

CORROSION EN ESTRUCTURAS DE HORMIGON ARMADO APLICACIÓN AL CONTENEDOR DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE MEDIA ACTIVIDAD

Alejandro Arva^a, W. Morris^b, M. Graciela Alvarez^a y Gustavo S. Duffó^{a,b}

^a Comisión Nacional de Energía Atómica – Unidad de Actividad Materiales (CAC)
Av. Gral. Paz 1499 – (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina (duffo@cnea.gov.ar)

^b Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Argentina

Se evaluó el comportamiento frente a la corrosión del acero empleado como refuerzo de un hormigón de altas prestaciones elaborado con cemento portland de alta resistencia a sulfatos. Los resultados de este estudio serán empleados para analizar las características de los materiales con los cuales se construirán los contenedores de residuos radiactivos de media actividad. El estudio se realiza evaluando la incidencia de los iones cloruros, sulfatos y la carbonatación del hormigón en el proceso de corrosión de las armaduras. Los parámetros electroquímicos que caracterizan al proceso de corrosión del acero en el hormigón (potencial de corrosión [E_{corr}], resistencia de polarización [R_p] y resistividad eléctrica del hormigón [ρ]) fueron monitoreados sobre probetas fabricadas al efecto. Los resultados obtenidos a la fecha (aproximadamente 1000 días de exposición) revelan que los hormigones en estudio proveen a las barras de acero de un estado pasivo frente a la corrosión en las condiciones de exposición ensayadas. Por su parte se observa una tendencia creciente en el tiempo en los valores de ρ aún en las probetas expuestas en inmersión, lo cual pone de manifiesto el continuo proceso de curado de los hormigones en estudio. También se determinaron los coeficientes de difusión de iones cloruro y de dióxido de carbono en el hormigón, obteniéndose valores comparables con los correspondientes a hormigones de alta calidad.

Palabras claves: corrosión, hormigón armado, repositorio

1. INTRODUCCIÓN

La Comisión Nacional de Energía Atómica es la responsable del desarrollo de un programa de gestión de residuos radioactivos. Dentro de este programa, una etapa de fundamental importancia, es la disposición final de dichos residuos. Existen diversas opciones para la disposición final de los residuos radiactivos en instalaciones construidas para ese fin. El tipo y ubicación de dichas instalaciones o repositorios depende de diferentes razones, pero fundamentalmente del tipo de residuos que en ellos se dispongan, ya que eso definirá el tiempo de deba asegurarse la efectividad de dicha barrera física para evitar el pasaje de material radiactivo al medio ambiente. Si se trata de residuos de baja y media actividad las opciones más utilizadas a nivel internacional son los repositorios monolíticos enterrados a baja profundidad en terrenos arcillosos que constituyen una barrera geológica complementaria y aquellos ubicados en cavidades rocosas o las instalaciones en minas de sal. Por supuesto en dicha elección influirán también condiciones locales y políticas nacionales por citar los factores más importantes.

Dentro del programa de gestión de residuos radiactivos, se incluye el diseño y construcción de una facilidad para la disposición final de residuos de media actividad, denominándose como tales a aquellos cuya vida media es de aproximadamente 30 años. La gestión de estos residuos requiere garantizar una protección segura del medio ambiente por un

período de 300 años (10 veces el periodo de semidesintegración), y el criterio aplicado para lograr este objetivo es la utilización de barreras múltiples, independientes y redundantes [1]. Entre los componentes más importantes de las barreras ingenieriles que se prevé utilizar se encuentra el contenedor de hormigón armado. La durabilidad de los mismos tiene fundamental importancia para la integridad de la facilidad y por consiguiente, la obtención de información sobre el proceso más frecuente de degradación de las armaduras de hormigón armado, como son los fenómenos derivados de la corrosión del acero, es de fundamental importancia para estimar el período de vida de las mismas y para desarrollar métodos de seguimiento de la degradación de las estructuras. Existen numerosos estudios tendientes a evaluar la durabilidad de los hormigones de altas prestaciones empleados para construcciones civiles y viales, sin embargo, los requerimientos extremos de vida útil asociados a los contenedores hacen necesario evaluar en forma detallada el comportamiento de los materiales empleados en su construcción sometidos a condiciones de servicio extremas.

