

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN DEL ACERO DE
ARMADURAS EN MEDIOS CONTENIENDO IONES
SULFATO (*)**

por Ing. Noelia María Lira Klein

Directores

Dr. Gustavo Duffó

Dra. Silvia Farina

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2017

A mi papá,

que a pesar de ya no estar en el mundo físicamente, con su

ejemplo, cariño y fortaleza me demostró que

con esfuerzo nada es inalcanzable.

Porque el orgullo que sentiste por mí con mis pequeños o grandes

logros, fue lo que me hizo ir hasta el final y seguir

de pie hasta el día de hoy.

Va por vos, porque lo que soy, en parte, sos vos.

AGRADECIMIENTOS

Porque mucho de lo que logramos, en parte, se debe a la gente que nos rodea; quiero expresar mi profundo agradecimiento a:

- ✚ **Gustavo Duffó y Silvia Farina**, por ser excelentes directores, de calidad humana y profesional inigualable que me han bancado en todo a lo largo de este año de tesis.
- ✚ **Enzo Gómez, Jhon Torres y Damián Vázquez**, por su aguante y constante colaboración desde mis primeros días en el área.
- ✚ **Al personal técnico** del taller del Departamento de corrosión, por su asistencia en la preparación de materiales.
- ✚ **Al grupo corrosión**, por su compañía y ayuda constante.
- ✚ **A los profesores y personal** del Instituto Sabato y Comisión Nacional de Energía Atómica, por los esfuerzos que realizan para mantener este sistema de educación, investigación y formación de profesionales.
- ✚ **A mi papá**, por su amor eterno.
- ✚ **A mi mamá y mi hermano Fran**, que no me dejan sola a pesar de los miles de kilómetros que nos separan.
- ✚ **A mi hermana Gaby, mis sobrinos y cuñado** por el amor y el apoyo que me brindan constantemente de manera incondicional.
- ✚ **A mis amigos:** Lía S., Estefanía G., Renata B., Ingrid N., Patricia S., Francisco F., Negra; por su amistad incondicional.
- ✚ **A mis amigos y compañeros:** Magali G., Silvana D., Juan C., Diego C., Juan V., Juan Pablo A., Dennis V., Javier C., Valeria O., Edgar I., Eduardo F., Sebastián B., Daiana, Stefania O., por su compañía, amistad, y por todos los momentos compartidos en estos dos años, a quienes los recordaré siempre con gratitud y afecto.
- ✚ **A Patricio** por su compañía, amor y fortaleza diaria, por ayudarme a ser mejor y permitirme aprender más de la vida a su lado.

RESUMEN

En el contexto del Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos, llevado a cabo por la Comisión Nacional de Energía Atómica, está previsto que el repositorio de residuos radiactivos de nivel bajo se construya de hormigón armado y, dado que es una estructura con altos requerimientos de vida útil, se deben tener en cuenta todas las situaciones que puedan ocasionar la degradación del mismo. En particular, la degradación por corrosión de las barras de refuerzo del hormigón en presencia de sulfatos, así como el efecto combinado de cloruros y sulfatos, son fenómenos de los cuales se tiene escasa información. Es por esto, que el objetivo principal del presente trabajo es determinar el efecto que tiene el ion sulfato sobre la degradación de las barras de refuerzo en las estructuras de hormigón armado (en diferentes ambientes de exposición).

A tal efecto, se utilizaron barras de acero embebidas en probetas de mortero con adición de sulfato, cloruro y una mezcla de ambos. En la fabricación de las probetas se utilizaron dos tipos de cemento distintos (Pórtland normal y resistente al sulfato) y se expusieron las probetas a distintas condiciones medioambientales (ambiente de laboratorio, ambiente con alta humedad relativa y sumergidas en solución de sulfato). Se midieron a lo largo del tiempo ciertos parámetros indicadores del proceso corrosivo.

Se encontró que la presencia de iones sulfato puede provocar la despasivación del acero de refuerzo del hormigón armado, desencadenando la corrosión del mismo. Además, se encontró que la susceptibilidad al ataque corrosivo debido a la presencia conjunta de iones sulfato y cloruro es mayor respecto al efecto del cloruro. A su vez, se encontró que el ataque corrosivo fue más intenso sobre el cemento resistente al sulfato que sobre un cemento tipo Pórtland normal.

En base a esto, la selección del lugar de instalación del repositorio de residuos radiactivos de nivel bajo es sumamente importante, ya que la preservación y conservación de la estructura en búsqueda de cumplimentar con la durabilidad para la que fue diseñada, será también, entre muchos otros aspectos, función de la concentración de sulfatos.

Palabras claves: corrosión, hormigón armado, sulfato, cloruro.

ABSTRACT

The National Radioactive Waste Management Program, carried out by the National Atomic Energy Commission, is responsible of the final disposal of radioactive waste. Particularly, it is planned that the low level radioactive waste repository will be constructed of reinforced concrete and, due to the long service life required probable all modes of degradation must be taken into account. In particular, corrosion of concrete reinforcement bars in the presence sulphate, as well as the combined effect of chlorides and sulphates, are phenomena that have not received much attention in literature. This is why the main objective of this work is to determine the effect of sulphate on the degradation of reinforcement bars in reinforced concrete structures (in different exposure environments).

Steel bars embedded in mortar specimens with the addition of sulphate, chloride and a mixture of both were used. Two different types of cement were used in the manufacture of the specimens (normal Portland and sulphate resistant cements) and the samples were exposed to different environmental conditions (laboratory environment, a high relative humidity environment and immersed in sulphate solution). Several parameters indicating the corrosive process were measured along time.

It was found that the presence of sulphate ions can cause the depassivation of reinforcing steel bars. In addition, it was found that the susceptibility to corrosive attack due to the presence of sulphate and chloride ions increased with respect to the chloride effects. At the same time, the corrosion was higher when the sulphate resistant cement was used instead of the normal Portland cement.

Based on these results, the selection of the site of construction of the low level radioactive waste repository is crucial to comply with the durability requirements of the facility, because, among many other aspects, the durability of the structure will also be function of the sulfate concentration in the soil and underground waters of the site.

Keywords: corrosion, reinforced concrete structures, sulphate, chloride.

PARTICIPACIONES EN CONGRESOS

- Susceptibilidad a la corrosión del acero de armaduras en medios conteniendo iones sulfato. N. Klein; G. Duffó; S. Farina. JIM 2017 - San Martín, Buenos Aires, 17 y 18 de agosto 2017.
- Efecto del ion sulfato sobre la corrosión de las armaduras de acero del hormigón armado. S. Farina, G. Duffó, N. Klein. 17° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM - Copiapó, Chile, 18-20 de Octubre de 2017.
- Susceptibilidad a la corrosión del acero de armaduras en medios conteniendo iones sulfato. N. Klein; G. Duffó; S. Farina. Asociación Argentina de Tecnología Nuclear XLIV Reunión Anual 2017 –Buenos Aires, 23-27 de octubre de 2017.

PROYECTOS CIENTIFICOS-TECNOLOGICOS INVOLUCRADOS

- Este trabajo fue realizado con una beca de Maestría de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y desarrollada entre el Instituto Sabato (CNEA-UNSaM) y el Centro Atómico Constituyentes.
- Este trabajo está enmarcado en el plan estratégico de la CNEA en los ítems:
 - INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO

Objetivos Estratégicos 1 y 2, Objetivos Específicos 1.7 y 2.1

Desarrollar y estudiar metodologías orientadas a asegurar la integridad de materiales y componentes; Investigar y desarrollar materiales estructurales, funcionales y componentes, garantizando su integridad.

- RESIDUOS RADIOACTIVOS Y COMBUSTIBLES GASTADOS

Objetivo Estratégico 6: Establecer líneas de investigación y desarrollo referentes a tecnologías y métodos de gestión de residuos radiactivos.

Objetivo específico 6.3: Estudiar el comportamiento de distintos materiales utilizados como barreras de ingeniería para los sistemas de disposición.

Proyecto:	Desarrollo de sensores electroquímicos para el seguimiento de la corrosión de estructuras de hormigón pre y postensados.
Código:	PIP 00010
Institución:	CONICET
Director/es:	Gustavo S. Duffó
Inicio: 2013	Finalización: 2017
Monto asignado:	\$ 33.000

Proyecto:	Estudio de la degradación de barreras ingenieriles en repositorios de residuos nucleares.
Código:	PICT/20120239
Institución:	CNEA
Director/es:	Ricardo M. Carranza
Inicio: 2014	Finalización: 2017
Monto asignado:	\$ 441.000

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Residuos radiactivos.....	1
1.2.	Gestión de los residuos radiactivos.....	4
1.2.1.	Repositorio de disposición final para RRNB	7
1.3.	El hormigón armado.....	10
1.3.1.	Cementos	11
1.4.	Degradación del hormigón armado	18
1.4.1.	Degradación del hormigón.....	19
1.4.2.	Degradación de las barras de acero: Corrosión	22
1.5.	Diseño y durabilidad de una estructura de hormigón armado.....	27
1.6.	Antecedentes de la corrosión de armaduras en presencia de sulfato.....	30
1.7.	Objetivo del trabajo	33
2.	METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN	34
2.1.	Materiales	35
2.1.1.	Materias Primas	35
2.1.2.	Preparación de las materias primas.....	37
2.1.3.	Fabricación de las probetas.....	39
2.1.2.	Ambientes de exposición	42
2.2.	Ensayos electroquímicos.....	43
2.2.1.	Monitoreo de parámetros electroquímicos.....	44
2.2.2.	Determinación de parámetros.....	48
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
3.1.	Resistividad	52
3.2.	Potencial de corrosión (E_{CORR})	60
3.3.	Densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}).....	67
3.4.	Resumen de resultados.....	75
3.5.	Reducción del radio de las armaduras	78
4.	CONCLUSIONES	83
	REFERENCIAS.....	85

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades que se desarrollan en el campo nuclear generan residuos radiactivos. Estos residuos provienen de la generación de nucleoelectrica, otros procesos productivos, aplicaciones médicas, aplicaciones industriales y de investigación y desarrollo. La magnitud y complejidad de estos residuos es dependiente de la escala y características de los procesos que los generan. Para su almacenamiento definitivo (disposición), se requiere de un sistema basado en barreras múltiples para mantener a los residuos aislados de la biosfera durante el tiempo que sea necesario para que su radiactividad decaiga a niveles inocuos, a la vez que garantice que durante dicho período cualquier eventual escape de los radionucleidos al medio ambiente no supondrá riesgos inaceptables.

La Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) es garante de la gestión de residuos radiactivos en todo el territorio Nacional por medio del Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR), el cual es responsable de la gestión segura de los éstos y de los combustibles gastados provenientes de las actividades nucleares en cualquiera de sus aplicaciones, tanto en el ámbito público como en el privado, ya sea como parte de sus procesos, o asociados a equipos.

1.1. RESIDUOS RADIATIVOS

Los residuos radiactivos son materiales para los cuales no se prevé ningún uso ulterior y que contienen sustancias radiactivas con valores de actividad tales que exceden los valores autorizados establecidos por la Autoridad Regulatoria (ARN) para su dispersión en el ambiente o los niveles genéricos de dispensa, según corresponda.

Estos residuos consisten un riesgo para el ser humano y el medio ambiente, debido a la radiación que emiten los radionucleídos que contienen, por lo que deben ser controlados y gestionados de manera segura. Sin embargo, a diferencia de otros residuos tóxicos que se generan en otras actividades, la peligrosidad de los residuos radiactivos decrece con el tiempo, a medida que los isótopos se desintegran y se transforman en elementos químicos más estables.

Los residuos se clasifican en función de su almacenamiento definitivo. Para ello, los parámetros que hay que tener en cuenta son el periodo de semidesintegración de los radionucleídos que contiene el residuo (el tiempo que tardan los isótopos radiactivos en reducir su actividad a la mitad), y la proporción de emisores alfa que contienen.

La República Argentina adhiere desde el 2009 a la clasificación de residuos radiactivos según IAEA [1], diferenciándolos en:

- **Residuos radiactivos de nivel muy bajo:** corresponde a la mayoría de los residuos sólidos que se producen durante la operación de las instalaciones nucleares y por usuarios de radioisótopos (por ejemplo material descartable, papeles, plásticos, telas, etc.); los cuales no cumplen con el criterio para quedar exentos, pero no necesitan una contención y aislamiento relevante, por lo que se pueden disponer en instalaciones superficiales como rellenos sanitarios, con control institucional de 50 años.
- **Residuos radiactivos de nivel bajo (RRNB):** en su mayoría son aquellos procedentes de las actividades en las centrales nucleares (como por ejemplo filtros gastados, resinas de intercambio iónico del circuito primario, etc.) y las fuentes de uso médico en general. Las mayores cantidades de este tipo de residuo se prevén cuando se lleve a cabo el cierre de las centrales nucleares de potencia (Embalse y Atucha I y II), lo que implica descontaminar y dismantelar las instalaciones, los dispositivos y los equipos. Son residuos que contienen materiales radiactivos con valores de actividad superiores a los niveles de exención, pero con cantidades

limitadas de radioisótopos de período de semidesintegración largo. Requieren un almacenamiento de 300 años pudiéndose disponer en instalaciones superficiales.

