

## COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE REFUERZOS DE UN HORMIGÓN CON CEMENTO DE ALTO HORNO DISEÑADO PARA REPOSITORIOS DE RESIDUOS RADIOACTIVOS DE NIVEL DE ACTIVIDAD MEDIO Y BAJO

*Damián Vazquez<sup>1\*</sup>, Fátima Schulz<sup>2</sup> y Gustavo Duffó<sup>3</sup>*

1: Ing. Materiales, Doctorando en Ciencia y Tecnología de los Materiales, CNEA, UNSAM, Buenos Aires, Argentina.

2: Magister en Materiales, Doctorando en Ciencia y Tecnología de los Materiales, CONICET, UNSAM, Buenos Aires, Argentina.

3: Dr. en Química, CNEA, CONICET, UNSAM, Buenos Aires Argentina

\* Contacto: [dvazquez@cnea.gov.ar](mailto:dvazquez@cnea.gov.ar)

### RESUMEN

Se llevó a cabo un monitoreo por un tiempo aproximado de 6 años, en probetas de laboratorio y en una pared expuesta al ambiente exterior e instrumentada con sensores de corrosión, construidos con hormigón con cemento de escoria de alto horno.

A partir de los resultados de laboratorio se calculó que para un periodo de 300 años, tiempo de aislamiento de residuos radioactivos nivel de actividad medio y bajo, el perfil carbonatado no alcanzaría las armaduras. También, el potencial de corrosión se mantuvo en valores que indican una correcta pasivación de las armaduras, mientras que la velocidad de corrosión se mantiene inferior al valor límite recomendado por la literatura para esta clase de repositorios. A su vez, las mediciones del potencial de corrosión en la pared expuesta al medio exterior demuestran que en los últimos dos años el material se mantuvo pasivo. Consistentemente, la velocidad de corrosión se encuentra en general con valores entre moderados y bajos, decrecientes y finalmente menores al valor límite mencionado.

**Palabras Clave:** *Residuos radioactivos, corrosión, durabilidad de hormigón armado.*

### ABSTRACT

A monitoring about six years was carried out on laboratory specimens and on a wall exposed to environmental conditions, both made with blast furnace reinforced concrete. This wall was instrumented by embedded corrosion sensors.

From the laboratory specimens results was possible to calculate that after 300 years, the time to storage the intermediate level radioactive waste, the carbonated profile depth is less than the rebar coating thickness. Also, the corrosion potential belongs to the low corrosion risk range, while the corrosion rate is lower than the limit recommended by the literature for intermediate radioactive waste. The measurements on the wall showed that in the last two years the corrosion potential keep in the low corrosion risk range. As regards to the corrosion rate, it is between moderate and low, showing a decreasing trend and finally, this parameter is lower than the mentioned limit.

**Keywords:** *Radioactive waste, corrosion, reinforced concrete durability.*

## **1 INTRODUCCIÓN**

En la República Argentina se desarrollan diferentes actividades asociadas a la energía nuclear. Entre las actividades presentes podemos citar algunas tales como, la extracción del uranio, la producción de radioisótopos para aplicaciones médicas, medicina nuclear, la extensión de vida de plantas nucleares, producción de elementos combustibles para reactores de investigación y la manipulación de todo material radiactivo durante todo su ciclo. Desde 1950 la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) está involucrada en la investigación y desarrollo asociada a las aplicaciones de la energía nuclear, entre estas, la manipulación y disposición final de los residuos radioactivos generados por las actividades mencionadas. Con este propósito se creó el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos (PNGRR) [1], el cual tiene como uno de sus objetivos el diseño de una instalación para la contención de residuos radioactivos de nivel de actividad bajo y medio. Este tipo de residuos consiste principalmente de resinas de intercambio iónico utilizadas en el circuito primario de los reactores de las plantas de energía nuclear, los cuales necesitan un tiempo de confinamiento seguro de 300 años. El modelo y diseño de repositorio seleccionado está basado en el que fue construido en El Cabril (España) [2], el que consta de un sistema de barreras independientes y redundantes de hormigón armado, emplazado en una formación geológica. Dado que el componente mayoritario de este tipo de repositorios es el hormigón armado, es imprescindible el estudio de los mecanismos de degradación del mismo, los cuales determinan su durabilidad.

