

ESTUDIOS DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN EN UN CONTENEDOR DE RESIDUOS RADIATIVOS

Guasp R., Lanzani L., Coronel P., Bruzzoni P., Semino C.J.

UA Materiales, Centro Atómico Constituyentes

Contacto: bruzzoni@cnea.gov.ar

RESUMEN

En este trabajo se presentan los últimos resultados de estudios sobre el comportamiento frente a la corrosión de un contenedor de residuos radiactivos de alta actividad. Estos estudios comprenden la evaluación de la corrosión de aleaciones de base plomo y la modelización para predecir a largo plazo la corrosión generalizada de la cubierta exterior de acero al carbono.

INTRODUCCIÓN

En el diseño de contenedores para residuos radiactivos de alta actividad diversos metales fueron considerados, entre los que cabe mencionar los aceros al carbono, los aceros inoxidables, los aceros altamente aleados, el cobre y el titanio.

Otro metal que también puede ser útil para el mismo fin, debido a sus buenas propiedades de protección radiológica y de resistencia a la corrosión en aguas naturales, es el plomo. Como desventajas deben mencionarse su baja resistencia al creep y su toxicidad. Este metal tiene como ventaja adicional poder estimar, mediante objetos arqueológicos, su cinética de corrosión para períodos muy extensos de tiempo y para determinadas condiciones de medio y temperatura.

Estudios efectuados anteriormente, determinaron que bajo ciertas circunstancias (par galvánico acero al carbono/plomo en ausencia de bentonita), el plomo puede presentar altas velocidades de corrosión localizada (ataque intergranular) en aguas subterráneas, incompatible con la durabilidad que por diseño, debe tener la barrera metálica del contenedor (1000 años).

En el presente estudio se han efectuado ensayos de corrosión de plomo 99,5% y de aleaciones binarias de plomo-estaño con concentraciones de estaño variables entre 1 y 12% en peso y de aleaciones binarias plomo-antimonio y plomo-bismuto con concentraciones variables de aleantes entre 1 y 3,5% en peso.. De esta forma se trata de seleccionar una aleación cuyo comportamiento a la corrosión sea superior al del plomo en los medios que se espera encontrar en el repositorio.

En otra fase de este estudio se intentan modelizar los procesos de corrosión de la cubierta externa de acero al carbono (SAE 1010) del contenedor de residuos de alta actividad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Corrosión del plomo y sus aleaciones

Los ensayos de corrosión consistieron en la utilización de técnicas electroquímicas (curvas de polarización anódicas y catódicas) y ensayos de larga duración de pérdida de peso. Los ensayos se llevaron a cabo en aguas carbonatadas de baja salinidad y también en agua de mar artificial a temperaturas comprendidas entre 60° y 75°C.. El criterio de evaluación empleado fue el de comparar los potenciales de corrosión, la extensión de la zona anódica pasiva y la densidad de corriente en dicha zona y la velocidad de corrosión a circuito abierto determinada en los ensayos de larga duración.

Se observó que las aleaciones de plomo-estaño se desempeñan mejor que las de plomo-antimonio y plomo-bismuto y que las primeras muestran un comportamiento superior al del plomo cuando la concentración de aleante es igual o superior a 3,5% en peso de estaño.

2. Predicción a largo plazo de la corrosión de la cubierta exterior del contenedor

En el diseño del contenedor, la pared externa es de acero al carbono, siendo la barrera principal una pared interna de plomo de 100 mm de espesor. En una primera etapa se propone un modelo de los procesos de corrosión del acero al carbono (correspondiente a la pared externa del contenedor) basado en la difusión del oxígeno en la mezcla de arena y bentonita utilizada como relleno (buffer). El oxígeno presente en el repositorio puede tener varios orígenes entre los que cabe mencionar, dada su importancia, la radiólisis del agua, el oxígeno presente en los poros del material de relleno que rodea al contenedor, el oxígeno presente en los túneles y el aportado por las aguas subterráneas.