- **Residuos radiactivos de nivel medio (RRNM):** estos residuos son los que provienen principalmente de la parte final del ciclo del combustible nuclear. Debido a que poseen radioisótopos de período de semidesintegración largo, en particular emisores alfa, que no decaen a un nivel de actividad aceptable para repositorios superficiales durante el período de tiempo con control institucional, requieren una contención y aislamiento superior a mayores profundidades.
- **Residuos radiactivos de nivel alto (RRNA):** son los residuos que resultarán del reprocesamiento de los combustibles nucleares (eventualmente si se llegara a realizar) y desmantelamiento de reactores e instalaciones nucleares. Como características generales, se tiene que estos residuos tienen niveles de actividad suficiente como para generar grandes cantidades de calor, por decaimiento radiactivo o por la presencia de grandes cantidades de radioisótopos de período de semidesintegración largo. Deben estar en contenedores de alta integridad y durabilidad. Requieren un aislamiento de varios miles de años.

En la **Tabla 1** se resume la clasificación de los residuos radiactivos anteriormente definidos.

Residuo de Nivel	Tipo de almacenamiento	Control Institucional
Muy bajo	Instalaciones superficiales	50 años
Bajo	Repositorio de hormigón superficial	300 años
Medio	Repositorio geológico profundo (≈500 m de profundidad)	-
Alto	Repositorio geológico profundo (≈500 m de profundidad)	-

Tabla 1. Clasificación de los residuos radiactivos

1.2. GESTIÓN DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS

La gestión de los residuos radiactivos consiste en su inmovilización y aislamiento por el período de tiempo necesario, mediante la interposición de una serie de *barreras artificiales* (matrices de inmovilización, paredes de hormigón, arcillas especiales, etc.) y *naturales* (formaciones geológicas diversas) dispuestas entre los residuos y la biósfera, que impidan la llegada de los radionucleídos al medio ambiente, al menos hasta que, por desintegración radioactiva natural, su actividad haya alcanzado valores similares a los presentes en el medio ambiente, por lo que cualquier eventual retorno de los radionucleídos al medio no supondrá riesgos inaceptables. Esta gestión promueve garantizar que las cargas de todo tipo para las generaciones futuras sean mínimas.

Por lo tanto, se conforma un conjunto complejo de componentes interrelacionados entre sí, de manera que la seguridad a largo plazo descansa en la complementariedad (o actuación conjunta) de las barreras. El sistema de barreras pretende suprimir las vías de escape de los radionucleídos al medio ambiente retardando e impidiendo la

migración de los mismos a través del agua subterránea hacia la superficie, por medio de las siguientes acciones:

- a) dificultando el acceso del agua a los residuos y la lixiviación de éstos;
- b) fomentando la absorción del agua por el material de relleno y por los materiales de la roca receptora;
- c) retrasando la velocidad de flujo del agua y,
- d) a través de la dilución, de modo que, en el peor de los casos, las concentraciones de radionucleídos que llegasen a la superficie estuvieran por debajo de los niveles aceptables [2].

En la **Figura 1** se representa el esquema del sistema de barreras múltiples, redundantes e independientes utilizadas para la gestión de residuos radiactivos.

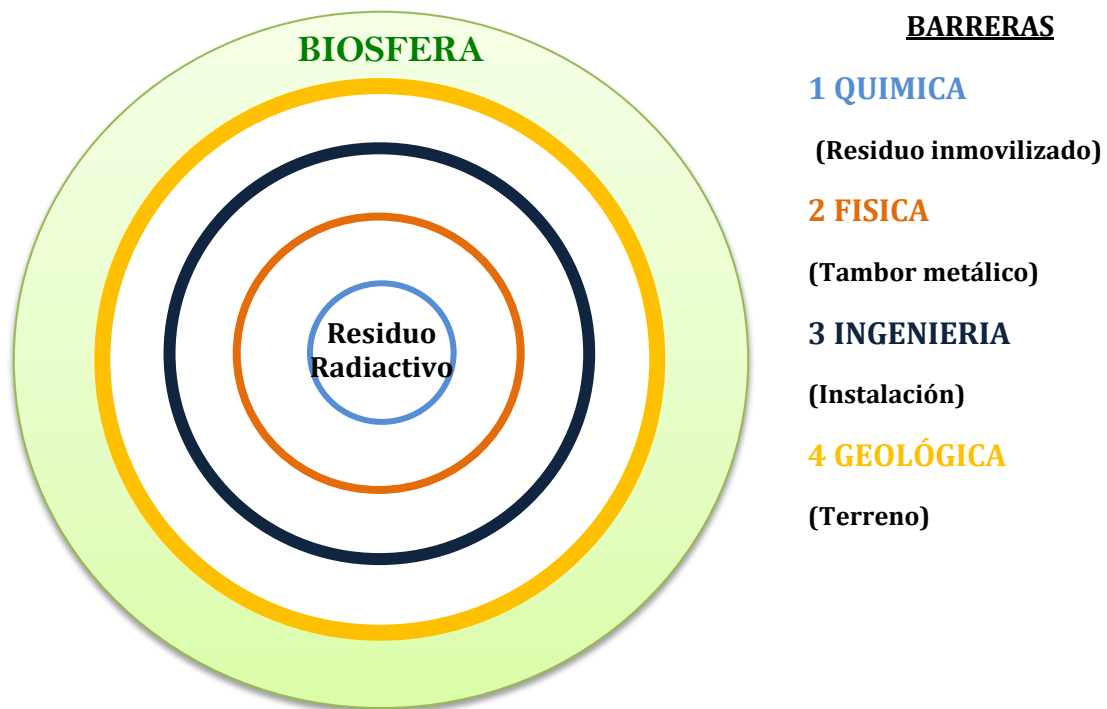


Figura 1. Barreras múltiples redundantes e independientes para aislar al residuo radiactivo del medio ambiente (biósfera)

La *primera barrera* o “barrera química”, que constituye la inmovilización del residuo en una matriz sólida, estable y duradera, químicamente inerte. Esta operación se denomina “acondicionamiento”. Las matrices más utilizadas en el mundo para los RRNB son el cemento, el bitumen (material del tipo asfáltico) y los polímeros, mientras que para los RRNM, la opción del vitrificado es la considerada internacionalmente más adecuada para la inmovilización.

Entonces, la función principal de la primera barrera es inmovilizar los radionucleídos presentes en los residuos radiactivos, por lo que sus principales características deben ser una buena conductividad calorífica y una baja tasa de lixiviación; en búsqueda de que el radionucleído no se escape y en el caso de escapar sea sólo una parte muy pequeña de la cantidad presente [2].

La *segunda barrera* o “barrera física” es el contenedor, donde se confinan los residuos inmovilizados con el fin de evitar su contacto con los agentes exteriores y su posible dispersión. El diseño de los contenedores se hace de acuerdo con el tipo de residuo, utilizándose generalmente tambores metálicos normalizados para los RRNB; y recipientes metálicos especiales para los RRNM y RRNA, cerrándose el conjunto por soldadura. Los materiales metálicos utilizados para su construcción deben poseer una buena resistencia a la corrosión y una elevada conductividad calorífica para permitir la disipación del calor residual. La utilización de contenedores simplifica el manejo y transporte de los residuos hasta su disposición [2].

La *tercera barrera* o “barrera de ingeniería” la constituye la instalación en donde se colocan los residuos. Su diseño incluye estructuras, blindajes y sistemas concebidos para el mejor logro del objetivo propuesto, en función de la categoría de los residuos a almacenar. Lo que se busca con esta barrera es impedir o limitar la penetración de agua hacia los residuos. El agua es la principal vía de transferencia de los radionucleídos. Además, debe contribuir a la retención de los radionucleídos, limitando el escape y retrasando la lixiviación de los mismos. Por tanto, las obras de ingeniería deben presentar un buen confinamiento de la radiactividad durante el

tiempo necesario. Para el caso particular de RRNB, los requerimientos de vida útil ascienden a 300 años [2].

La *cuarta barrera* o "barrera geológica" la constituye el medio de la corteza terrestre en el que se ubican los residuos. Idealmente, esta barrera geológica debería ser altamente estable e impermeable. Las formaciones geológicas favorables se caracterizan por una alta capacidad de confinamiento, expresada por sus condiciones hidrogeológicas y geoquímicas, y por una adecuada estabilidad tectónica y geomecánica. En caso de que los radionucleídos superasen las tres primeras barreras anteriores, la barrera geológica dificultará la movilidad de los mismos, mediante una serie de fenómenos físico-químicos (principalmente interacción de los radionucleídos con la roca, que se engloban bajo el término "sorción"), por lo que se detiene o retarda el ingreso de los radionucleídos al medio ambiente [2].

Este sistema de múltiples barreras tiene la ventaja de que en caso de falla de alguna de las barreras, las otras mantienen su independencia estructural, conservando a los residuos aislados del medio ambiente.

La gestión de los residuos radiactivos se completa con un control institucional, que involucra un conjunto de controles legales y normativos durante todo el proceso de gestión (selección del emplazamiento, diseño, construcción, operación, cierre y clausura).

El presente trabajo está relacionado con el diseño y durabilidad del repositorio de RRNB, por consiguiente, se describirán brevemente sus detalles.

1.2.1. Repositorio de disposición final para RRNB

Según el residuo radiactivo del que se trate, se elegirá el tipo y ubicación de las instalaciones o repositorios. El lugar seleccionado influirá en la efectividad de la "barrera ingenieril" para impedir la contaminación al medio ambiente con material radiactivo. A su vez, las condiciones locales y políticas provinciales o municipales influirán en la elección.

Cuando se trate de RRNB las opciones más utilizadas a nivel internacional son los repositorios monolíticos enterrados a baja profundidad en terrenos arcillosos que constituyen una barrera geológica complementaria.

La CNEA ha tomado como modelo conceptual de repositorio de RRNB al actualmente en operación en El Cabril (España), consistente en un sistema de barreras múltiples redundantes e independientes, constituidas por barreras ingenieriles de hormigón armado enterrado cercano a la superficie [3].

El diseño del repositorio anteriormente descrito consiste en un sistema multibarrera, donde en primer lugar, los residuos por lo general cementados o compactados, son colocados dentro de tambores metálicos de acero de 200 litros que van ubicados dentro de contenedores de hormigón armado. Los contenedores, a su vez, se almacenan en las celdas, también de hormigón armado, de mayor volumen. Por último, se cubren las celdas con material geológico, de distinta granulometría, cumpliendo el rol de cuarta barrera. En la **Figura 2** se puede visualizar el sistema de barreras propuesto para la construcción del repositorio que es similar al de El Cabril (España).

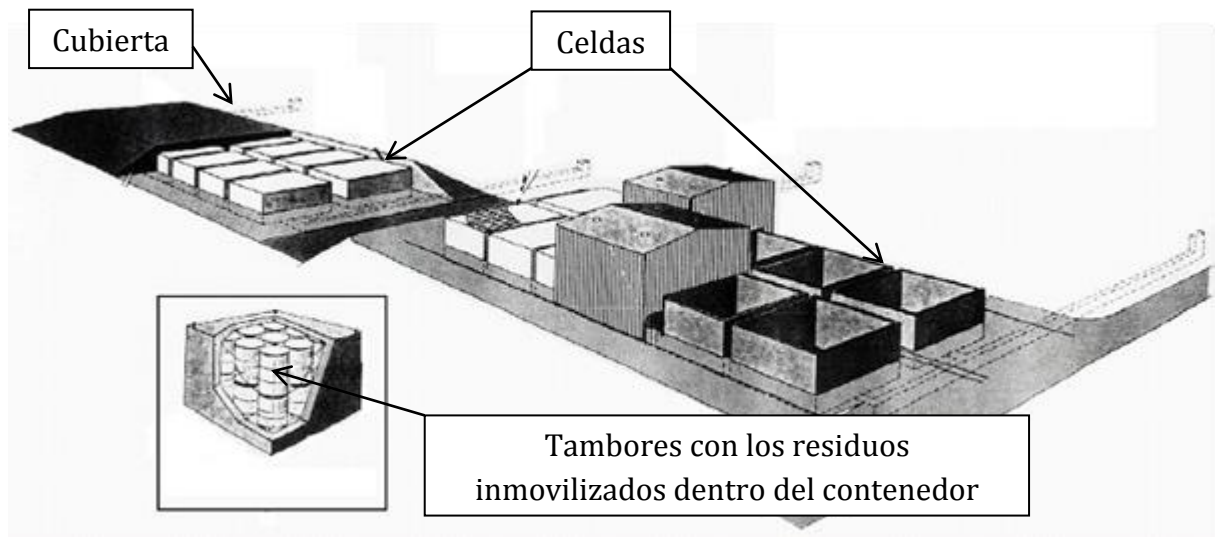


Figura 2. Sistema de barreras propuesto para la construcción del repositorio de RRNB.

De todos los componentes que hacen al repositorio, el hormigón armado es el componente ingenieril principal y, en consecuencia, es el más estudiado desde distintos puntos de vista, con el fin de asegurar la vida útil de la estructura, que en este caso debe ser de 300 años.

El tiempo de 300 años se estima en base al decaimiento de un radionucleído de periodo de semidesintegración de 30 años, por lo que al cabo de ese tiempo la cantidad de átomos radioactivos presentes sería del 1 por mil respecto a la cantidad original, lo que aseguraría que los riesgos son despreciables (**Figura 3**).