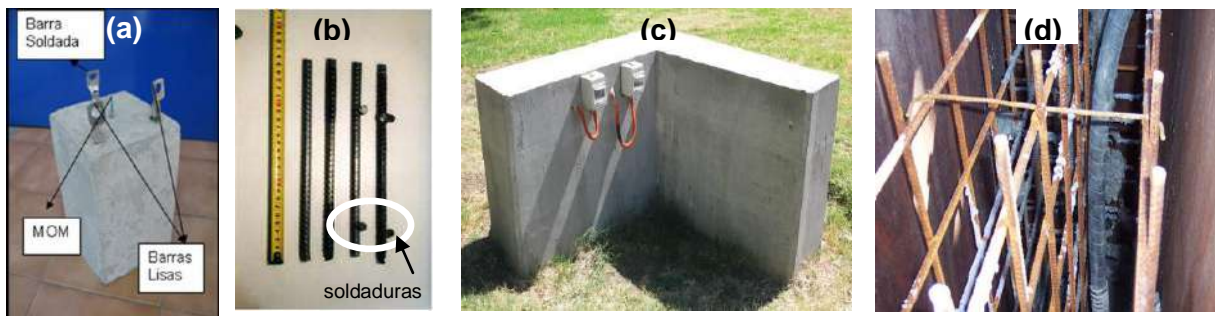
En el presente trabajo se presentan y analizan los resultados concernientes al comportamiento frente a la corrosión de armaduras de acero embebidas en una formulación a base de cemento de escoria de alto horno, candidata a ser usada para la construcción del repositorio. Se trabajó con probetas de laboratorio para la determinación de la velocidad de carbonatación, potencial de corrosión y velocidad de corrosión. Al mismo tiempo, realizaron mediciones sobre una pared expuesta a condiciones naturales, en contacto con suelo y atmósfera, instalada en el predio del Centro Atómico Constituyentes. La misma fue instrumentada con sensores de corrosión [3], mediante los cuales se monitorean *in-situ* los parámetros de potencial y velocidad de corrosión, como así también la resistividad eléctrica del hormigón, el flujo de oxígeno y la temperatura en dicha pared.

## **2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Experimentos de laboratorio**

Se realizaron mediciones sobre probetas expuestas al ambiente interior del laboratorio. La formulación usada fue a base de cemento de escoria de alto horno (CAH), formulación candidata a ser empleada en el repositorio, elegida de acuerdo a los siguientes criterios de selección de materiales: disponibilidad en el mercado, propiedades mecánicas, buena resistencia a la compresión, trabajabilidad, constancia en las características mecánicas, físicas y químicas. Los parámetros monitoreados son: velocidad de carbonatación, potencial de corrosión y velocidad de corrosión. Las probetas empleadas para medir la velocidad de carbonatación son de geometría cilíndrica de 10 cm de diámetro y 20 cm de altura. La velocidad de carbonatación se mide mediante el test de la fenolftaleína, tomando muestras a los 3.4, a los 5.7 y a los 7.2 años. El

potencial de corrosión y la velocidad de corrosión se midieron sobre probetas prismáticas con dimensiones de  $15 \times 15 \times 25 \text{ cm}^3$  (figura 1 (a)). Cada una de estas probetas posee tres barras de 1 cm de diámetro de acero provenientes de un seccionamiento de una malla de acero electrosoldada comercial, fabricada por la empresa Acindar. Las mismas se extrajeron de la malla tal como fue recibida de fábrica, sin trazas de óxido. Entre las tres barras mencionadas, una se cortó de manera tal que contenga dos soldaduras, a diferencia de las otras dos que se extraen de manera tal de no verse afectadas por soldaduras (figura 1 (b)). Las probetas fueron expuestas al ambiente del laboratorio, con temperaturas entre 20 y 25 °C y humedad relativa entre 60 y 70%, por un periodo aproximado de 2500 días. En la medición de los parámetros electroquímicos cada barra de acero actúa como electrodo de trabajo y se emplea un electrodo de referencia de estado sólido de titanio recubierto por óxidos de titanio e iridio, denominado como MOM (metal-óxidos metálicos), este electrodo se embebe en cada probeta en el momento de ser fabricada. Los valores del potencial de corrosión registrados se expresan respecto al conocido electrodo de cobre en contacto con solución de sulfato de cobre saturado. La velocidad de corrosión se calcula a partir de la determinación del valor de la resistencia de polarización ( $R_p$ ), aplicando el método de LPR (linear polarization resistance), a este parámetro medido se descuenta el valor de la resistencia del hormigón. Una vez obtenido el valor de  $R_p$  se calcula la corriente de corrosión mediante la relación de Stern y Geary [4],  $i_c = B/R_p$ , donde los valores de la constante B para diferentes potenciales de corrosión fueron determinados por la literatura [5]. Las mediciones se realizaron mediante un potencióstato marca Gamry Instruments modelo DHC1.