Como se mencionó anteriormente, el principal mecanismo de deterioro de las estructuras de hormigón armado es la corrosión del acero empleado como refuerzo. Si bien el carácter alcalino del hormigón proporciona al acero de un estado pasivo en el cual la velocidad de corrosión es considerada despreciable, el ingreso de ciertos agentes agresivos existentes en el medio ambiente puede alterar esta

condición, siendo los iones cloruro y la carbonatación del hormigón los principales desencadenantes de la corrosión de las armaduras. En el presente trabajo se presentan los resultados correspondientes al estudio de la difusión cloruros y dióxido de carbono en el hormigón a utilizar en la construcción de los contenedores, y a la medición de la velocidad de corrosión de armaduras luego de 2,6 años de exposición en probetas armadas al efecto y las correspondientes al refuerzo de un prototipo de contenedor de residuos radiactivos de media actividad.

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

La mezcla empleada para elaborar el hormigón utilizado en el presente trabajo, fue fabricada con cemento de alta resistencia a sulfatos (ARS), con una relación agua/cemento de 0,34 y un contenido de cemento de 410 Kg/m³. Este hormigón presentó una resistencia a la compresión evaluada a los 28 días después de colado que varió entre 50 y 54 MPa.

Las probetas para la obtención de datos de difusión de cloruro y dióxido de carbono consistieron en cilindros de hormigón sin armaduras, de 10 cm de alto y 10 cm de diámetro. Para el estudio de la difusión de cloruros, las probetas fueron colocadas verticalmente en un recipiente que contiene una solución salina conteniendo una solución de NaCl 3,5 %, de modo tal que uno de sus extremos permanezca sumergido 1 cm en la solución. Al cabo de un determinado período de exposición las probetas fueron cortadas en 5 secciones de 1 cm de espesor, determinando en cada uno de ellas el contenido total de cloruros para obtener su perfil de concentraciones, a partir del cual, y por medio de un programa computacional, se determinó el coeficiente efectivo de difusión de iones cloruro en el hormigón (D_{ef}) y su concentración superficial (C_s). Para la difusión de dióxido de carbono, las probetas fueron expuestas a la intemperie sin protección frente al agua de lluvia. Transcurrido un determinado periodo de exposición, las probetas fueron cortadas longitudinalmente y rociadas con solución de fenolftaleína para determinar la profundidad de avance del frente de carbonatación.

En lo que respecta a la determinación de la velocidad de corrosión de las armaduras de acero, ésta se efectuó empleando probetas de hormigón con forma de paralelepípedo de 20 cm de alto y sección cuadrada de 10 cm de lado. Cada probeta contiene tres barras de acero (DNA-420), con un espesor de recubrimiento de 20 mm y tienen en su centro un electrodo interno de referencia Ti/TiO₂ el cual es empleado para las mediciones electroquímicas realizadas sobre las barras de acero. A efectos de informar el valor de los potenciales, se convierte el valor del electrodo de Ti/TiO₂ al del electrodo de cobre-sulfato de cobre saturado (CSC). Las mediciones electroquímicas llevadas a cabo sobre las barras de acero fueron el potencial de corrosión, la densidad de corriente de corrosión (por medio de la técnica de polarización lineal) [2] y la resistividad del hormigón. En cuanto al prototipo de contenedor, se construyó uno a escala real empleando un diseño de mezcla similar al ARS

descrito anteriormente, y que fue instrumentado instalando durante su construcción un dispositivo de electrodos que permite medir la evolución en el tiempo de los parámetros electroquímicos. Dicho dispositivo consiste de una barra de acero de 8 mm de diámetro y 4 cm de longitud y un electrodo de referencia de titanio activado dispuestos de manera de obtener un espesor de recubrimiento de 20 mm. Se colocaron 4 dispositivos, dos sobre la cara exterior del contenedor y los restantes sobre la cara interior del mismo. Los electrodos cuentan con conexiones eléctricas independientes y redundantes al exterior del contenedor. Hasta el presente sólo se ha procedido a la medición de la evolución del potencial de corrosión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A efectos de evaluar diferentes opciones en relación al diseño, primeramente es necesario adoptar un modelo predictivo. Pese a que es un hecho ampliamente reconocido que el ingreso de cloruros al hormigón no es solamente difusivo, para estudiar el proceso frecuentemente son empleados modelos matemáticos basados en la teoría de la difusión. Para una difusión en estado no estacionario sobre un medio semi infinito, se emplea a menudo la solución de la ecuación de Fick basada en la función error, cuya forma general es [3]:

$$C_x = C_s \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right)$$

donde D es el coeficiente de difusión, C_x la concentración de cloruro a la profundidad x luego de un tiempo de exposición t , C_s es la concentración superficial de cloruro, y erf es la función error. Para hormigones que ya contienen una concentración inicial de cloruro (C_0), la ecuación toma la forma:

