R2 value reveals that maghemite-magnetite transformations took place less readily in 2205 than 304 steel. A possible explanation for this may be the lower Fe oxide content in the passive layer of the former (Table 2).*

Unlike the EIS findings represented in the preceding figures, the data in Figure 8 correspond to measurements taken in the core of stainless steel corrugated bars. While neither the shape nor the interpretation of the spectrum was essentially altered with this change in type of specimen, the values for the different parameters calculated by simulation were. As Figure 8 shows, elimination of the corrugated flange in the types of stainless steel studied tended to reduce the R2 value. The two important differences between the outer and core material in corrugated bars that may affect this process are: on the one hand, the microstructure is much more deformed in the corrugated flange than in the core; and on the other, the surface of corrugated bars is systematically passivated during the manufacturing process, which obviously modifies the initial structure of the passive layer. The differences in the E_{corr} values for corrugated (Figure 7) and non-corrugated (Figure 9) stainless steel suggest that the industrially generated passive layer undergoes greater transformation (higher Fe_3O_4 content) than the layer formed spontaneously in air and that this treatment is a key factor in the explanation for the variation in R2 in different parts of corrugated bars. Moreover, the core material E_{corr} values are more cathodic, possibly because the passivating film is thicker or richer in Cr (more protective) on the corrugated flange than on the core. Unfortunately, due to corrugated flange geometry, XPS characterization of its passive layer is impossible.

Figure 10 illustrates the variation over time in the parameters deduced from the impedance spectra originated when 2250 steel bars were immersed in solutions simulating

acero 2205 en disoluciones que simulan el hormigón sin carbonatar contaminado con cloruros. En la figura puede verse que el aumento de R2 con el tiempo es más acusado durante los primeros 100 min y que luego continúa de forma más lenta. De forma algo menos pronunciada, se produce la disminución en el valor de la capacidad C2 con el tiempo. Esta variación de C2 era imperceptible en capas pasivas más transformadas (Figura 6). La relación existente entre la variación de C2 y de E_{corr} durante el tiempo de medida (Figura 9) permite deducir que el grado de transformación de las capas pasivas en los intervalos de tiempo considerado es bastante alto en el caso de los aceros sin corruga (36). Es decir, que la película pasiva de los aceros sin corruga, cuyos óxidos de hierro se encontraban esencialmente en forma de magemita (Figura 3a), sufre una rápida e intensa transformación durante los primeros instantes de inmersión que no se puede detectar mediante las técnicas empleadas. La diferencia más significativa, sin embargo, entre los parámetros medidos para el acero con (Figura 6) y sin corruga (Figura 10) son los valores de R1. Existe una diferencia de, aproximadamente, un orden de magnitud entre las dos zonas del material, lo que indica que el proceso faradaico que implica la transformación de magemita en magnetita se ve más favorecido en materiales no pasivados. Estos valores de R1 también son menores que los calculados para aceros inoxidable desbastados a los que se les había engrosado artificialmente la capa pasiva mediante técnicas electroquímicas (22).

chloride-contaminated, non-carbonated concrete. The figure shows that the sharpest increase in R2 took place in the first 100 min, and tapered thereafter. The value of capacity C2 declined with time, although somewhat less abruptly. This variation in C2 was imperceptible in passive layers where transformation was greater (Figure 6). From the relationship between the variation in C2 and E_{corr} across the measuring interval (Figure 9) it may be deduced that in steel bars lacking a corrugated flange (36) the degree of transformation in the passive layers over the time intervals studied was fairly high. In other words, soon after immersion the passive film in non-corrugated steel, whose iron oxides were essentially in the form of maghemite (Figure 3a), underwent speedy and intense transformation that could not be detected with the techniques used. Of the parameters measured, however, the R1 values exhibited the most significant difference between corrugated (Figure 6) and non-corrugated (Figure 10) steel. The difference of approximately one order of magnitude between the two areas of the material indicates that non-passivated materials are more propitious for the faradic process involved in maghemite transformation. These R1 values were also lower than the values calculated for polished stainless steel subjected to electrochemical procedures to artificially thicken its passive layer (22).