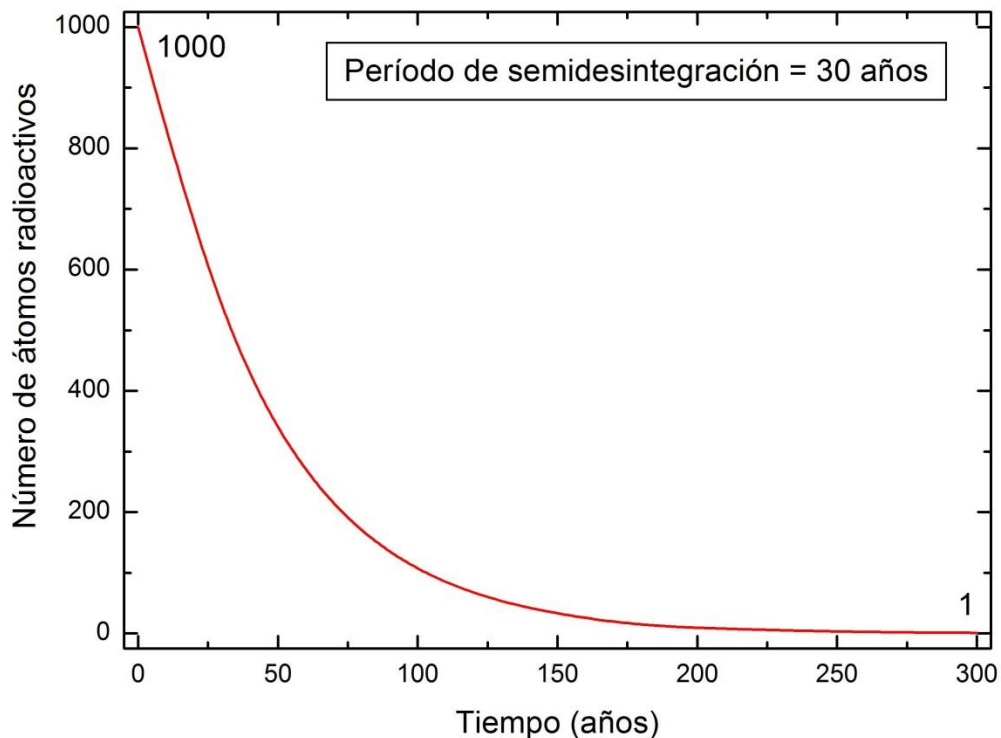


Figura 3. Decaimiento de un radionucleído de periodo de semidesintegración de 30 años.

Si bien es cierto que existe abundante información sobre el hormigón armado utilizado en estructuras convencionales, no es así en el caso particular de las estructuras con vida útil prevista tan superior a lo esperado para estructuras convencionales (aproximadamente 50-100 años). La incertidumbre actual recae en

que no está definido el lugar de disposición final y, teniendo en cuenta que en el territorio argentino se presentan variados tipos de suelos, el efecto que puedan tener diversos agentes sobre el hormigón armado constituye un tema de interés y de numerosos trabajos de investigación.

1.3. EL HORMIGÓN ARMADO

El hormigón es uno de los materiales más importantes en la industria de la construcción actual. Su empleo va desde pequeñas reparaciones hasta grandes obras civiles, empezando a principios del siglo XX con el comienzo de la fabricación industrial del cemento portland [4]. Es un material heterogéneo, constituido esencialmente por una matriz endurecida en la que se sitúan internamente partículas o fragmentos de áridos. Para su amasado es necesaria la mezcla del cemento con agua dando lugar a un material de estructura porosa, el cual desempeña un papel muy importante en las propiedades mecánicas y en la durabilidad del hormigón.

Su gran versatilidad en cuanto a forma, acabado y tamaño, su bajo costo relativo, su fácil disponibilidad y trabajado, además de su elevada resistencia a los medios agresivos frente a otros materiales estructurales, lo hacen una de las principales elecciones a la hora de seleccionar un material para grandes estructuras.

Por lo tanto, como material constructivo, el hormigón ofrece muchas ventajas, pues posee flexibilidad de diseño (ya que es posible verterlo), es económico, tiene dureza, resistencia al fuego, apariencia estética y la posibilidad de ser fabricado “in situ” [5].

El hormigón armado (o reforzado), por definición es un material compuesto, que combina hormigón y barras de acero (armaduras) embebidas en el mismo, lo que conduce a una elevada adherencia entre ambos, y que produce una correcta transferencia de sus propiedades mecánicas: buena resistencia a la tracción del primero y alta resistencia a la compresión del segundo. La combinación del hormigón y el acero es ventajosa, ya que el hormigón actúa como barrera física de las armaduras

respecto del medio ambiente y posee características químicas que ofrecen al acero una excelente protección contra la corrosión. En este hormigón con barras de acero embebidas en él, los esfuerzos de tracción se transferirán del hormigón a las armaduras a través de su unión con el acero [6].

Desde el punto de vista químico, el cemento es el componente más importante de un hormigón y a continuación se hará una breve descripción de sus características.

1.3.1. Cementos

El cemento es una mezcla de minerales, principalmente silicatos y aluminatos de calcio y puede presentarse en diferentes versiones según su composición. Los componentes principales son cuatro, y dependiendo de sus proporciones relativas, como así también de la cantidad de yeso adicionado, tendrá características diferentes.

La **Tabla 2** resume la clasificación de los cementos más habituales de forma genérica, utilizando la notación taquigráfica de óxidos, donde las moléculas de H_2O , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , SO_3 y Fe_2O_3 se expresan como H, A, C, S, \underline{S} y F, respectivamente; y el yeso ($SO_4Ca \cdot 2H_2O$) como $C\underline{S}H_2$. Además de estos compuestos el cemento contiene óxido de magnesio y óxidos alcalinos [4].

TIPO	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)	CSH ₂ (yeso adicionado) (%)	DENOMINACIÓN
I	50	25	12	8	5	Cemento Portland Normal Tipo I
II	45	30	7	12	5	Cemento Portland Normal Tipo II
III	60	15	10	8	5	Fraguado rápido
IV	25	50	5	12	4	Bajo calor
V	40	40	4	10	4	Sulfato resistente

Tabla 2. Tipos de cementos según sus constituyentes [4].

Durante la fabricación del hormigón, luego de mezclar cemento y agua ocurren ciertas transformaciones que lentamente conducen al aumento de la viscosidad: a este proceso se lo denomina “fraguado”, e involucra la formación de nuevos compuestos mediante la absorción y reacción con el agua (o reacción de hidratación), lo que genera liberación de calor.

Las *reacciones de hidratación* para cada uno de los componentes principales del cemento tienen diferentes velocidades, como se puede observar en la **Figura 4**.

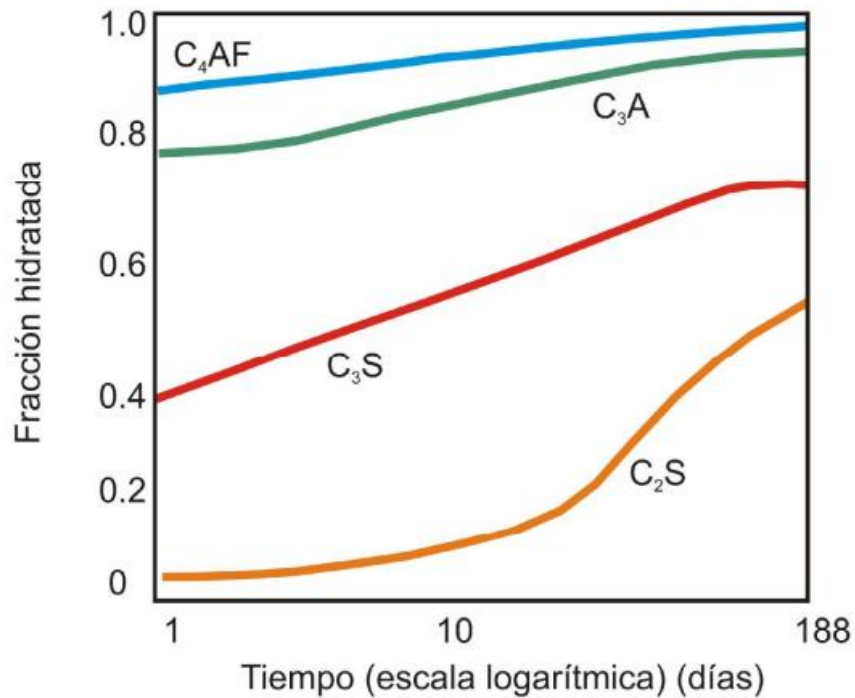


Figura 4. Fracción hidratada de los principales componentes del cemento en función del tiempo.

El **silicato tricálcico (C₃S o alita)** en contacto con el agua se hidrata para formar Ca(OH)₂ cristalino (conocido como CH, hidróxido de calcio o portlandita) que constituye un 20 a 25% del volumen de los sólidos en la pasa de cemento; y gel de tobermorita (CSH), principal compuesto aglomerante de la pasta de cemento, porque liga o aglutina entre sí a todos los componentes. Este gel es una sustancia dividida, muy fina, con estructura coherente y que representa de 50 a 60% del volumen de una pasta de cemento hidratada. La reacción que se desarrolla involucra la liberación de una moderada cantidad de calor de hidratación ($\Delta H = -114$ kJ/mol) y puede representarse como [7]:

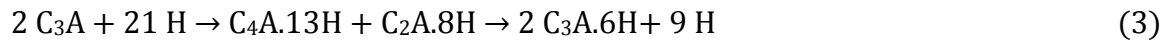


Esta fase es la responsable en gran medida del gran aumento de resistencia. El hidróxido de calcio generado en la reacción pasa a formar la reserva alcalina del hormigón, que genera un pH de la fase acuosa entre valores de 12,6 y 14.

El **silicato dicálcico (C₂S o belita)** reacciona lentamente con el agua y solamente empieza a contribuir significativamente a la resistencia después del mes de colado. Tanto el C₃S como el C₂S contribuyen igualmente a la resistencia final. Puesto que el C₂S se hidrata lentamente, su calor de hidratación ($\Delta H = -43 \text{ kJ/mol}$) puede ser disipado y no afecta significativamente la estructura del hormigón. La reacción es representada como [7]:



El **aluminato tricálcico (C₃A o celita)** reacciona con el agua violentamente y lleva a un endurecimiento “relámpago” acompañado de una liberación de calor de hidratación considerable ($\Delta H = -362 \text{ kJ/mol}$), mediante la siguiente reacción:



donde la primera reacción es muy rápida, tanto que si se permite que ocurra en una pasta de CPN, liberaría grandes cantidades de calor y podría provocar que la pasta se fraguara unos minutos después de la mezcla, condición no deseada. Por su parte, la segunda reacción ocurre más lentamente.

Para evitar esto es que en general se adiciona yeso (C₂S₂H₂), compuesto soluble, que libera rápidamente iones de calcio y sulfato en la solución de poros. La presencia de los iones sulfato hace que el C₃A experimente una reacción de hidratación diferente, para formar aluminosulfato hidratado de calcio conocido con el nombre de etringita (C₆AS₃H₃₂). La reacción entre el C₃A y el yeso es [7]:



Si el yeso disponible es menor que el necesario para las reacciones con el C_3A , la concentración de iones sulfato en la solución de poro estará en menor proporción por lo que la etringita se vuelve inestable y se convierte en una fase sólida diferente con menos sulfato, denominado monosulfoaluminato (C_4ASH_{12}):



La mayoría de los cementos no contienen suficiente yeso para reaccionar con todo el C_3A y, como resultado, la mayoría o la totalidad de la etringita se convierte en monosulfoaluminato dentro de los primeros días de hidratación.

También la formación temprana de CSH a partir de C_3S , mediante la separación de las partículas de C_3A de la solución de poro, hace más lenta su disolución.

El C_3A es el compuesto menos deseado ya que contribuye muy poco a la resistencia, y es altamente susceptible a ser alterado por sulfatos, por lo que no es adecuado para ambientes en los cuales estos iones estén presentes. Controversialmente, su presencia es favorable ya que presenta alta capacidad de reacción con cloruros, potencial agente corrosivo si se trata de un hormigón armado, tal como se verá más adelante [8].

El **aluminoferrito tetracálcico (C_4AF o browmillerita)** tiene una velocidad de reacción moderada, como también lo es la cantidad de calor liberado. Reacciona de manera similar a C_3A ; pero con una diferencia importante donde parte del aluminio en los productos de reacción se sustituye por hierro. La cantidad de sustitución depende de muchos factores, incluida la composición del C_4AF y las condiciones particulares de la pasta. Contribuye muy poco a la resistencia, pero es mucho menos susceptible al ataque por sulfatos.

Como se señaló anteriormente, la mayoría de los cementos no contienen suficiente yeso agregado para reaccionar completamente con el C_3A y el C_4AF para formar etringita. Una vez que se consume el yeso, la etringita reacciona con el resto de C_3A y C_4AF para formar una nueva fase de sulfato inferior llamada monosulfoaluminato. Por lo tanto, en una pasta de cemento portland madura es normal encontrar monosulfoaluminato y poco o nada de etringita.

Sin embargo, si una nueva fuente de iones sulfato está disponible para enriquecer la solución de poro, entonces se vuelve termodinámicamente favorable la formación de etringita nuevamente, tal como lo fue inicialmente. Es muy común que los iones sulfatos presentes en el agua subterránea, el agua de mar y el suelo difundan en la pasta de cemento de hormigones ubicados en el nivel del suelo, como cimientos de edificios, permitiendo que proceda la reformación de la etringita. El problema con este fenómeno es que la reacción que se desarrolla es expansiva, lo que significa que la etringita ocupa un volumen mayor que el monosulfato al que reemplaza, dando lugar al denominado ataque por sulfato que se desarrollara más adelante [9].

En la **Figura 5** se muestra la evolución de la resistencia a la compresión que alcanza a lo largo del tiempo cada uno de los constituyentes del cemento descriptos.