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{ef} \cdot t}}$$

siendo D_{ef} el coeficiente de difusión efectivo.

Todos estos valores son obtenidos generalmente a partir del análisis de la concentración de cloruros en función de la profundidad. Las ecuaciones descriptas son válidas solamente si el hormigón es homogéneo, si D_{ef} y C_s son constantes y si el cloruro no reacciona con el hormigón. En la práctica estas condiciones raramente se cumplen debido a que el hormigón no es homogéneo y sus propiedades se modifican con la distancia desde la superficie, y está influenciado por la orientación de la superficie y la naturaleza y grado de curado. El contenido de la mezcla, a su vez, no es uniforme, excepto para estructuras que estén permanentemente sumergidas ya que el ingreso de cloruros sobre un hormigón parcialmente saturado es, inicialmente, en parte, por absorción. Por otra parte la hidratación continua modifica con el tiempo las propiedades del hormigón, y variaciones en el estado de humectación puede tener influencia sobre el proceso

de difusión. A su vez, el cloruro reacciona con el cemento hidratado de una manera tal que depende del material cementíceo empleado. Finalmente, el coeficiente de difusión es dependiente del contenido de cloruros en el hormigón.

Pese a todas las dificultades planteadas, se ha intentado racionalizar todos los datos disponibles, y se han desarrollado numerosos modelos para la predicción de la velocidad de ingreso de cloruro. Estos modelos varían en complejidad, pero la mayoría de ellos asume que el proceso (al menos en un alto porcentaje) está controlado por difusión.

En la figura 1 se muestra el contenido total de cloruros (% sobre hormigón) en función de la profundidad, determinado en las probetas fabricadas con cemento ARS, parcialmente sumergidas en solución de NaCl 3,5%. Estos valores corresponden a 2,5 años de exposición. En la misma figura se muestran los valores de concentración determinados numéricamente, conjuntamente con el valor de la concentración superficial de cloruros (C_s) correspondiente. El coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) de cloruros obtenido fue de $3,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, mientras que la concentración superficial de cloruros (C_s) es de 1,5 % sobre peso de cemento.

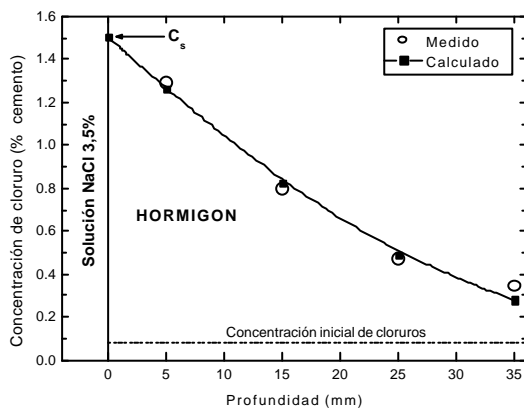


Figura 1.- Concentración de cloruros en función del espesor de recubrimiento, luego de 2,5 años de exposición a una solución NaCl 3,5%.

Con estos valores, y previo a cualquier predicción, es necesario primeramente definir la severidad de la exposición. La aproximación más sencilla es hacerlo a partir de los niveles de concentración superficial de cloruro, y para ello se dispone en la literatura de gran cantidad de datos provenientes del estudio de estructuras de hormigón de hasta 60 años de antigüedad en contacto con agua de mar. Los resultados del presente trabajo permiten observar que, pese a la dispersión de los valores, el dato obtenido para el material con que se construirán los contenedores, está por debajo de los valores medios [3].