En el caso de la radiólisis del agua debe considerarse que las principales especies oxidantes producidas son el oxígeno y el agua oxigenada. De acuerdo a la literatura, la mayor parte de las especies oxidantes se eliminan por recombinación con otros productos de la radiólisis sin afectar mayormente la cinética de corrosión del metal. También se considera en la literatura que para intensidades de radiación de hasta 100 Gy h⁻¹, los fenómenos de radiólisis son despreciables¹. En este caso la duración máxima de la etapa oxidante en el repositorio es de 100 años. Esta etapa corresponde al primer período de tiempo del repositorio donde cabe esperar una alta concentración de oxígeno en el material de relleno que rodea al contenedor.

Los residuos de alta actividad en Argentina provienen principalmente de los elementos combustibles quemados en las centrales nucleares y que podrían estar vitrificados en el caso de que se disponga su reprocesamiento. Basándose en el grado de quemado de estos elementos combustibles y su tiempo de permanencia en piletas

(del orden de los 20 años), y considerando los distintos nucleidos presentes en el material fisionado, es posible calcular la dosis acumulada de radiación en función del tiempo², resultando una velocidad de acumulación de dosis de unos 1000 Gy h⁻¹.

También es posible calcular la atenuación de la radiación debida al espesor de la pared de plomo del contenedor (100 mm), y que resulta ser del orden del 99% de la radiación total, lo que determina una intensidad de radiación de aproximadamente 10 Gy h⁻¹ en la pared externa del contenedor, sin considerar la posible atenuación de la pared externa de acero al carbono (10 mm de espesor). Se concluye que para estos valores de dosis de radiación el fenómeno de radiólisis es mínimo o inexistente.

Las aguas subterráneas profundas constituyen otra posible fuente de oxígeno. En general, en este tipo de aguas el contenido de oxígeno es muy bajo, del orden de las partes por billón (ppb), por lo tanto su influencia en la cinética de corrosión es muy baja.

La fuente principal de oxígeno la constituye, entonces, el oxígeno retenido en los poros del material de relleno (mezcla de bentonita y arena), el cual se irá disolviendo en las aguas subterráneas a medida que éstas comiencen a impregnar el material de relleno que rodea al contenedor y sella el túnel del repositorio. Se considera que el oxígeno proveniente del túnel afectará principalmente al tope del contenedor. En cambio, hacia la superficie lateral y fondo del contenedor sólo difundirá el oxígeno proveniente del relleno circundante.

El flujo de oxígeno hacia el contenedor se calculó teniendo en cuenta las condiciones que existirían en un repositorio profundo, a saber: una temperatura de 75°C en la interfase contenedor/relleno, y una presión total que dependerá de las presiones hidráulica y de la roca (incluyendo la aportada por el proceso de hidratación de la bentonita del relleno) para un repositorio ubicado en una formación granítica a 500 metros de profundidad. En estas condiciones, la solubilidad del oxígeno en la fase acuosa es tal que supera al cociente entre la cantidad total de oxígeno disponible y el volumen de agua que ocupa los poros del material de relleno.

El modelo propuesto considera entonces la cantidad total de oxígeno presente en el material de relleno a fin de estimar, mediante cálculos de difusión, el flujo de oxígeno que arriba tanto al tope como a la pared lateral y fondo del contenedor. Los primeros resultados de este modelo muestran que el flujo de oxígeno hacia la cubierta externa del contenedor, durante los primeros años de su permanencia en el repositorio (etapa oxidante), decrece rápidamente debido a la formación de una capa de material de relleno empobrecida en oxígeno, de espesor creciente, que se localiza junto a la cubierta de acero al carbono. Se observa que en la pared lateral y fondo del contenedor se produce una caída abrupta del flujo de oxígeno a partir de los 10 años, debido al agotamiento de todo el oxígeno presente en el material de relleno circundante. Por otra parte, en el tope del contenedor se observa un flujo más alto debido al aporte continuo del oxígeno proveniente del túnel, donde el camino de difusión es la distancia entre el piso del túnel y el tope del contenedor. Debido a este considerable camino de difusión y a la baja velocidad de difusión de oxígeno en el material de relleno (bentonita/arena), no es posible alcanzar un estado estacionario durante el período de aislación de los radionucleidos considerado (1000 años).