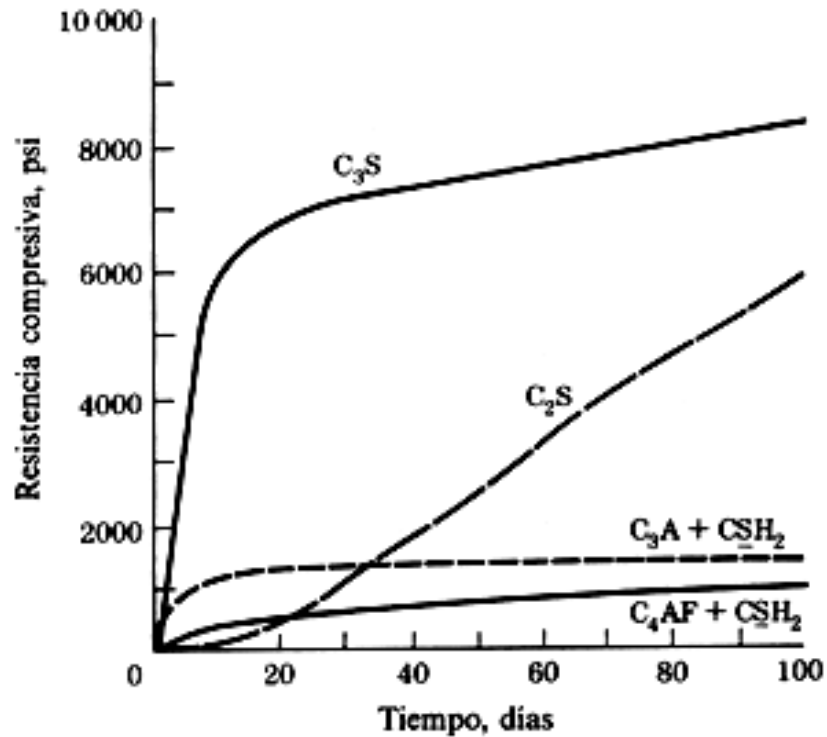


Figura 5. Evolución de la resistencia a la compresión alcanzada a lo largo del tiempo por cada uno de los constituyentes del cemento.

Estas reacciones de hidratación normalmente no llegan a ser completas. Incluso después de algunos años, una microestructura típica presentará granos residuales de cemento, que no han reaccionado, incrustados en una matriz compuesta principalmente de gel de silicato de calcio hidratado, hidróxido de calcio, aluminatos y ferritos cálcicos, sulfoaluminatos de calcio, y a su vez, todo este conjunto logra conformar y desarrollar una extensa red variable de poros y capilares que pueden contener una fase acuosa líquida con iones disueltos denominada solución de poro [10]. La distribución de la red de silicatos, determina la resistencia mecánica del hormigón. La segregación de hidróxido de calcio debida a la hidratación del silicato, lleva junto con los álcalis provenientes de las materias primas el pH de la fase acuosa a valores entre 12,6 y 14.

Durante la hidratación, los productos de reacción forman recubrimientos alrededor de los granos de cemento, que inhiben progresivamente el acceso de agua al material anhidro. Solamente puede alcanzarse la hidratación completa en un lapso razonable de tiempo, mediante la ruptura continua de los recubrimientos para que queden expuestas nuevas superficies reactivas.

Estos procesos determinarán en gran medida el desempeño final del material, por lo cual la formulación, ejecución y curado del hormigón deben ser cuidadosos. Así, por ejemplo, la dosificación para la preparación de hormigones debe cumplir condiciones establecidas para las mezclas frescas y endurecidas. Existe un compromiso entre la facilidad de colado y las propiedades posteriores del hormigón endurecido; la única manera de conferir a la mezcla una mayor movilidad es agregarle agua, pero lamentablemente esa agua adicional tiene consecuencias en la calidad del hormigón endurecido, que se traduce en menor resistencia mecánica, mayor contracción por secado, mayor permeabilidad y por lo tanto menor resistencia al ingreso de agentes agresivos. Por lo tanto, el aporte de agua a la mezcla debe ser suficiente para lograr un correcto amasado, pero debe evitarse un gran exceso ya que aumentará la porosidad y disminuirá la resistencia a la compresión del hormigón [6].

1.4. DEGRADACIÓN DEL HORMIGÓN ARMADO

Al igual que la mayoría de los materiales, el hormigón armado se deteriora. Teniendo presente que el hormigón armado es una combinación de materiales, los fenómenos que pueden degradar el todo pueden ser analizados mediante dos enfoques: la degradación del hormigón y la del metal que actúa como refuerzo, teniendo en cuenta que los efectos no son independientes.

1.4.1. Degradación del hormigón

Entre las principales causas de deterioro del hormigón podemos citar:

- *Ciclos de hielo/deshielo*

Cuando la temperatura ambiental disminuye a valores por debajo de 0 °C, el agua contenida en los poros del hormigón se congela, causando un incremento en volumen del orden del 9%. Debido a esto, se desarrollan esfuerzos de tensión que originan grietas y delaminación del hormigón, o en casos más graves, una completa desintegración.

Los factores que contribuyen a la resistencia del hormigón al congelamiento son la relación agua/cemento (a/c), el grado de saturación de los poros del hormigón, el curado, la proporción de aire incorporado, entre otros. Así, para mejorar la resistencia se debe tener en cuenta una baja relación a/c, un curado prolongado y un determinado porcentaje de aire incorporado.

- *Abrasión y erosión*

Se produce cuando el hormigón está sometido a un progresivo desgaste por acción de elementos o partículas sólidas y circulación de fluidos en condiciones desfavorables. Dependiendo de las causas que originan estas acciones, el deterioro que provocan puede ser superficial o profundo, y en los peores casos pueden llegar a destruir la estructura.

Es por esto que el hormigón debe ser debidamente diseñado y empleado, formando parte de estructuras correctamente proyectadas para las condiciones en que serán utilizadas a lo largo de su vida útil [11].

- *Reacción álcali-árido*

Cuando se combina que el material granulado utilizado en la elaboración del hormigón es reactivo, junto con la presencia de álcalis (Na_2O y K_2O que pueden encontrarse en el cemento, agua o medio de exposición) y humedad entre el 80-85%

(como por ejemplo en estructuras expuestas a lluvias permanentes u hormigones en contacto con terrenos húmedos); pueden desarrollarse reacciones expansivas que generan agrietamientos y pérdida de resistencia del hormigón. Los áridos reactivos son aquellos que contienen ciertas formas amorfas de sílice (reacción álcali-sílice), áridos carbonatados que contienen dolomita y minerales arcillosos (reacción álcali-carbonatado) y áridos que contienen filosilicatos (reacción álcali-silicato).

El desarrollo de la reacción álcali-sílice es muy lento y sus efectos solo se producen a tiempos largos, pero es la más común y ampliamente estudiada. Aquí los iones hidroxilo causan la destrucción de los enlaces de los compuestos de silicio, y forman un gel que se solidifica y posteriormente absorbe agua hasta expandirse, lo cual genera esfuerzos de tracción dentro del hormigón y conduce al agrietamiento.

La reacción álcali-carbonato no es tan frecuente en comparación a la reacción álcali-sílice. Aquí ocurre la reacción del carbonato cálcico y magnésico de los áridos con la solución alcalina para dar lugar a brucita $Mg(OH)_2$; un producto insoluble y que produce debilitamiento de la unión de cemento-árido [12].

- *Ataque por sulfatos*

Este fenómeno se genera cuando el hormigón se encuentra expuesto a aguas subterráneas, lagos, pozos o suelos que contienen iones sulfatos. Estos pueden penetrar el hormigón y reaccionar con los componentes de la matriz cementícea causando reacciones químicas expansivas. El ataque por sulfatos se manifiesta con una disminución progresiva de la resistencia de la pasta de cemento debido a la pérdida de cohesión entre los productos de hidratación. Además, los productos expansivos generan agrietamientos en el hormigón; y cuando esto sucede la permeabilidad del hormigón se incrementa, permitiendo así la entrada de otros agentes que pueden actuar de manera sinérgica y acelerar el deterioro.

Los aluminosilicatos, como se vio anteriormente en las reacciones de hidratación, y el hidróxido de calcio presentes en el cemento son los más susceptibles al ataque por

sulfatos. Los iones sulfatos pueden reaccionar con el hidróxido de calcio para formar yeso según:



Sin embargo, la reacción más perjudicial es aquella que genera etringita produciendo efectos expansivos en el hormigón, que puede representarse como:



La severidad del ataque depende principalmente de la concentración de los iones sulfato que están en contacto con el hormigón y del tipo de catión del que esté acompañado [13]. Las soluciones de sulfato de magnesio son particularmente dañinas. En este caso los productos de la reacción son yeso e hidróxido de magnesio y, siendo este último insoluble, su formación a expensas del hidróxido de calcio reduce la alcalinidad del hormigón.

Bajo condiciones particulares — presencia de CO_2 , alta humedad relativa (>95%) y bajas temperaturas, cercanas a los 5°C — los sulfatos pueden reaccionar con el hidróxido de calcio y el silicato cálcico hidratado (CSH) y producir taumasita. Este fenómeno genera una pérdida completa de la resistencia del hormigón [11].

Cuando la degradación del hormigón depende del ingreso de agentes agresivos desde el exterior, sin dudas, la primera barrera para impedir su degradación está íntimamente relacionada con la relación a/c, de la cual depende el grado de porosidad. La porosidad y, más aún, la conectividad de los poros constituyen un factor crucial en uno de los mecanismos básicos de transferencia de masa: la difusión. Una pasta de cemento con poco contenido de agua será más compacta, por lo que tendrá menos cantidad de poros interconectados (disminuyendo la permeabilidad de líquidos y gases) en donde se aloje la humedad, lo que impedirá la difusión de iones; contrario a

lo que sucede en una pasta con mayor contenido de agua y por lo tanto mayor porosidad y mayor permeabilidad.

1.4.2. Degradación de las barras de acero: Corrosión

La principal causa de deterioro del hormigón armado es la corrosión de las armaduras de refuerzo [7].

La degradación de las barras de acero embebidas en hormigón puede resumirse en un único proceso: *la corrosión*. Es un proceso espontáneo, resultado del desarrollo en forma simultánea de una serie de reacciones electroquímicas: la oxidación del metal, que se compensa con la reducción de alguna especie, acompañado de la circulación de iones a través del electrolito y de electrones por el metal.

Cuando el metal está sufriendo reacciones de oxidación hay transformaciones en el mismo. El metal, desde su forma elemental, da lugar a otros compuestos generando un cambio en su estado de oxidación, generando especies solubles o productos sólidos. En cuanto a esto, se pueden identificar dos comportamientos característicos: el estado *activo* o el estado *pasivo*. En el primer caso, las velocidades de reacción son altas y los productos de corrosión por lo general son solubles y/o pocos protectores, favoreciendo el deterioro por corrosión. En cambio, cuando se forman sobre el metal ciertos productos insolubles, el metal está en estado pasivo, y las velocidades de corrosión son bajas. La formación de una delgada película de compuestos insolubles sobre el metal (generalmente óxidos o hidróxidos) protege al material del daño por corrosión. En el caso particular del acero en estado pasivo, el espesor de la película protectora es del orden de 20 a 50 Angstroms [6].

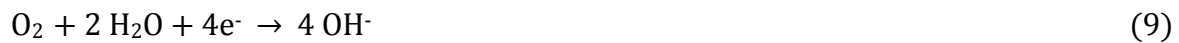
La reacción de oxidación ocurre sobre la barra de refuerzo del hormigón, y es el pasaje del hierro metálico a ion ferroso (oxidación del hierro) según la ecuación:



Las reacciones catódicas más frecuentes durante los procesos de corrosión son la reducción del protón:



y la reducción del oxígeno:



Esto generará un flujo de electrones entre las zonas anódicas y catódicas del metal, y un flujo de iones a través del medio. El flujo de electrones se establece a través de la barra de refuerzo, y el flujo de iones a través del líquido encerrado en la red de poros del cemento que lo rodea. Lo anteriormente expuesto se resume en el esquema de la **Figura 6**.

Es de remarcar que la corrosión de la barra de refuerzo es un proceso termodinámicamente posible solamente si se encuentran presentes simultáneamente en el hormigón oxígeno y humedad [14].

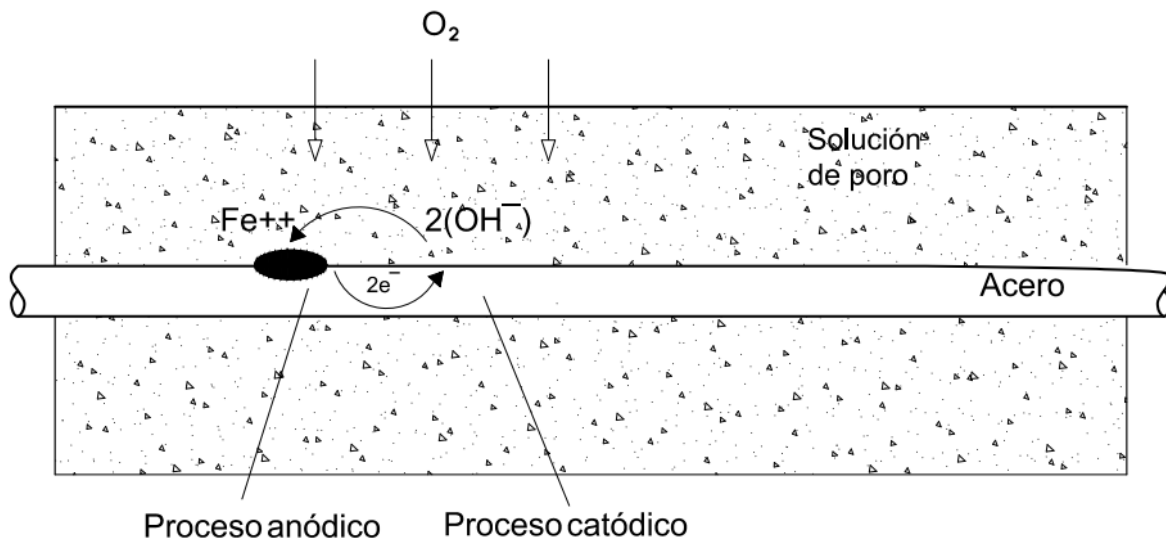


Figura 6. Proceso electroquímico por el cual la barra de refuerzo del hormigón armado se deteriora.