Claramente existen numerosos factores que determinan la concentración superficial de cloruro y que están no sólo relacionados con el medio ambiente sino también al hormigón en sí mismo. Es por lo tanto dificultoso

predecir un valor específico sin el conocimiento del tipo de microclima que rodeará a la estructura, pero para propósitos de diseño, los valores recomendados están comprendidos entre 1,5 % sobre cemento para atmósferas marinas y 4,4 % para estructuras sumergidas en agua de mar a la altura del nivel del agua. Como se puede apreciar, la concentración superficial de cloruros determinada en el hormigón fabricado con cemento ARS, pese a que los ensayos se llevaron a cabo en presencia de agua de mar, corresponde a una concentración típica de una atmósfera marina.

A su vez, dicha concentración superficial está muy por debajo de la curva de diseño propuesta por Bamforth, quien para un hormigón con un contenido de cemento de 410 kg/m^3 , sugiere un valor máximo de concentración superficial de cloruro (C_s) menor que 4,25 % sobre cemento [4].

En cuanto al coeficiente de difusión efectivo de cloruros, tema que ha sido objeto de intensos estudios en los últimos 20 años, se encuentra que el mismo es levemente dependiente de la edad de la estructura y que los resultados del presente trabajo caen dentro de los valores medios de las mediciones llevadas a cabo durante 60 años [3]. A su vez, el coeficiente de difusión obtenido es el correspondiente a un material con mayor resistencia mecánica (60 MPa, frente a los 50-54 MPa que corresponden al material con el que se construyeron las probetas).

Finalmente, en lo que concierne al nivel crítico de cloruros necesarios para producir la depasivación del acero y la iniciación del proceso corrosivo, se asume frecuentemente que dicho umbral es igual a 0,4% de cloruro sobre cemento, aunque algunos autores han informado valores mayores. Algunas especificaciones proponen valores comprendidos entre 0,2% y 1%. Habiendo una diferencia tan amplia, es necesario recurrir a datos estadísticos. Vassie [5], del análisis de 450 datos, demostró que para valores de cloruro por debajo de 0,2%, el riesgo de corrosión es insignificante, mientras que por encima de 0,2%, dicho riesgo es del 20%. A medida que el contenido de cloruros crece, la cantidad de barras de acero corroídas también se incrementa. Browne [6], basado en los resultados del programa United Kingdom Concrete-in-the-Ocean, propone los siguientes valores: para un nivel de cloruros menor que 0,4%, el riesgo de corrosión es despreciable; para valores comprendidos entre 0,4% y 1%, la corrosión es posible; entre 1% y 2%, la corrosión es probable, y por encima de 2%, la corrosión es significativa. Estos datos son consistentes con los informados por Vassie, quien indica un valor de probabilidad de corrosión intermedio (50%) para aproximadamente 1% de cloruro.

La figura 2 muestra los datos de Vassie, en forma de porcentaje de barras de acero corroídas en función de la concentración de cloruro (en % de cemento). En el mismo gráfico, y con los datos obtenidos en el presente trabajo, se muestran los perfiles de cloruros dentro del hormigón correspondientes a 10, 100 y 300 años de exposición al agua de mar. Tomando por ejemplo un espesor de recubrimiento de 10 cm, luego de 100 años de exposición la concentración de cloruros en contacto

con las barras de acero será de aproximadamente 0,8 %, y se predice un nivel de corrosión correspondiente al 30% de las barras.

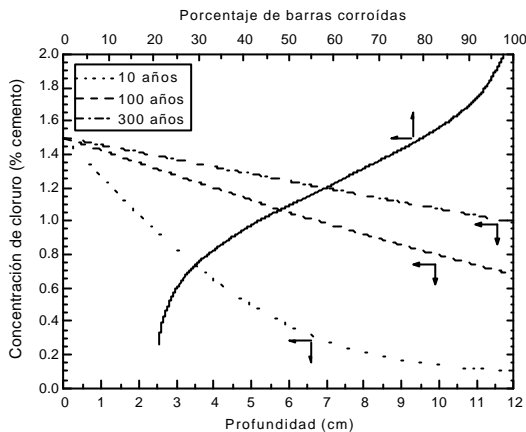


Figura 2.- Relación entre la concentración de cloruros en función del espesor de recubrimiento y el porcentaje de barras corroídas correspondientes a 10, 100 y 300 años de exposición.