**Figura 1.** (a) Probeta expuesta al ambiente de laboratorio. (b) Barras extraídas de una malla comercial electrosoldada. (c) Fotografía del prototipo expuesto al ambiente exterior. (d) Armaduras de acero ubicadas en el molde antes de realizar el hormigonado del prototipo.

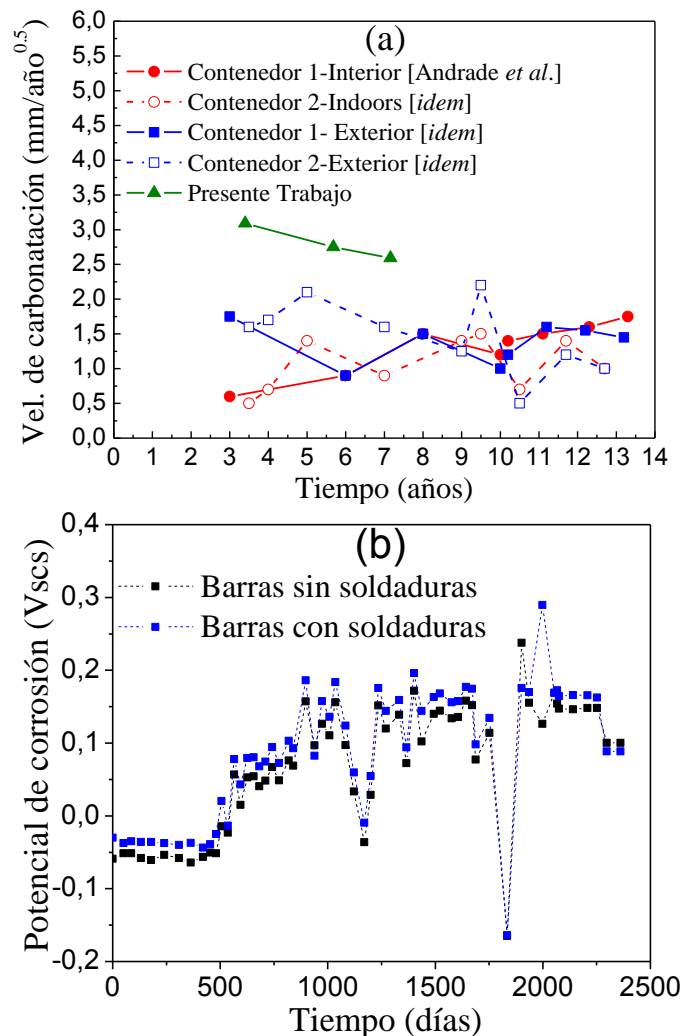
## 2.2 Experimentos en campo

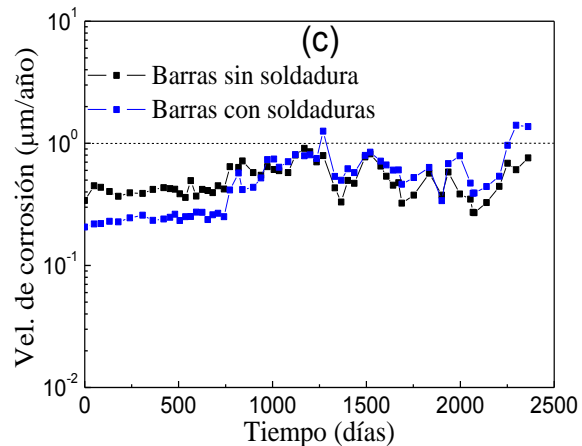
Fue fabricada una pared, denominada como prototipo, expuesta al medio exterior en el Centro Atómico Constituyentes, el cual es un centro de investigación y desarrollo perteneciente a la CNEA, ubicado en una zona semi-industrial. Este prototipo representaría una celda de un repositorio de residuos radiactivos de nivel de actividad bajo y medio (barrera de hormigón armado exterior sometida a las condiciones de mayor agresividad), siendo su formulación la misma de las probetas de laboratorio. El diseño del mismo consiste en una pared en forma de L cuyo espesor es de 40 cm y cada brazo de 150 cm de largo, cuya foto se muestra en la figura 1 (c). Las armaduras fueron las mallas metálicas mencionadas para las probetas de laboratorio (figura 1 (d)). Se instrumentó dicho prototipo con tres sensores de corrosión embebidos y ubicados en su interior, los cuales permitieron monitorear, hasta aproximadamente los 2000 días, los siguientes parámetros: potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión, resistividad

eléctrica del hormigón, la temperatura y la disponibilidad de oxígeno en el interior de la estructura.