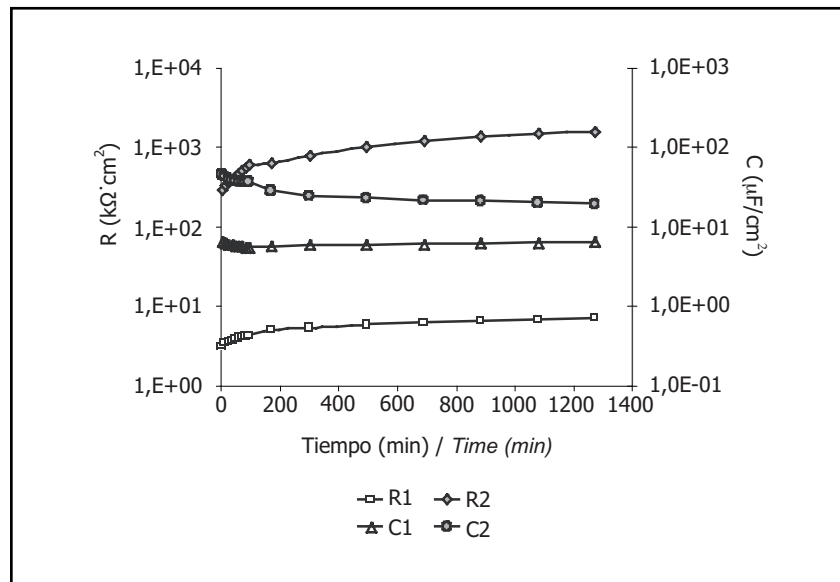


Figura 10. Influencia de la eliminación de la corruga en los parámetros obtenidos de los espectros de impedancia para aceros corrugados tipo 2205 y tipo 304, tras diferentes tiempos de exposición en disoluciones saturadas de $Ca(OH)_2$ con 0,5% NaCl.

Figure 10. Impact of removing the corrugated flange in the parameters obtained from the impedance spectra for 2205 and 304 corrugated steel after exposure to saturated $Ca(OH)_2$ solutions containing 0.5% NaCl.

4. CONCLUSIONES

- Los aceros corrugados dúplex presentan una resistencia a la corrosión por picaduras en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturadas con cloruros que es mayor que la de los austeníticos tipo 304.
- La inmersión en disoluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provoca un enriquecimiento en Cr de la capa pasiva y una disolución parcial de los óxidos de hierro.
- Los óxidos de hierro de la capa pasiva de los aceros inoxidables en aire se encuentran en forma de Fe_2O_3 y se transforman en Fe_3O_4 al exponerse a disoluciones que simulan el hormigón.
- Las medidas electroquímicas en el E_{corr} permiten seguir las transformaciones redox de los óxidos de hierro de la capa pasiva al exponer las barras corrugadas a medios que simulan el hormigón, pero no la oxidación del metal base.
- La velocidad de transformación de maghemita en magnetita está controlada por el proceso adsorción de iones Fe^{2+} en la capa pasiva. Esta velocidad aumenta con el contenido en cloruros, y disminuye siempre con el tiempo de exposición en disoluciones que simulan la contenida en los poros del hormigón. Además, es siempre menor en el acero dúplex que en el austenítico ensayado, y en la superficie de las barras corrugadas que en su núcleo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia el apoyo económico ofrecido a esta investigación a través del proyecto MAT2004-06435-C02-02, y a la empresa Roldán (grupo ACERINOX) por suministrar el material utilizado en este estudio.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Meira, G. R.; Padaratz, I. J.; Alonso, C. y Andrade, C.: "Efecto de la distancia al mar en la agresividad por cloruros en estructuras de hormigón en la costa brasileña", *Mater. Construcc.*, vol. 53, nº 271-272 (2003), pp. 179-187.
- (2) Pérez García, E. J.; Castro-Borges, P.; O'Reilly, V. A.; Seiglié, I. y Fernández, I.: "Influencia de la dirección del viento en los perfiles de cloruro obtenidos en estructuras cercanas al mar Caribe. Caso del Viaducto Turiguanó-Cayo Coco en Cuba", *Mater. Construcc.*, vol. 55, nº 277 (2005), pp. 75-81.
- (3) Torres-Acosta, A. A.; Martínez-Madrid, M. y Muñoz-Noval, A.: "Capacidad remanente en vigas de hormigón que presentan corrosión localizada del acero de refuerzo", *Mater. Construcc.*, vol. 53, nº 271-272 (2003), pp. 125-133.
- (4) Smith, F. N. y Tullmin, M.: "Using stainless steel as long-lasting rebar material", *Mater. Performance*, vol. 38, nº5 (1999), pp. 72-76.
- (5) González, J. A.; Ramírez, E. y Bautista, A.: "Protection of steel embedded in chloride-containing concrete by means of inhibitors", *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, nº 4 (1998), pp. 577-589.
- (6) Nürberger, U. (ed.): *Stainless steel in concrete*, State of the art report, Publication nº 18, Institute of Materials, London, 1996.
- (7) Klinghoffer, O.; Frolung, T.; Kofoed, B.; Knudsen, A.; Jensen, F. M. y Skovsgaard, T.: "Practical and economical aspects of application of austenitic stainless steel, AISI 316, as reinforcement in concrete", en J. Mietz, R. Polder, B. Elserner (eds.): *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, pp. 121-133, European Federation of Corrosion, IOM Communications, London, 2000.
- (8) Knudsen, A.; Jensen, F. M.; Klinghoffer, O. y Skovsgaard, T.: "Cost-effective enhancement of durability of concrete structures by intelligent use of stainless steel reinforcement", *Conference on Corrosion and Rehabilitation of Reinforced Concrete Structures*, Florida, diciembre de 1998.
- (9) Hartt, W. H.; Powers, R. G. y Virmani, Y. P.: "Job Site Evaluation of Corrosion Resistant Alloys for Use as Reinforcement in Concrete - Innovative Bridge Construction Program", *Concrete Bridge Conference*, Reno, Nevada, mayo de 2006.