En las estructuras de hormigón armado, el hormigón garantiza ser un impedimento físico a la penetración por difusión de oxígeno, humedad y sustancias agresivas hasta la superficie del acero, evitando la corrosión del refuerzo. Además, el elevado pH de las soluciones del poro del hormigón (12,6 a 14 aproximadamente), mantienen a las barras de acero en estado pasivo, garantizando una protección química que prolonga su vida útil.

Esto último, se puede corroborar mediante el diagrama de Pourbaix de Potencial/pH que resume en un solo gráfico lo que ocurre con un material a un dado valor de potencial y de pH. Específicamente, para el sistema hierro-agua a 25°C, el diagrama presenta tres zonas, denominadas zona de corrosión, de pasividad y de inmunidad. En la zona de corrosión, la reacción anódica origina iones Fe^{2+} que son solubles en el medio. En la zona de pasividad, se forma sobre la superficie del hierro una película de óxidos transparente y muy estable, tales como Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , que actúan como barrera impidiendo la posterior disolución del hierro, manteniendo al material con apariencia inalterada. Finalmente, en la zona de inmunidad, el hierro es termodinámicamente estable y el metal no sufre ningún proceso electroquímico.

En la **Figura 7** se representa el diagrama de Pourbaix simplificado del sistema Fe/H₂O a 25°C, donde el potencial está referido a la escala de potencial normal de hidrógeno. Las líneas denotadas A y B representan las reacciones catódicas más frecuentes anteriormente expuestas, **ecuaciones 8 y 9**, respectivamente. Particularmente, la reacción catódica en la corrosión del hormigón armado es siempre la reducción del oxígeno (línea B). A su vez, se encuentra señalado las condiciones del acero embebido en el hormigón, donde el pH y potencial lo llevan a una situación en estado pasivo.

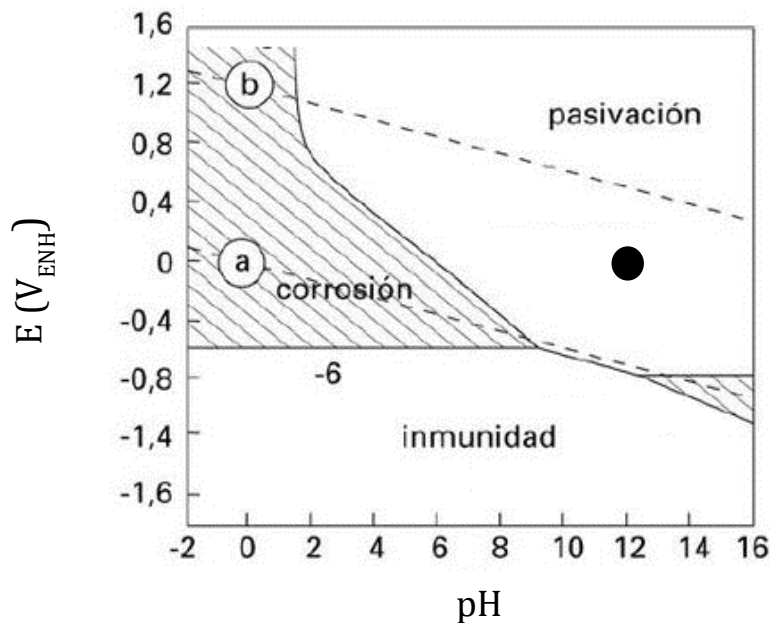


Figura 7. Diagrama de Pourbaix simplificado del sistema Fe/H₂O a 25°C. Identificación de las condiciones del acero en el hormigón mediante el círculo negro.

Sin embargo, a pesar de estos mecanismos protectores, puede ocurrir la corrosión del refuerzo. Las dos principales causas de corrosión electroquímica del acero embebido en el hormigón son la *carbonatación* y la presencia de *cloruros*, fenómenos amplia y sistemáticamente estudiados [14] - [24]. A continuación se describirán brevemente estos dos fenómenos.

- Carbonatación

Generalmente induce una corrosión generalizada que se desarrolla cuando el dióxido de carbono atmosférico reacciona con las fases alcalinas presentes en el cemento hidratado, generando una caída del pH de la solución del poro hasta valores menores a 9. Este descenso de pH, acompañado de una disminución del potencial, produce la depasivación del acero en contacto con las zonas carbonatadas. La carbonatación es un proceso controlado por difusión y por lo tanto, su profundidad progresa con una atenuación exponencial a lo largo del tiempo.

- Ataque por cloruro

La presencia de cloruro en una concentración superior a cierto umbral conduce a un ataque localizado, donde se ocasiona la desestabilización de la película pasiva, incluso cuando el nivel de pH normalmente asociado con las soluciones de poro permanece inalterado [25]. Los iones cloruro se consideran la causa principal de la corrosión del refuerzo y la tasa de corrosión está fuertemente influenciada por factores ambientales y propiedades del hormigón, como la permeabilidad, el tipo de cemento, espesor del recubrimiento del refuerzo, etc.

En la **Figura 8** se resume lo recientemente explicado.

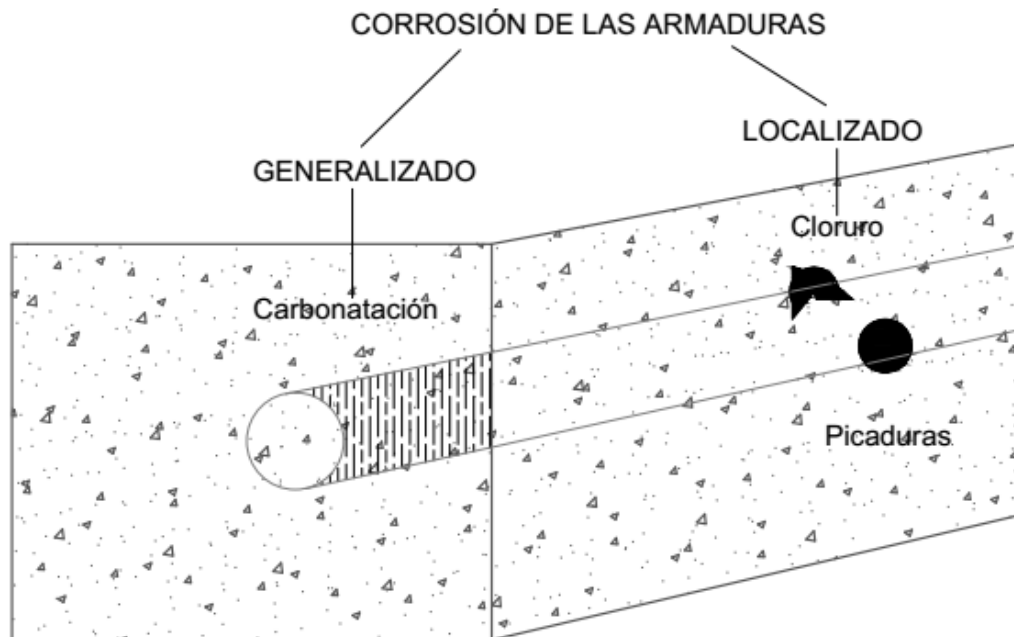


Figura 8. Principales fenómenos desencadenantes de la corrosión del acero de refuerzo [6].

Nuevamente, es crítico también para el proceso corrosivo que pueda sufrir el acero, la relación a/c, de la cual, como se mencionó anteriormente, depende el grado de porosidad ya que, tanto la especie activa durante el proceso de corrosión (oxígeno) como los agentes iniciadores del ataque corrosivo (CO_2 y Cl^-), deben difundir hasta el

acero a través de los poros del hormigón. La velocidad de difusión de dichas especies en el hormigón es menor cuando se reduce la relación a/c y por lo tanto la porosidad.

Obviamente, el deterioro del hormigón armado está íntimamente ligado a la corrosión del acero de refuerzo: la reducción en la sección transversal de la barra de refuerzo se traduce en una disminución en la resistencia a la tracción, elongación y resistencia a la fatiga; como así también en el agrietamiento y delaminación del material, que provoca la pérdida de adhesión entre las partes e incrementa la velocidad de corrosión. Así mismo, los productos de corrosión generados tienen un volumen mayor que el material disuelto, generando tensiones de tracción que llevan a la fisuración del hormigón [6].

1.5. DISEÑO Y DURABILIDAD DE UNA ESTRUCTURA DE HORMIGÓN ARMADO

Las estructuras de hormigón armado se deben diseñar y construir con el objetivo de satisfacer un conjunto de requerimientos funcionales por un cierto período de tiempo, sin causar costos inesperados de reparación y mantenimiento.

Retomando el tema del repositorio para la disposición final de RRNB, aún no está definido el lugar de construcción de los repositorios, por lo que el efecto de todos los agentes probables causantes de la degradación del hormigón armado deben ser estudiados. En este trabajo en particular, se estudiará el efecto de la presencia de iones sulfato sobre la durabilidad de la estructura.

En el territorio Argentino existen diversas regiones con diferentes porcentajes de sulfatos en los suelos: en el centro y sur de Buenos Aires y Alto Valle de Río Negro la concentración de SO_4^{2-} llega a superar el 0,2% en peso del suelo; en zonas costeras urbanizadas de la provincia de Buenos Aires las napas freáticas contienen aproximadamente 2700 ppm de SO_4^{2-} en solución. Los suelos de las Salinas Grandes (Jujuy-Salta) y la región de la laguna de Mar Chiquita (Córdoba) también presentan

altas concentraciones de SO_4^{2-} . Situación semejante se presenta en Mendoza, San Juan, Santiago del Estero, Entre Ríos, y vasta zonas de la Patagonia. Sumado a esto, también deben considerarse zonas contaminadas por la actividad industrial [26].

En el caso particular de la construcción de un repositorio para RRNB, es imperativo un perfecto diseño, y asegurar que la estructura tenga una vida útil de por lo menos 300 años y no presente problemas debido a la corrosión del refuerzo durante ese período.

El proceso de corrosión del acero en estructuras de hormigón armado está representado por el modelo propuesto por Tuutti, **Figura 9**, donde se representa la corrosión de la armadura como la disminución del espesor en función del tiempo [27]. Este modelo considera un periodo de inducción o “iniciación” que representa el periodo de tiempo que tardan los agentes agresivos en despasivar la armadura. Por lo tanto, incluye al tiempo que tarda la especie agresiva en atravesar el recubrimiento; por lo que es función de su coeficiente de difusión.

La segunda etapa se denomina “etapa de propagación”, la cual comienza una vez despasivada la armadura, y representa el periodo de tiempo en el cual el deterioro se acumula hasta niveles inaceptables en términos de seguridad. El proceso de corrosión se desarrollará con una velocidad que dependerá de la corriente de corrosión I_{corr} (pendiente de la recta).

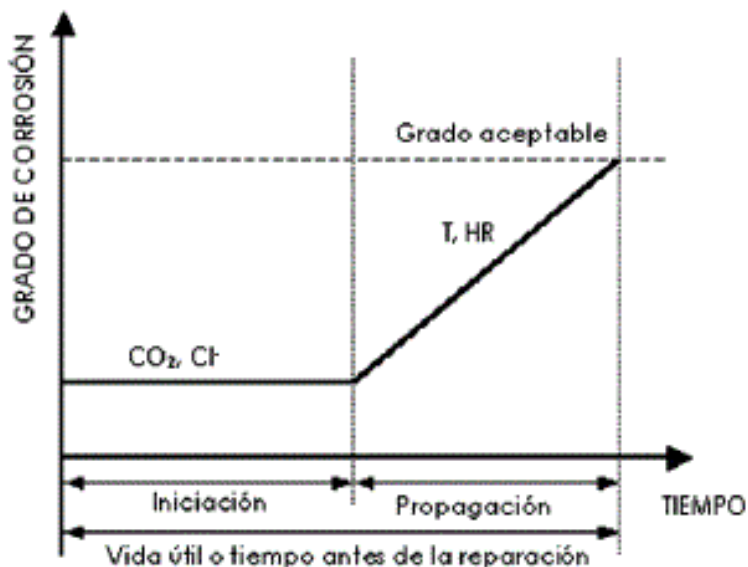


Figura 9. Modelo de Tuutti: desarrollo de la corrosión en armaduras de hormigón.

Con respecto al proceso de fabricación de los repositorios de RRNB, un punto a tener en cuenta es que, de acuerdo con el modelo de Tuutti, en el diseño del mismo no debe ser considerado el período de propagación de la corrosión. Esto implica que el hormigón debe estar diseñado de forma tal de evitar completamente la corrosión de las armaduras durante el período de 300 años tomado como referencia, o sea que acorde al diagrama de Tuutti, el tiempo de inducción debe ser mayor a 300 años. Sin embargo, es importante conocer cuál será la velocidad de deterioro en caso que las especies agresivas hayan alcanzado las armaduras. Esto es debido a que una vez que el acero se ha despasivado por la llegada de las especies agresivas, el tiempo necesario para alcanzar un grado de deterioro inaceptable, es demasiado corto respecto del tiempo de vida estimado para el contenedor.