### 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

La figura 2 (a) muestra los valores de la velocidad de carbonatación en nuestro trabajo (curva verde) comparado con los obtenidos por Andrade y col. [6] en el repositorio ubicado en repositorio de El Cabril. En nuestros ensayos observamos que la velocidad de carbonatación es decreciente en el tiempo. La penetración del dióxido de carbono obtenida a 7,2 años de exposición fue de 6,9 mm, estos valores dan una velocidad de carbonatación de  $2,59 \text{ mm.año}^{-0,5}$ . Teniendo en cuenta el valor de velocidad de penetración del  $\text{CO}_2$  obtenido para este tipo de hormigón, se calcula que luego de 300 años el perfil carbonatado alcanzaría una penetración de 44,9 mm. Puede verse que nuestros valores son mayores que aquellos obtenidos en el repositorio de El Cabril; sin embargo, son lo suficientemente bajos como para cumplir con las especificaciones de durabilidad para este tipo de repositorios (al menos de 300 años) ya que el espesor de recubrimiento propuesto es de 50 mm.





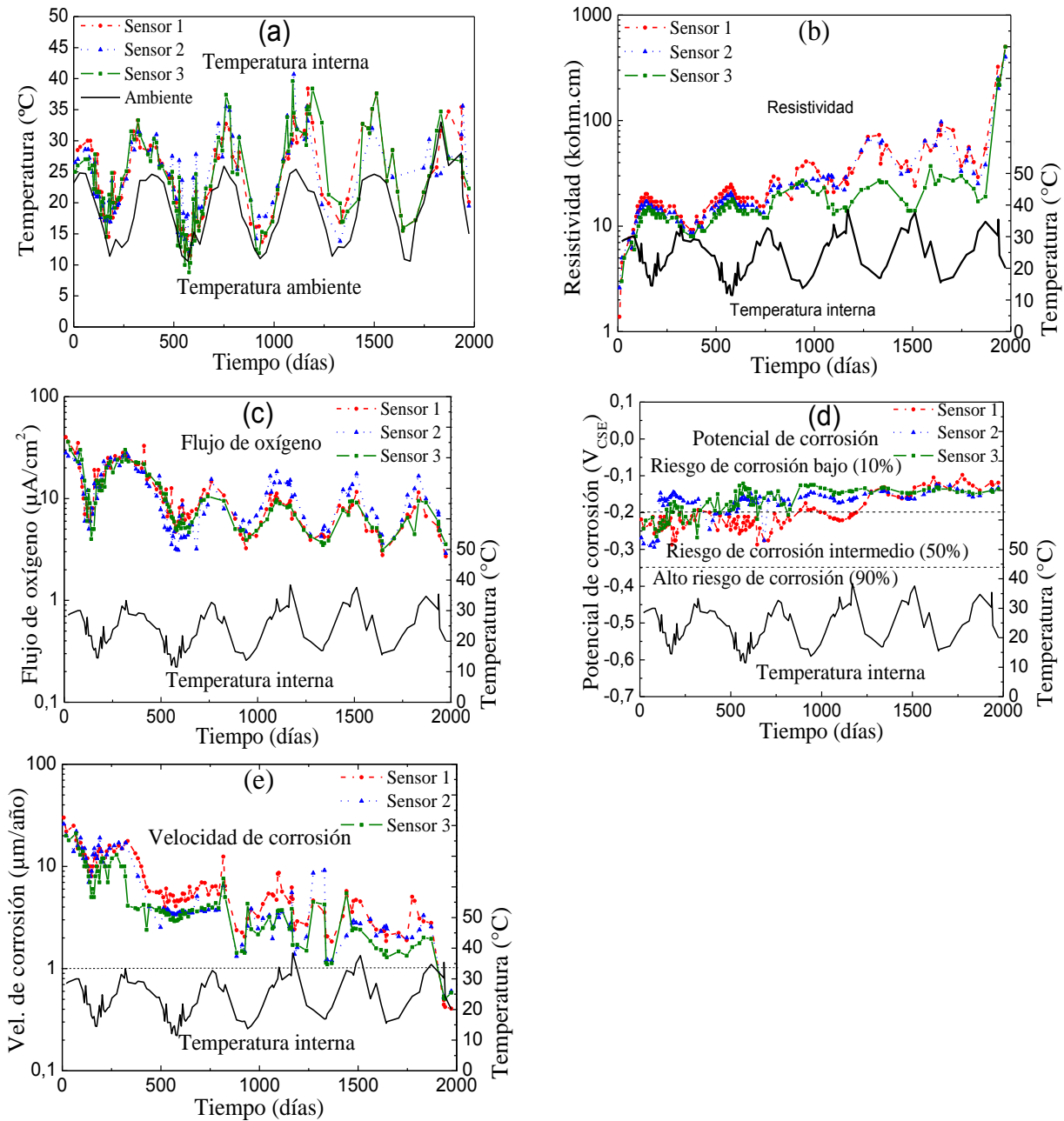
**Figura 2.** Evolución temporal en laboratorio de los siguientes parámetros: (a) velocidad de carbonatación, (b) potencial de corrosión, (c) velocidad de corrosión.