4. CONCLUSIONS

- *Duplex corrugated steel exhibits greater pitting corrosion resistance in chloride-containing, saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions than 304 type austenitic steel.*
- *Immersion in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions leads to a higher Cr content in the passive layer and the partial dissolution of iron oxides.*
- *Iron oxides in stainless steel in contact with the air, which form Fe_2O_3 , are converted to Fe_3O_4 when the steel is exposed to concrete-simulating solutions.*
- *The redox transformations taking place in passive layer iron oxides when corrugated bars are exposed to media simulating concrete can be monitored with the electrochemical measurements taken at E_{corr} , but base metal oxidation cannot.*
- *The rate of maghemite transformation is regulated by the rate of Fe^{2+} ion adsorption on the passive layer. This rate rises with chloride content and always declines with exposure time in solutions simulating concrete pore content. Moreover, it is always lower in duplex stainless steel than in austenitic one, and in the surface than in the core of the corrugated bars.*

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded by the Spanish Ministry of Education and Science under project MAT2004-06435-C02-02. The authors wish to thank Roldán (an ACERINOX Group company) for furnishing the material used in this study.

- (10) Val, D.V. y Stewart, M. G.: "Life-cost análisis of reinforced concrete structures in marine environments", *Struct. Saf.*, vol. 25, nº 4 (2003), pp. 343-362.
- (11) Cramer, S. D.; Covino Jr, B. S.; Bullard, S. J.; Holcomb, G. R.; Russell, J. H.; Nelson, F. J.; Laylor, H. M. y Soltesz, S. M.: "Corrosion prevention and remediation strategies for reinforced concrete coastal bridges", *Cem. Concr. Comp.*, vol. 24, nº 5 (2002), pp. 101-107.
- (12) *Stainless steel for outdoor swimming pools - A refurbishment and upgrading initiative in Munich*. Euro-Inox, Bruselas, 2003.
- (13) James, E.: "A brighter future for ageing", *Concr. Eng.*, vol. 6, nº 2 (2002), pp. 64-67.
- (14) British Concrete Society: "Guidance on the Use of Stainless Steel Reinforcement", *Technical Report*, nº 51 (1998).
- (15) Castro, H.; Rodríguez, C.; Belzunce, F. J. y Canteli, A. F.: "Mechanical properties and corrosion behaviour of stainless steel reinforcing bars", *J. Mater. Process. Techn.*, vol. 143-144 (2003), pp. 134-137.
- (16) Veleva, L.; Alpuche-Aviles, M. A.; Graves-Brook, M. y Wipf, D. O.: "Voltammetry and surface analysis of AISI 316 stainless steel in chloride-containing simulated concrete pore environments", *J. Electroanal. Chem.*, vol. 578, nº 1 (2005), pp. 43-53.
- (17) Flint, G. N. y Cox, R. N.: "The resistance of stainless steel partly embedded in concrete to corrosion by seawater", *Mag. Concr. Res.*, vol. 40, nº 142 (1988), pp. 13-17.
- (18) Hewitt, J. y Tullmin, M.: "Corrosion and stress corrosion cracking performance of stainless steel and other reinforcing bar materials in concrete", en R. N. Swamy (ed.): *Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*, Sheffield Academic Press, Sheffield, 1994, pp. 527-539.
- (19) Bertolini, L.; Bolzoni, F.; Pastore, T. y Pedferri, P.: "Stainless steel behavior in simulated concret pore solution", *Brit. Corros. J.*, vol. 31, nº 3 (1996), pp. 218-222.
- (20) Veleva, L.; Alpuche-Aviles, M. A.; Graves-Brook, M. K. y Wipf, D. O.: "Electrochemical study and surface analysis of passive films on AISI 316 stainless steel grown in alkaline solutions", *J. Electroanal. Chem.*, vol. 537, nº 1-2 (2002), pp. 85-93.
- (21) Abreu, C. M.; Cristóbal, M. J.; Montemor, M. F. y Nóvoa, X. R.; Pena, G. y Pérez, M. C.: "Galvanic coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline media", *Electrochim Acta*, vol. 47, nº 13-14 (2002), pp. 2271-2279.