1.6. ANTECEDENTES DE LA CORROSIÓN DE ARMADURAS EN PRESENCIA DE SULFATO

Como se ha mencionado anteriormente, son numerosos los trabajos que evalúan la corrosión de las barras de acero en el hormigón en presencia de cloruros y/o carbonatación. Sin embargo, los estudios en presencia de sulfato son escasos.

Un estudio realizado por Al-Amoudi *et al.* [28] sobre el efecto de diferentes soluciones de cloruro, sulfato y sulfato-cloruro sobre la corrosión del acero embebido en cemento, indicó que la corrosión fue despreciable en muestras inmersas en solución de sulfato, por lo que concluyeron que los iones sulfato difícilmente puedan iniciar la corrosión del refuerzo. Sin embargo, observaron que la corrosión fue considerable en especímenes sumergidos en solución de sulfato-cloruro; donde la velocidad de corrosión se duplicaba cuando la concentración de sulfato (en solución de Cl^-) se elevaba de 0,55 a 2,1%. Además, la corrosión del refuerzo de especímenes elaborados con cemento tipo I (C_3A : 8,5%) y una relación a/c de 0,35 fue mayor que la presentada por especímenes fabricados con una relación a/c de 0,5.

Asimismo, Al-Amoundi *et al.* [29] informaron que debido a la presencia conjunta de sales de sulfato y cloruro surge una disminución sustancial de la capacidad de unión de los cloruros libres con la fase C_3A del cemento. Este hecho explicaría el aumento de la susceptibilidad a la corrosión que ocurre en presencia de cloruros y sulfatos ya que, en estas condiciones, se encuentra mayor cantidad de cloruro libre.

Shaheen *et al.* [30] analizaron la corrosión del refuerzo en solución acuosa de polvo de hormigón contaminadas con iones cloruro y sulfato. Las soluciones conteniendo NaCl y Na_2SO_4 mitigaron el efecto de los iones cloruro mientras que la presencia de NaCl y MgSO_4 incrementó el efecto de los iones cloruro, al reducir la pasividad del refuerzo de acero. Estos resultados muestran el efecto que tiene el tipo de catión en soluciones que contienen sulfato.

Dehwah *et al.* [31] estudiaron la influencia de la concentración de sulfato y el tipo de catión asociado en la corrosión del refuerzo del hormigón armado inducida por

cloruro. Los resultados indicaron que la presencia conjunta de iones sulfato y cloruro aumentó la densidad de la corriente de corrosión. Además, al aumentar la concentración de sulfato encontraron que la densidad de la corriente de corrosión aumentaba. En cuanto al tipo de catión asociado con los iones sulfato, no encontraron ninguna influencia significativa ni en la iniciación de la corrosión, ni en la velocidad de la corrosión del refuerzo.

Baltazar *et al.* [32] evaluaron la corrosión del acero en el hormigón expuesto a soluciones de sulfato, mediante la técnica de resistencia de polarización lineal. Los especímenes de hormigón armado fueron elaborados con una relación a/c de 0,4; 0,5 y 0,6 y estuvieron expuestos a soluciones de Na₂SO₄ del 3 al 5% durante cuatro meses. Los resultados mostraron que el mayor ataque se presentó en las muestras con una relación a/c de 0,5 y 0,6. Sin embargo, el comportamiento fue generalizado: todas las muestras presentaron una alta velocidad de corrosión durante la etapa de curado y después de un tiempo el sistema se estabilizó aproximadamente en 50µm/año mostrando una tendencia a la pasivación.

Al-Tayyib *et al.* [33] investigaron el papel de los iones sulfato en la corrosión del acero de refuerzo. Para esto, sumergieron muestras de acero al carbono en soluciones saturadas de Ca(OH)₂ que contenían diferentes concentraciones de iones sulfato y determinaron la velocidad de corrosión por resistencia a la polarización lineal y técnicas de impedancia. Los ensayos se llevaron a cabo a 22°C y 50°C. Los resultados indicaron que en presencia de iones sulfato y a 22°C, la corrosión resulta activa debido a la modificación de la película pasiva.

Jarrah *et al.* [34] estudiaron el comportamiento electroquímico de barras de acero embebidas en mortero expuestas a ambientes de sulfato, cloruro y mezcla de ambos, mediante la medición del potencial de corrosión a intervalos periódicos. Los datos del potencial de corrosión indicaron un estado pasivo para los especímenes expuestos a ambientes de sulfato puro. Sin embargo, la presencia de ambos iones, provocó que la corrosión aumentara con el aumento de la concentración de sulfato, hecho atribuido a

la disminución de la resistividad eléctrica del hormigón causada por la presencia de este ión.

Pradhan [35] evaluó la corrosión del acero de refuerzo en hormigones fabricados con dos tipos de cemento, cemento Pórtland Normal (CPN) y Cemento Pórtland puzolánico (CPP), expuestos ambientes conteniendo cloruro y sulfato a diferentes concentraciones, mediante la determinación del potencial de corrosión, resistividad eléctrica de la matriz y densidad de corriente de corrosión. Los resultados indicaron que los iones sulfato no afectan la densidad de corriente de corrosión, pero sí pueden afectar la resistividad del hormigón.

Abdalkader *et al.* [36] investigaron la corrosión del acero de refuerzo en morteros expuestos a soluciones de sulfato de magnesio y cloruro de sodio a 5°C y 20°C, mediante la determinación de la resistencia a la polarización lineal e inspección visual de los morteros y de las superficies de las barras de refuerzo. Los resultados mostraron que para morteros expuestos a solución mezcla de cloruro y sulfato al 0,5% a 5 °C, la corrosión del acero fue mayor respecto de las otras situaciones planteadas debido a la formación de taumasita y, por consiguiente, mayor cantidad de cloruros libres.

Cheng *et al.* [37] estudiaron los efectos de los iones cloruro y sulfato en las propiedades electroquímicas del acero de refuerzo. Para esto, fabricaron morteros con barras de acero embebidas y determinaron la velocidad de corrosión usando una técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Las evidencias experimentales indicaron que la presencia de iones sulfato podría modificar las características de la película pasiva del acero de refuerzo, generando mayores ataques corrosivos.

A partir de la revisión de trabajos de investigación anteriormente citados, se observa que no se conoce el efecto particular de los iones sulfato en el proceso corrosivo que afecta el refuerzo de acero; ya que la información disponible es escasa y en algunos casos resulta contradictoria. Además, la gran mayoría de los estudios son evaluados

mediante soluciones simuladas de poro de hormigón, representada por solución de hidróxido de calcio saturada, por lo que no constituyen las verdaderas condiciones a las que es expuesto el acero en el hormigón armado.

1.7. OBJETIVO DEL TRABAJO

En el presente trabajo se pretende determinar el efecto que tienen los iones sulfato en la corrosión del acero de armaduras. Así mismo se busca establecer el efecto que tiene la presencia conjunta de iones sulfato y cloruro en el proceso corrosivo de las barras de refuerzo.

A diferencia de la mayoría de los trabajos encontrados en la literatura, en el presente trabajo se utilizan barras de acero embebidas en probetas de mortero que contienen sulfato, cloruro y mezcla de ambas especies. A su vez, se considera la exposición de las probetas a diferentes condiciones medioambientales (ambiente de laboratorio, ambiente con alta humedad relativa, y sumergidas en solución acuosa de sulfato), y el empleo de dos tipos de cemento diferentes (CPN y ARS).

Todas estas actividades están encaminadas a determinar cuál será el efecto del sulfato en caso de que el repositorio de RRBN se instale en una zona donde haya presencia de estos iones y eventual contaminación con iones cloruro.

2. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

En esta sección se describe la metodología utilizada para la elaboración de las probetas, preparación de ambientes de exposición y procedimientos de los ensayos.

Los parámetros analizados para identificar los procesos que gobiernan las reacciones de las interfaces metal/mortero (potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión y resistividad eléctrica de la matriz) son fáciles de obtener y proporcionan valiosa información.

Cuando se quiere estudiar el comportamiento de diferentes materiales en un medio corrosivo particular, los ensayos en el laboratorio deben reproducir las mismas condiciones que se supone se presentarán en la práctica. Teniendo presente que la diferencia que existe entre el hormigón convencional y el mortero es la presencia de agregado grueso, se asume que no existen grandes diferencias entre las condiciones fisicoquímicas relacionadas con el proceso de corrosión sufrida por una barra de acero embebida en cualquiera de estos dos materiales. En ambas situaciones se tiene presente al cemento que con su hidratación genera un ambiente alcalino (pH entre 12,6 y 14) [38], sin embargo, la diferencia puede estar dada por la velocidad de penetración de especies agresivas que conlleven a la corrosión de las armaduras. La presencia de agregados gruesos en el hormigón disminuye su porosidad, a igualdad de relación a/c, dificultando el ingreso de agentes externos. En este sentido, trabajar con morteros en vez de hormigón arrojaría resultados conservadores.

Por lo anteriormente expuesto y debido a las dimensiones y diseño seleccionados para que las probetas sean accesibles para su construcción y el trabajo en el laboratorio; y por la simplicidad que acompaña trabajar solo con agregado fino, en el presente trabajo se utiliza mortero en lugar de hormigón.

Se fabricaron probetas prismáticas (7cm x 7cm x 6 cm) de mortero (**Figura 10**) (cemento, agua y arena) utilizando relaciones a/c y arena-cemento (s/c) de 0,6 y 3,

respectivamente. Estas relaciones fueron definidas para obtener una pasta que resulte en un mortero con alta porosidad, con lo que los fenómenos de degradación tanto del mortero como los de la armadura se vean favorecidos; y con esto asegurar que los resultados obtenidos sean conservadores.

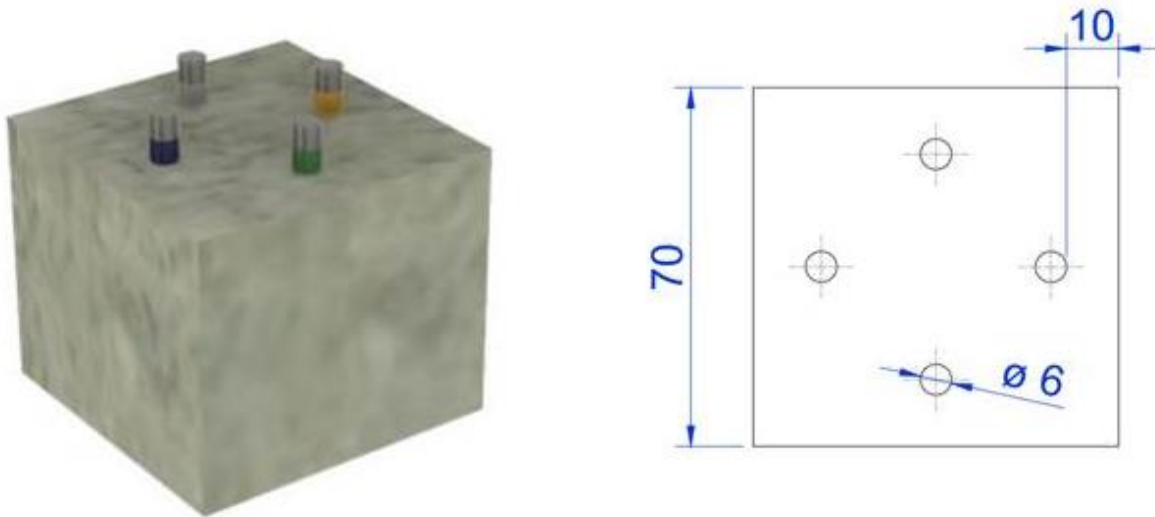


Figura 10. Modelo de probeta (las dimensiones se expresan en mm).

2.1. MATERIALES

2.1.1. Materias Primas

Previo a detallar el procedimiento utilizado para la elaboración de las probetas, es necesario describir los materiales utilizados para la fabricación de las mismas.

- **Armadura**

Se utilizaron barras lisas de acero de tipo SAE 1040, de sección redonda de 0,6 cm de diámetro y 6,5 cm de longitud. Este acero fue seleccionado debido a que su composición química (**Tabla 3**) es similar a la que presentan las barras conformadas que se utilizan en la industria de la construcción[39], lo cual permite estudiar el

proceso de corrosión en condiciones similares a las que se presentan en una estructura de hormigón armado real.

Composición química	% C	% Mn	% Si	% P	% S
SAE 1040	0,39	0,66	0,30	0,007	0,005

Tabla 3. Composición química del acero de las barras utilizadas en la fabricación de las probetas.

- Cemento

Se emplearon dos tipos de cementos:

- Cemento Portland Normal Tipo I (CPN)
- Cemento de alta Resistencia a Sulfatos (ARS)

Estos cementos son de tipo comerciales. La composición química de cada uno se muestra en la **Tabla 4**.

	CPN	ARS
Dióxido de silicio (SiO ₂) (%)	19,86	21,4
Óxido de calcio (CaO) (%)	63,82	64,5
Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃) (%)	4,11	3,46
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃) (%)	4,19	4,90
Trióxido de azufre (SO ₃) (%)	1,73	2,04
Óxido de magnesio (MgO) (%)	1,60	0,82
Óxido de sodio (Na ₂ O) (%)	0,01	0,07
Óxido de potasio (K ₂ O) (%)	0,93	0,93
Cloruro (Cl ⁻) (%)	0,03	0,01

Tabla 4. Composición química de los cementos utilizados en el presente trabajo.