En la fig. 1 se representa la corriente catódica de oxígeno calculada a partir de los valores del flujo que arriba a la superficie de acero al carbono, en función del

tiempo. A partir del flujo de oxígeno es posible, en principio, determinar la velocidad de corrosión de la cubierta externa de acero al carbono, en tanto que la reducción del oxígeno sea la reacción catódica predominante. Este es el caso durante las primeras semanas de exposición del contenedor al material de relleno impregnado con agua.

Al cumplirse aproximadamente un mes de exposición, la corriente catódica debida al oxígeno disminuye a valores del orden de $3 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ y continúa en descenso. En adelante, la componente principal de la corriente catódica no es ya la reducción del oxígeno sino la reducción del agua: $2 \text{ H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$. La velocidad de esta reacción no está controlada por difusión y se puede considerar constante durante el período de 1000 años considerado (fig. 1).

De esta manera, para tiempos menores que 1 mes, a los fines de determinar la velocidad de corrosión se supone la existencia de un medio aireado, donde la reducción de oxígeno constituye la principal reacción catódica. El valor de esta corriente catódica (evaluado a partir de los datos de flujo de oxígeno en función del tiempo) será el determinante de la corriente de corrosión del acero al carbono de la pared externa del contenedor.

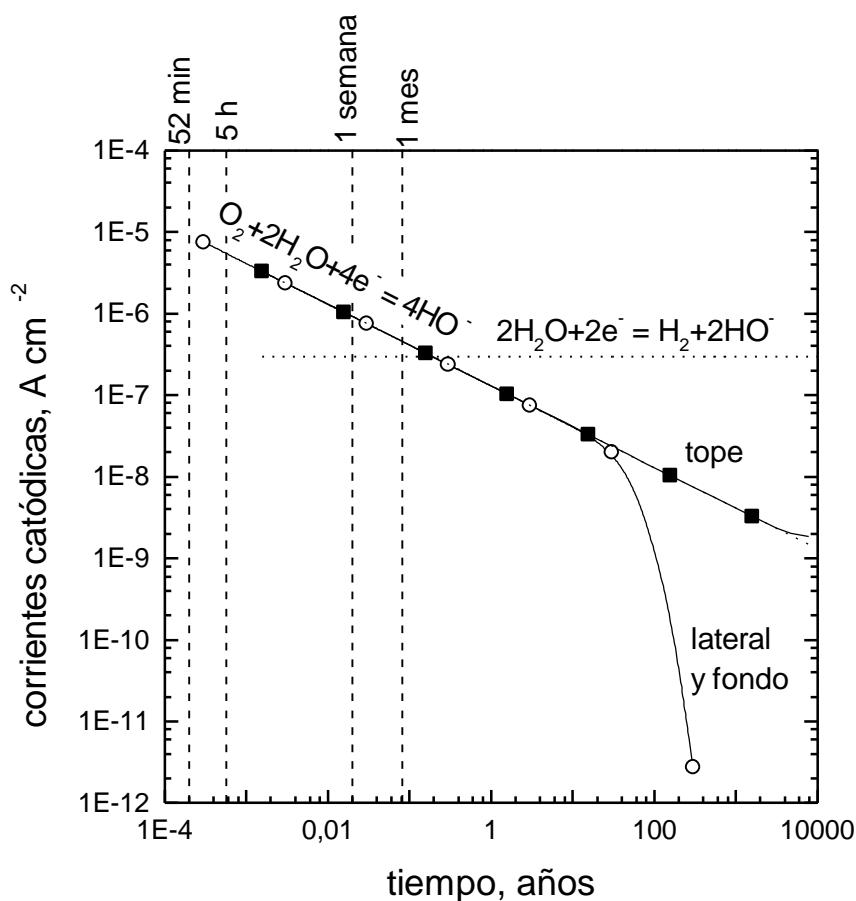


Fig.1. Naturaleza y magnitud de la corriente catódica en la superficie externa del contenedor

En tanto, para tiempos mayores de un mes, las condiciones son propias de un medio desaireado y la velocidad de corrosión estará determinada por la corriente catódica de reducción del agua (con producción de hidrógeno), cuyo valor se considera de unos $3 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$, y resulta independiente del tiempo³.