En la figura 2 (b) muestra que el potencial de corrosión de las barras con y sin soldadura se mantiene en valores en los cuales la probabilidad de corrosión es baja, según el criterio de la norma ASTM C 876 [7]. En la Figura 2 (c) puede verse que la velocidad de corrosión se mantiene por debajo de  $1 \mu\text{m/año}$ , valor límite recomendado para un contenedor de residuos radiactivos de nivel de actividad bajo y medio, según Andrade y col. [8]. En lo que respecta a la presencia de soldaduras, puede apreciarse que no existe diferencia sustancial entre las barras con soldadura y las libres de soldadura, tal como puede observarse tanto en el gráfico de potencial de corrosión como en el de velocidad de corrosión.

La figura 3 (a) muestra la evolución de la temperatura del prototipo así como la temperatura ambiente, tomada en el mismo lugar donde el mismo está instalado. Se puede ver que la temperatura interna siempre es superior que la externa, siendo la diferencia máxima registrada de  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . La figura 3 (b) muestra la evolución temporal de la resistividad eléctrica del hormigón del prototipo (en el mismo gráfico se incluye la temperatura del sensor 1). Puede notarse que la progresión del proceso de hidratación del hormigón se ve reflejada en el incremento de la resistividad. Por otro lado, los valores de este parámetro están influenciados por los ciclos de temperatura de modo que a mayor temperatura, menor resistividad eléctrica. La figura 3 (c) muestra la evolución en el tiempo del flujo de oxígeno, en la que también se incluye la evolución de la temperatura interna de la estructura. Puede verse que hay un progresivo decremento en el flujo de oxígeno y que, nuevamente, los ciclos de temperatura a lo largo del año influyen a la cantidad de oxígeno que alcanza las barras de refuerzo, de modo que a mayor temperatura mayor es el flujo de oxígeno. En la figura 3 (d) puede verse que el potencial de corrosión se mantiene prácticamente constante hasta aproximadamente los 1250 días, alrededor de los  $-0.2 \text{ V}_{\text{SCE}}$ , límite entre los rangos de potenciales correspondientes a probabilidad de corrosión activa baja e intermedia. Luego los potenciales aumentaron, manteniéndose los tres sensores en el nivel de probabilidad de corrosión activa baja.

**Comportamiento a la corrosión de refuerzos de un hormigón con cemento de alto horno diseñado para repositorios de residuos radioactivos de nivel de actividad medio y bajo**

Damián Vazquez, Fátima Schulz, Gustavo Duffó



**Figura 3.** Evolución temporal de los siguientes parámetros: (a) Temperaturas ambiente e interior al prototipo. (b) Resistividad eléctrica y temperatura del prototipo. (c) Ídem (b), mostrando la disponibilidad de oxígeno. (d) Ídem (b), mostrando potencial de corrosión. (e) Ídem (b), mostrando la velocidad de corrosión.