- (22) Castro-Borges, P.; de Rincón, O. T.; Moreno, E. I.; Torres-Acosta, A. A.; Martínez-Madrid, M. y Knudsen, A.: "Performance of a 60-year-old concrete pier with stainless steel reinforcement", *Mater. Performance*, vol. 41, nº 10 (2002), pp. 50-55.
- (23) Escudero, M. L.; García-Alonso, M. C.; Capilla, F. y González, J. A.: "Study of the corrosion resistance of stainless steel in solution simulating concrete", *15th International Corrosion Congress*, Granada, 2002. Trabajo nº 441.
- (24) Abreu, C. M.; Cristobal, M. J.; Losada, R.; Novoa, X. R.; Pena, G. y Pérez, M. C.: "Long-term behaviour of AISI 304L passive layer in chloride containing medium", *Electrochim Acta*, vol. 51, nº 8-9 (2006), pp. 1881-1890.
- (25) Abreu, C. M.; Cristóbal, M. J.; Losada, R.; Nóvoa, X. R.; Pena, G. y Pérez, M. C.: "High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on 316 stainless steel in alkaline medium", *J. Electroanal. Chem.*, vol. 572, nº 2 (2004), pp. 335-345.
- (26) Pastore, T. y Pedferri, P.: "Corrosion behaviour of a duplex stainless steel in chloride contaminated concrete", *International Conference on Stainless Steel*, ISIJ, Chiba, 1991, Proceedings vol. 1, pp. 351-358.
- (27) Pastore, T.; Pedferri, P.; Bertolini, L.; Bolzoni, F. y Cigada, A.: "Electrochemical study on the use of duplex stainless steels in concrete", *Int. Conf. Duplex Stainless Steels*, Beeaune 1991. Proceedings vol. 2, pp. 905-913.
- (28) Nürnberger, U.; Beul, W. y Onuseit, G.: "Corrosion behaviour of welded stainless reinforced steel in concrete", *Otto-Graf-Journal*, vol. 4 (1993), pp. 225-259.
- (29) Bautista, A.; Blanco, G. y Velasco, F.: "Corrosion Behaviour of Low-Nickel Austenitic Stainless Steels Reinforcements: A Comparative Study in Simulated Pore Solutions", *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, nº 10 (2006), pp. 1922-1930.
- (30) Bertolini, L.; Gastaldi, M.; Pedferri, P. y Redealli, E.: "Factors influencing the corrosion resistance of austenitic and duplex stainless steel bars in chloride bearing concrete", *15th International Corrosion Congress*, Granada, 2002. Trabajo nº 382.
- (31) Abreu, C. M.; Cristobal, M. J.; Losada, R.; Merino, P.; Novoa, X. R.; Pena, G. y Pérez, M. C.: "Passive layer formation on duplex and austenitic stainless steels. Chloride induced modifications in alkaline media", *15th International Corrosion Congress*, Granada, 2002. Trabajo nº 598.
- (32) Abreu, C. M.; Cristobal, M. J.; Novoa, X. R.; Pena, G. y Pérez, M. C.: "Estudio comparativo de las películas pasivas de tres aceros inoxidables mediante técnicas electroquímicas", en J. A. Odriozola, J. Botella, C. Merino (eds.): *Avances en Ciencia y Tecnología del Acero Inoxidable-II*, Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, Sevilla, 2003, pp. 285-292.
- (32) Abreu, C. M.; Cristobal, M. J.; Losada, R.; Nóvoa, X. R.; Pena, G. y Pérez, M. C.: "Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium", *Electrochim. Acta*, vol. 49, nº 17-18 (2004), pp. 3049-3056.
- (34) Andrade, C.; Merino, P.; Nóvoa, X. R.; Pérez, M. C. y Soler, L.: "Passivation of Reinforcing Steel in Concrete", *Mater. Sci. Forum*, vol. 192-194 (1995), pp. 891-898.
- (35) Jolivet, J. P. y Tronc, E.: "Interfacial electron transfer in colloidal spinel iron oxide. Conversion of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ in aqueous medium", *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 125, nº 2 (1988), pp. 688-701.
- (36) Conway, B. E.: "Transitions from 'Supercapacitor' to 'Battery' behaviour in Electrochemical Energy Storage", *J. Electrochem. Soc.*
- (37) Stern, M. y Geary, A.: "Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, nº 1 (1957), pp. 56-63.
- (38) Bautista, A.; Blanco, G.; Takenouti, H.: "EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions", *Cem. Concr. Comp.*, vol. 28, nº 3 (2006) pp. 212-219.

* * *