- Agua

El agua utilizada en la fabricación de las probetas fue agua desionizada de calidad analítica (Milli-Q®) de 18,2 MΩ.cm de resistividad eléctrica.

2.1.2. Preparación de las materias primas

La elaboración de las probetas involucró actividades preliminares como: el cálculo de las cantidades de cada componente, el acondicionamiento de los materiales y la preparación del molde.

- *Arena*

La *arena* recibe un tratamiento buscando que esté limpia, seca y con una granulometría específica. Para ello, fue lavada en recipientes con abundante agua buscando principalmente que la materia orgánica ascienda a la superficie y pueda ser eliminada. Seguidamente, se colocó en recipientes aptos para ser secada en estufa a 110°C durante 48 hs. Con este paso, se asegura una homogeneidad en la materia prima, garantizando que el agua utilizada durante el mezclado sirva exclusivamente para la hidratación del cemento.

La arena limpia y seca, fue tamizada para eliminar el contenido de material grueso y fino que pueda ser estorbo en el armado de las probetas o consumo de agua alterando las relaciones a/c establecidas, respectivamente. La limpieza de material grueso y parte del material fino se efectuó utilizando los tamices N° 30, N° 50 y N° 150. Desde el material retenido en el tamiz N° 30 se descartaron manualmente las partículas cuyo tamaño superó los 5 mm, mientras que el material que pasó el tamiz N° 150 se eliminó directamente por considerarse material fino pulverulento, que puede modificar el consumo de agua y afectar la hidratación del cemento.

- *Armadura*

La preparación de las barras de acero involucra la limpieza de las mismas. En primera instancia se quitó el exceso de aceites y grasas mediante la limpieza individual con algodón impregnado en acetato de etilo, hasta que visualmente no presentaban suciedad. Para asegurar su acondicionamiento, luego fueron sumergidas en acetato de etilo y se colocaron durante 20 minutos en un lavador ultrasónico (TESTLAB®).

Después de la limpieza, cada barra fue secada con papel, identificada y pesada en una balanza analítica (OHAUS® de precisión 0,1 mg), para en un futuro tener disponible los datos necesarios para determinar la velocidad de corrosión mediante pérdida de peso.

En cada probeta se embebieron 4 barras de acero al carbono SAE 1040 que representan las armaduras del hormigón armado, con un área de contacto con el mortero delimitado previo al moldeo mediante cinta aisladora (**Figura 11**). La cinta aisladora fue el material seleccionado para evitar introducir en el medio corrosivo contaminantes que afecten el proceso de corrosión; de otro modo los resultados de los ensayos tendrían poco significado. Esta técnica se viene empleando en el grupo de trabajo con éxito ya que no genera fenómenos de corrosión en rendija ni alteraciones que afecten los resultados.

Posteriormente, se procedió a delimitar el área de contacto acero/mortero con cinta aisladora, dejando definida un área de 5,65 cm², dato necesario para la determinación de la velocidad de corrosión (**Figura 11**).



Figura 11. Barras listas para ser embebidas en mortero.

2.1.3. Fabricación de las probetas

Se diseñaron cuatro diferentes mezclas de mortero, diferenciándose cada una de ellas en el tipo y la cantidad (referenciado al peso del cemento) de especies agresivas agregadas.

Por un lado se fabricaron probetas sin el agregado de especies agresivas, denominadas *Blanco**. Por otro lado se fabricaron probetas conteniendo 5% de cloruros (denominadas *Cl*), otras conteniendo 5% de sulfatos (denominadas *SO₄²⁻*), y otras conteniendo una mezcla de ambos (5% de cloruros más 5% de sulfatos, denominadas *Mezcla*). La concentración de cloruro seleccionada es mayor al umbral necesario para despasivar las barras de acero embebidas en el mortero [40], y permite activar rápidamente el proceso de corrosión. Por cada tipo de cemento (CPN y ARS), se elaboraron 6 especímenes tal como se muestra en la **Tabla 5**.

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mezcla	Blanco
CPN	6	6	6	3
ARS	6	6	6	3

Tabla 5. Cantidad de probetas elaboradas con cada tipo de cemento y agregado de contaminantes.

Luego de que cada componente necesario para la fabricación de las probetas estuviera en condiciones, se procedió al pintado con aceite de las paredes de los moldes de acero y de las placas de acrílico en donde se insertan las barras (**Figura 12**). Estos preparativos facilitan luego el desmolde final.



Figura 12. Molde con el acrílico y las barras listos para la colada de mortero.

* Las probetas Blanco fueron fabricadas a los 150 días de iniciado el seguimiento de las demás.

La mezcla de mortero fue preparada utilizando una mezcladora COSACOV®, **Figura 13**, y los pasos seguidos en la elaboración de la mezcla se realizaron según norma ASTM C-305 [41].



Figura 13. Mezcladora utilizada para la elaboración de mortero.

Luego de 24 hs de la colada, se desmoldaron las probetas y se colocaron en una cámara de curado, la cual provee una humedad de 98% que asegura una adecuada hidratación del cemento en el mortero; y donde permanecieron por 28 días. Esta cámara de curado se preparó con un recipiente plástico con tapas de cierre hermético, donde se colocaron vasos con solución de sulfato de potasio saturado (K_2SO_4 , 100 g/L) para mantener la humedad al valor deseado[42], y paños húmedos sobre los que se colocaron los especímenes desmoldados (**Figura 14**).



Figura 14. Cámara de curado.

2.1.2. Ambientes de exposición

Las probetas resultantes de la combinación del tipo de cemento e iones adicionados, fueron expuestas a 3 tipos de condiciones ambientales: humedad ambiente (**HR**), humedad relativa de 98% (**H98**), y sumergidas en agua con sulfato (**AS**). Los ambientes de exposición se prepararon utilizando cajones plásticos, del mismo tipo que los utilizados como cámara de curado, de la siguiente manera:

- *Humedad ambiente (HR)*

Las probetas asignadas a este ambiente fueron colocadas en una caja abierta al ambiente del laboratorio, donde las condiciones de temperatura y humedad fueron 20 ± 5 °C y $74 \pm 12\%$, respectivamente.

- *Humedad relativa de 98% (H98)*

Las probetas se colocaron en una caja cerrada, conjuntamente con pequeños recipientes cilíndricos conteniendo sulfato de potasio saturado, lo cual genera un nivel de humedad constante del 98% (**Figura 14**).

- *Agua con sulfatos (AS)*

Las probetas se colocaron en una caja cerrada semisumergidas en una solución de sulfato 5% m/V (7,4 g Na_2SO_4 /100 ml) (**Figura 15**).



Figura 15. *Probetas semisumergidas en solución de sulfato 5% m/V.*

2.2. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Los parámetros medidos para establecer el estado de las barras de acero embebidas en el mortero desde el punto de vista de la corrosión fueron:

- potencial de corrosión (E_{CORR}),
- resistencia eléctrica de la matriz (R_M) y
- resistencia de polarización (R_p).

Para realizar las mediciones se utilizó una configuración de 3 electrodos: electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo (**Figura 16**). Para cada uno de los parámetros se utilizaron técnicas anteriormente probadas en el grupo, permitiendo la obtención de resultados en cortos tiempos. En este caso, la medición de cada barra se efectuó en un tiempo aproximado de 10 minutos.

Debido a que en la práctica el uso del electrodo normal de hidrógeno (ENH) suele ser engorroso como electrodo de referencia, se utilizó el electrodo de calomel saturado (ECS) ($Hg, Hg_2Cl_2/KCl$) (ECS, +0,2415 V respecto al ENH) por su robustez, facilidad de trabajo, y facilidad de construcción. Como contraelectrodo se utilizó un cilindro de acero inoxidable, provisto de un orificio en el centro, donde se colocó el electrodo de

referencia. Entre el cilindro de acero inoxidable y el mortero se dispuso un paño húmedo para mejorar el contacto eléctrico.

Las mediciones se realizaron con un potenciostato *GAMRY Reference 600*, periódicamente calibrado.

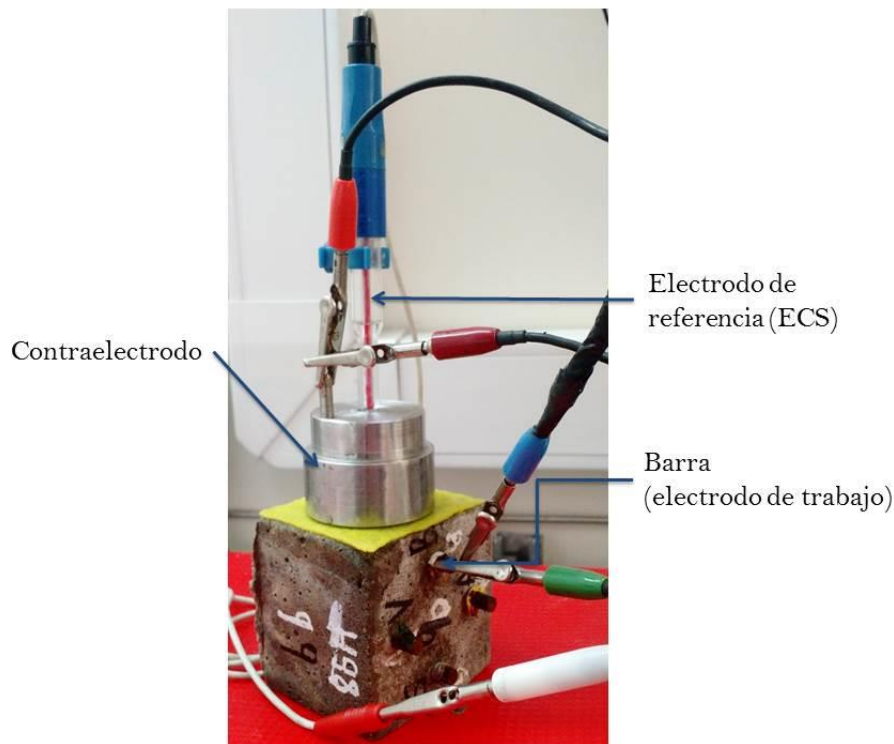


Figura 16. Arreglo experimental para efectuar las mediciones electroquímicas.

2.2.1. Monitoreo de parámetros electroquímicos

- Potencial de corrosión

El hormigón actúa como un electrolito y la barra embebida desarrollará un potencial dependiendo del ambiente generado en el mismo. Los valores de E_{CORR} brindan una medida cualitativa del estado de la barra, permitiendo establecer su susceptibilidad a la corrosión a partir de la norma ASTM C-876 [43], (Tabla 6).

Riesgo de Corrosión	Potencial [mV_{ecs}]
Probabilidad Baja	> - 126
Probabilidad Incierta	- 126 a - 276
Probabilidad Alta	< - 276

Tabla 6. Criterio de susceptibilidad a la corrosión en base al valor de E_{CORR} .

Las mediciones de E_{CORR} , de acuerdo a la misma norma, se efectúan con el potencióstato en modo “circuito abierto”.

Estas mediciones se realizan previo a la ejecución de una espectroscopia de impedancia electroquímica y un pulso galvanostático, por lo que se espera hasta que el valor de E_{CORR} sea lo suficientemente estable (variaciones de menos de 1 mV en un periodo de 120 segundos), como para no generar un error en las mediciones posteriores.

▪ Resistencia eléctrica de la matriz

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que se utiliza como método para estudiar los procesos de corrosión en diversos sistemas. Al variar la frecuencia de una onda senoidal de potencial, y concibiendo la analogía del circuito eléctrico Randles (**Figura 17**), la corriente que circula por los elementos del circuito generará una respuesta en impedancia (Z) y ángulo de fase (φ) característicos.

En el presente caso, se utilizó la EIS para evaluar la resistencia eléctrica (R_M) del mortero. A tal efecto se realiza un barrido de frecuencias desde 10 KHz hasta 100 Hz con una amplitud de perturbación pequeña (10 mV respecto del E_{CORR}). El valor de la impedancia obtenido a 1 KHz, generalmente tiene un ángulo de fase pequeño. En ese caso la componente imaginaria es cercana a cero y por lo tanto la parte capacitiva del hormigón puede ser considerada despreciable. De esta forma el valor de la impedancia medido a 1 KHz se atribuye a la resistencia del mortero.

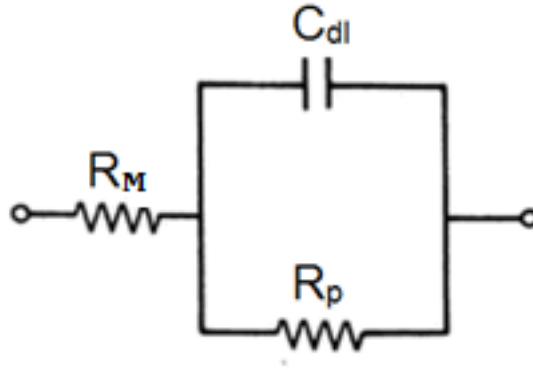


Figura 17. Circuito Randles propuesto para evaluar la resistencia eléctrica del mortero.

- Resistencia de polarización

La técnica del pulso galvanostático es una técnica no destructiva de polarización transitoria que permite determinar la resistencia de polarización (R_p) y, por medio de ella, la velocidad de corrosión instantánea de un metal. Para ello se polariza anódicamente al metal durante un período preestablecido y se registra la evolución del potencial en función del tiempo.