Por su parte, la figura 3 (e) muestra que la velocidad de corrosión comienza en 30 µm/año y luego de 1 año ha descendido y se mantuvo en valores entre 1 y 5 µm/año, valores bajos según la literatura [8], en otras palabras la tendencia general es decreciente. Finalmente, a partir de los 1900 días los valores disminuyeron y corresponden al nivel despreciable, es decir, por debajo del límite mencionado. Se destaca que este parámetro no tiene una correlación tan directa con la

temperatura como la tiene la disponibilidad de oxígeno. Sin embargo, a partir de los 1300 días cuando el acero se ya encuentra claramente pasivado, se observa que la velocidad de corrosión presenta valores menos dispersos y se ve influenciada por la temperatura de manera análoga a la disponibilidad de oxígeno, es decir, a mayor temperatura mayor es la velocidad de corrosión.

Según los resultados expuestos, puede observarse que los resultados de potencial y velocidad de corrosión medidos en el prototipo son desfavorables respecto a los medidos en probetas de laboratorio. La explicación a este fenómeno la encontramos en que las barras de refuerzo a emplearse en las probetas de laboratorio estaban libres de oxidación al momento de ser incluidas en las probetas (figura 1 (b)), mientras que las armaduras del prototipo permanecieron expuestas durante cuatro meses a la intemperie (ambiente urbano semi-industrial), antes del hormigonado, razón por la cual se encontraban recubiertas por una capa de óxido (figura 1 (d)). Al contrario de lo que sucede con un acero libre de oxidación, la capa de óxido preexistente no asegura la correcta pasivación del acero cuando el mismo se encuentra embebido en el hormigón (en contacto con la humedad alcalina del mismo), aun cuando el hormigón no se encuentre carbonatado y posea una concentración de cloruros muy baja [9].

#### 4 CONCLUSIONES

Los valores de velocidad de carbonatación medidos en probetas en ambiente de laboratorio son consistentes con las especificaciones de durabilidad para repositorios de residuos radiactivos de nivel de actividad bajo y medio.

Puede apreciarse el impacto de la temperatura en la resistividad eléctrica, el flujo de oxígeno y la velocidad de corrosión en el prototipo.

Los resultados del potencial y velocidad de corrosión medidos en el prototipo no concuerdan en general con los obtenidos en laboratorio. Esto es atribuido al uso de armaduras previamente oxidadas a la intemperie, lo cual impide la efectiva pasivación del acero en contacto con la humedad alcalina del hormigón, lo cual concuerda con la literatura. En general mediante el uso de armaduras libres de óxidos, podemos lograr que las mismas se mantengan pasivadas y con una velocidad de corrosión inferior al valor límite recomendado por la literatura.

Es imprescindible la continuidad en la investigación para poder asegurarnos permanencia de los parámetros de potencial y velocidad de corrosión en el prototipo en los niveles favorables.

#### 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. “Convención sobre Gestión y Seguridad de Combustibles Gastados y Residuos Radioactivos”, 2003: <http://www.cab.cnea.gov.ar/residuos/CC2003/001-Index.pdf>
2. F. M. Schulz, “Evaluación de barreras ingenieriles para la construcción del repositorio de residuos radiactivos de nivel de actividad bajo y medio”. Instituto Sabato (Argentina), tesis de maestría, p. 1-8, 2009.
3. G. S. Duffó and S. B. Farina, “Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures”. *Construction and Building Materials*, Vol. 23, p. 274-275, 2003.
4. M. Stern, A.L. Geary, “Electrochemical Polarization”: *I. J. Electrochem. Soc.*, Vol. 104, p. 56-63, 1957.

5. C. Andrade, M. C. Alonso and J. A. Gonzalez, "Corrosion rates of steel in concrete", ASTM-SP 1065, 29; 1990.
6. C. Andrade, I. Martínez, M. Castellote, P. Zuloaga, "Some principles of service life calculation of reinforcements and in situ corrosion monitoring by sensors in the radioactive waste containers of El Cabril disposal (Spain)", J. of Nuclear Materials, Vol. 358, p. 82-95, 2006.
7. ASTM C 876, "Standard test method for half-cell potential for uncoated reinforcing steel in concrete", Philadelphia, 1991.
8. Andrade and J. A. Gonzalez, "Quantitative measurements of corrosion rate of reinforced steels embedded in concrete using polarization resistance measurements". Werkstoffe und Korrosion, Vol. 29, p. 515-519, 1978.
9. J.A. Gonzalez, E. Ramlrez, A. Bautista, S. Feliu, "The behaviour of pre-rusted steel in concrete", Cem. Concr. Res., Vol. 26 p. 501-511, 1996.