Las consideraciones anteriores permiten predecir que la velocidad de corrosión generalizada será la misma en todas las paredes del contenedor, ya que, como se observa en la fig. 1, las diferencias entre la corriente catódica para el tope y la pared lateral y el fondo se observan a partir de los 10 años, esto es, cuando la reacción de reducción del oxígeno ya no es determinante de la velocidad de corrosión.

En la tabla 1 se presentan los valores de la corriente de corrosión (I_{corr} expresada en $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) y la velocidad de corrosión (en $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$) del acero al carbono para diferentes tiempos. Para estas velocidades de corrosión se ha estimado el tiempo de vida (en años) de la cubierta de 10 mm de espesor de acero al carbono SAE 1010 sometida a un proceso de disolución generalizada. Debe aclararse que este modelo preliminar no considera posibles situaciones de corrosión localizada del acero al carbono. Los valores de duración de la cubierta exterior se han calculado suponiendo el caso desfavorable de que la velocidad de corrosión alcanzada en un instante dado no continúe disminuyendo de acuerdo a lo predicho por el modelo.

Para tiempos superiores a 1 mes, la corriente de corrosión del acero al carbono se mantiene en un valor estacionario (determinado por la reacción de reducción del agua) del orden de $10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, que corresponde a una velocidad de disolución de unos $3 \times 10^{-3} \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$.

Tabla 1: velocidad de corrosión del acero al carbono

TIEMPO (años)	TIEMPO (otras unidades)	I_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	VELOCIDAD DE CORROSION ($\text{mm}\cdot\text{año}^{-1}$)	DURACION SAE 1010 (años)
$1,0 \times 10^{-4}$	52 min	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,16 \times 10^{-1}$	86
$5,7 \times 10^{-4}$	5 horas	$6,0 \times 10^{-6}$	$6,95 \times 10^{-2}$	144
$2,0 \times 10^{-2}$	7 días	$8,0 \times 10^{-7}$	$9,30 \times 10^{-3}$	1075
$8,2 \times 10^{-2}$	1 mes	$5,0 \times 10^{-7}$	$5,60 \times 10^{-3}$	1785
$1,0 \times 10^{-1}$	10 años	$3,0 \times 10^{-7}$	$\sim 3,30 \times 10^{-3}$	3000
3.0 10	300 años	$3,0 \times 10^{-7}$	$\sim 3,30 \times 10^{-3}$	3000

CONCLUSIONES

Los primeros valores de velocidad de corrosión obtenidos mediante este modelo y bajo las condiciones prefijadas, indican que la cubierta exterior de acero al carbono del contenedor puede tener una vida útil de varias decenas de años.

En el proceso de corrosión del acero al carbono se prevé una etapa inicial oxidante, propia de un medio aireado. La duración de esta etapa oxidante se estima en 1 mes. A esta etapa oxidante le seguirá una etapa con un medio esencialmente desaireado y con generación de hidrógeno.

Se están llevando a cabo experiencias en las que se trata de determinar la cinética de corrosión del acero al carbono SAE 1010 en condiciones de difusión de oxígeno a través de una columna de bentonita (mezcla arena + bentonita 50/50) compactada y humectada con agua de mar, considerando el caso extremo de presencia de aguas salinas en el repositorio.

En cuanto a la modelización, el trabajo futuro se orienta a predecir posibles situaciones de corrosión localizada de acero al carbono, y la eventual corrosión de la barrera de plomo existente debajo de la cubierta exterior de acero al carbono.

REFERENCIAS

1. G.P. Marsh, J. Henshaw y W.G. Burns, IAEA 641-T1-TC-703/4.
2. N.B.M de Bernasconi, A.M. Bevilacqua, A.D. Heredia, M. Sanfilippo, S. Prastalo y D.O. Russo, "Daño por radiación gamma en vidrios sinterizados con residuos de alta actividad tipo PHWR simulados. Cálculo de la dosis en función del tiempo. CNEA, Centro Atómico Bariloche (1998).
3. C.J. Semino y J.R. Galvele, Corrosion Science **16** (1976) 297.