Estos valores ponen de manifiesto que, con un espesor de recubrimiento adecuado y dentro de las normas vigentes, es factible impedir la llegada del ion cloruro a las armaduras durante los 300 años de vida útil del contenedor. Resultados equivalentes fueron obtenidos en las mediciones de difusión de CO_2 , ya que la profundidad de carbonatación luego de 3 años de exposición fue menor a 1 mm.

En cuanto al comportamiento de las barras de acero embebidas en el hormigón, luego de 950 días de exposición, los potenciales de corrosión de las barras de acero correspondientes a las probetas expuestas, tanto al ambiente de laboratorio como expuestas a las soluciones NaCl 3,5% y Na_2SO_4 5% presentan valores propios de acero al estado pasivo ($E_{\text{corr}} > -0,2 V_{\text{CSC}}$) indicando un bajo riesgo de corrosión. Los resultados obtenidos de la medición de densidad de corriente de corrosión en función del tiempo, para las tres condiciones ensayadas, presentan valores aproximadamente iguales a $0,01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ lo cual confirma que el acero se encuentra al estado pasivo. Estos valores son menores al umbral comúnmente considerado para acero en estado pasivo de corrosión ($i_{\text{corr}} < 0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). A su vez, la evolución en el tiempo de la resistividad eléctrica del hormigón presentó una tendencia creciente en el tiempo aún en las probetas expuestas en inmersión. Luego de 950 días de exposición, las probetas sometidas al ambiente de laboratorio presentan valores de resistividad de $70000 \Omega\cdot\text{cm}$; mientras que las expuestas a las soluciones acuosas, presentan valores cercanos a $10000 \Omega\cdot\text{cm}$.

Finalmente, las mediciones de E_{corr} realizadas en el contenedor instrumentado revelan que tanto las armaduras como los electrodos de acero adquieren al cabo de aproximadamente 700 días de exposición un estado pasivo (según normas ASTM C 876),

presentando en todos los casos valores más positivos que $-0,2 V_{\text{CSC}}$.

4. CONCLUSIONES

Pese a que el presente estudio debe continuarse para asegurar la vida útil de 300 años para los contenedores de residuos radiactivos de media actividad, hasta el presente pueden ser extraídas las siguientes conclusiones:

- Los valores del coeficiente de difusión efectivo de cloruros (D_{ef}) y su concentración superficial (C_s) cuando es expuesto a condiciones extremas (en contacto con agua de mar), son lo suficientemente bajos como para que, con espesores de recubrimiento adecuados, sea posible garantizar la vida útil prevista para los contenedores.
- El hormigón fabricado en base a cemento sulfato resistente (ARS) provee a las barras de acero de un estado pasivo de corrosión caracterizado por velocidades de corrosión inferiores a $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ($\approx 1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$).
- Para asegurar una vida útil de 300 años la velocidad de corrosión de las armaduras de los contenedores de residuos radiactivos de media actividad debe ser inferior a $0,01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\approx 0,1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$). Los datos obtenidos muestran que se cumple con este criterio de durabilidad.
- Para evaluar detalladamente el comportamiento de los hormigones ensayados frente a la corrosión del acero se deberá esperar a ver como evolucionan, a mediano y largo plazo, los distintos parámetros electroquímicos en estudio.

5. REFERENCIAS

- [1] T. R. Ramallo, M. H. Pahissa, G. Mansilla, L. Checmarrew, Durable concrete for medium radioactive waste in a surface disposal facility. Proceedings Post Conference Seminar 10 on Waste Repository Technology and Management - ENRESA, Iguazú, Argentina, 41-65 (1995).
- [2] M. Stern and A. L. Geary. J. of the Electrochemical Society, 104 (1957) 56-60.
- [3] P. Bamforth, Corrosion Prevention & Control, 8 (1996), 91-98.
- [4] P. Bamforth, Specification and design of concrete for the protection of reinforcement in chloride-contaminated environment. Proc. UK Corrosion and Eurocorr 94, Bournemouth, UK, Vol. 3, pp. 249-258 (1994).
- [5] P. Vassie, Proc. Institute of Civil Engineers., Part 1 (1984), 76-85.
- [6] R.D. Browne, Durability of Building Materials, Vol. 3, Elsevier Scientific Pub. Co. (Amsterdam) (1982)