Bajo la consideración que un circuito simple tipo Randles (**Figura 17**) describe el comportamiento transitorio del acero ante la aplicación de un pulso galvanostático, la variación del potencial como respuesta a ese pulso de corriente ΔI estará dado por la siguiente ecuación [44]:

$$\Delta E = \Delta I R_M + \Delta I R_p * (1 - e^{-t/C_{dl} * R_p}) \quad (10)$$

donde ΔE es el cambio en el potencial del electrodo de trabajo respecto del E_{CORR} , $\Delta I R_M$ es la caída óhmica en el medio (mortero), R_p y C_{dl} son la resistencia de polarización y la capacidad eléctrica de la doble capa de la superficie en estudio, respectivamente y t el tiempo. En la ecuación 10 para tiempos cortos ($t \rightarrow 0$) $\Delta E = \Delta I R_M$; mientras que para tiempos largos ($t \rightarrow \infty$) $\Delta E = \Delta I R_M + \Delta I R_p$. Habitualmente, al término $R_M + R_p$ se lo denomina resistencia de polarización aparente, R'_p (**Figura 18**).

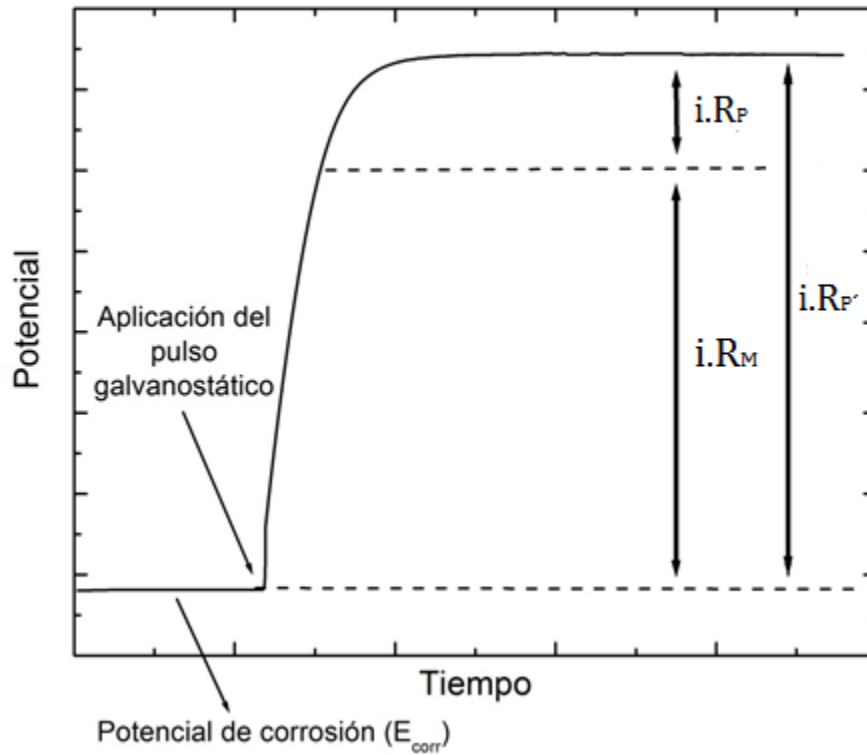


Figura 18. Caracterización de parámetros durante el pulso galvanostático.

La técnica establece que para que no se produzcan cambios significativos en el metal debido a la polarización realizada, la misma no debe superar los 25-30 mV durante el tiempo de polarización [45], que en el presente trabajo fue de 120 segundos (**Figura 19**). Con el valor de ΔE obtenido se puede calcular la resistencia de polarización aparente R'_P según la **ecuación 11**, donde ΔI es la corriente aplicada en el pulso:

$$R'_P = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad [\Omega] \quad (11)$$

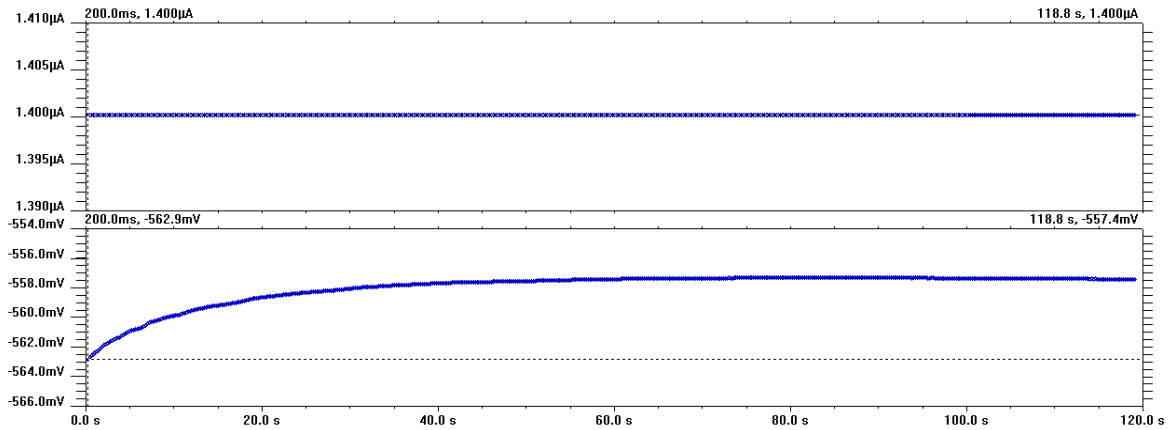


Figura 19. Representación de la corriente y el potencial en función del tiempo durante la realización del pulso galvanostático.

2.2.2. Determinación de parámetros

- Resistencia eléctrica y resistividad del mortero

La resistividad eléctrica del mortero provee una aproximación del contenido de humedad del mismo, donde a mayor humedad la movilidad de los iones está favorecida, lo cual resulta un factor decisivo en el comportamiento electroquímico del metal y por lo tanto en el proceso corrosivo. Con el valor de resistencia R_M obtenido mediante EIS, la resistividad de la matriz se obtiene según la expresión:

$$\rho_M = R_M * K_F \quad [\Omega * cm] \quad (12)$$

donde R_M es la resistencia medida y K_F es un coeficiente geométrico que relaciona la resistividad y la resistencia para la configuración de medición que se utiliza.

Para la determinación del factor K_F , se empleó una celda de vidrio, de igual geometría y dimensiones que la probeta de mortero (**Figura 20**), y se realizaron mediciones de resistencia de soluciones de KCl de concentración y conductividad conocida, dispuestas en la norma ASTM 1125 [46], procediendo de igual forma que con las probetas de mortero. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 7**.



Figura 20. Celda electroquímica de vidrio utilizada para determinar el factor de celda (K_F) mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Molaridad de la solución de KCl	Conductividad [S/cm] 18 °C	Resistividad (ρ) [Ω .cm]	R [Ω]
1	$9,78 \cdot 10^{-02}$	10,22	3,08
0,1	$1,12 \cdot 10^{-02}$	89,55	21,27
0,01	$1,22 \cdot 10^{-03}$	819,34	79,78
0,001	$1,28 \cdot 10^{-04}$	7840,68	586,60

Tabla 7. Conductividad y resistividad de las soluciones de KCl utilizadas para la obtención del coeficiente geométrico K_F [46]. La columna R corresponde al valor obtenido mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Representando gráficamente los datos de la **Tabla 7**, se obtiene una relación lineal entre la resistividad y la resistencia (**Figura 21**). La pendiente de la recta corresponde al factor K_F , necesario para calcular la resistividad de la matriz a partir de las mediciones de resistencia eléctrica del mortero obtenidas por EIS. En el presente trabajo K_F es igual a 13,62 cm.

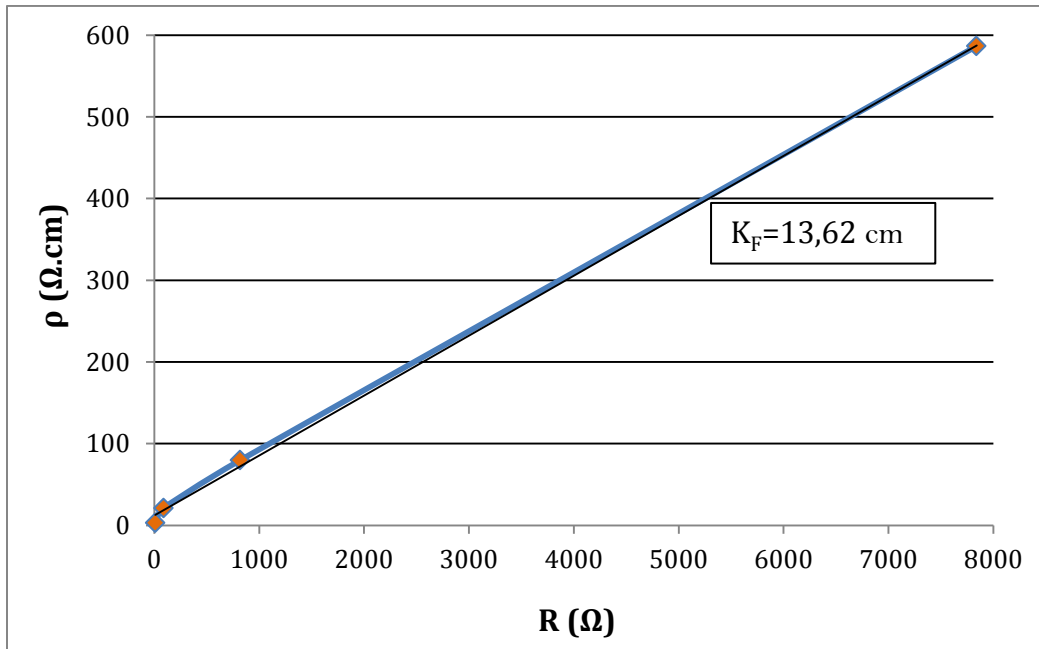


Figura 21. Ajuste lineal para obtener el valor de la pendiente correspondiente al factor K_F de la celda.

Los valores de ρ_M obtenidos a lo largo de las mediciones se analizaron según el criterio definido por varios autores [47][48] y se muestran en la **Tabla 8**.

Riesgo de corrosión	ρ_M (Ω.cm)
Despreciable	> 20.000
Baja	10.000 – 20.000
Moderada	5.000 – 10.000
Alta	< 5.000

Tabla 8. Criterio para evaluar el riesgo de corrosión según la resistividad de la matriz [47][48].

- Densidad de corriente de corrosión

La densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}), se determinó según la expresión de Stern-Geary [49]:

$$i_{CORR} = \frac{B}{R_p * A} \quad [A/cm^2] \quad (13)$$

Estos cálculos requieren del conocimiento de la constante B que a su vez depende de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas (β_a y β_b) [50]. Andrade *et al.* [51] publicaron valores típicos de B para aceros embebidos en mortero: para el acero en estado pasivo B es igual a 0,052 V; mientras que el valor de B para las barras de acero en estado activo es de 0,026 V. A su vez, R_p se calcula como:

$$R_p = (R'_p - R_M) \quad [\Omega] \quad (14)$$

donde R'_p es la resistencia de polarización aparente obtenida mediante el pulso galvanostático y R_M es la caída óhmica medida mediante ensayos de EIS (**Figura 18**).

Los valores de i_{CORR} obtenidos a lo largo de las mediciones se analizaron según el criterio propuesto por Andrade *et al.* [52], **Tabla 9**, donde se clasifica el riesgo que presenta una estructura de sufrir daños por corrosión en función de la velocidad de corrosión (V_{CORR}).

Riesgo	i_{CORR} ($\mu A/cm^2$)	V_{CORR} ($\mu m/año$)
Despreciable	< 0,1	< 1,1
Bajo	0,1 – 0,5	1,1 – 5,5
Moderado	0,5 – 1	5,5 – 11
Alto	> 1	> 11

Tabla 9. Criterio para evaluar el grado de corrosión según la densidad de corriente de corrosión [52].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describen y analizan los resultados obtenidos de los distintos parámetros estudiados (ρ_M , E_{CORR} y i_{CORR}), en los ensayos del sistema mortero/barra de acero.

El registro de la evolución de los parámetros electroquímicos se llevó a cabo desde el momento en que se finalizó el curado ($t= 0$ días) hasta el día 290. Para el caso de las probetas Blanco, por un tema logístico, los ensayos se iniciaron 150 días después de iniciados los ensayos para las otras condiciones. Por tal motivo, el registro de datos llega hasta el día 140.

Como ya se describió en la sección 2, se fabricaron probetas sin adición de contaminantes (**Blanco**), con adición de cloruro (**Cl⁻**), sulfato (**SO₄²⁻**) y mezcla de ambos iones (**Mezcla**). A su vez las condiciones de exposición a las que fueron sometidas las probetas fueron: ambiente de laboratorio (**HR**), humedad del 98% (**H98**) y parcialmente sumergidas en solución de Na₂SO₄ 5% m/V (**AS**).

3.1. RESISTIVIDAD

El mortero es un material que se comporta como un dieléctrico o conductor en función de su contenido de humedad, por lo que su resistividad dependerá de este factor.

En las **Figuras 22, 23 y 24** se muestran la evolución en el tiempo de los valores de la resistividad de morteros fabricados con cemento ARS sin contaminantes y conteniendo iones Cl⁻, iones SO₄²⁻ y mezcla de ambos, para cada uno de los ambientes de exposición analizados: HR, H98, AS, respectivamente.

La evolución de la resistividad en función del tiempo corresponde a una barra representativa de cada tipo de mortero debido a que entre las 8 barras para las probetas con adición de contaminantes y las 4 barras para el blanco en la misma condición, se midieron valores semejantes. En dichas figuras se incluyen los valores que indican la probabilidad de ocurrencia del proceso de corrosión en función de la resistividad, de acuerdo a varios autores [47][48].

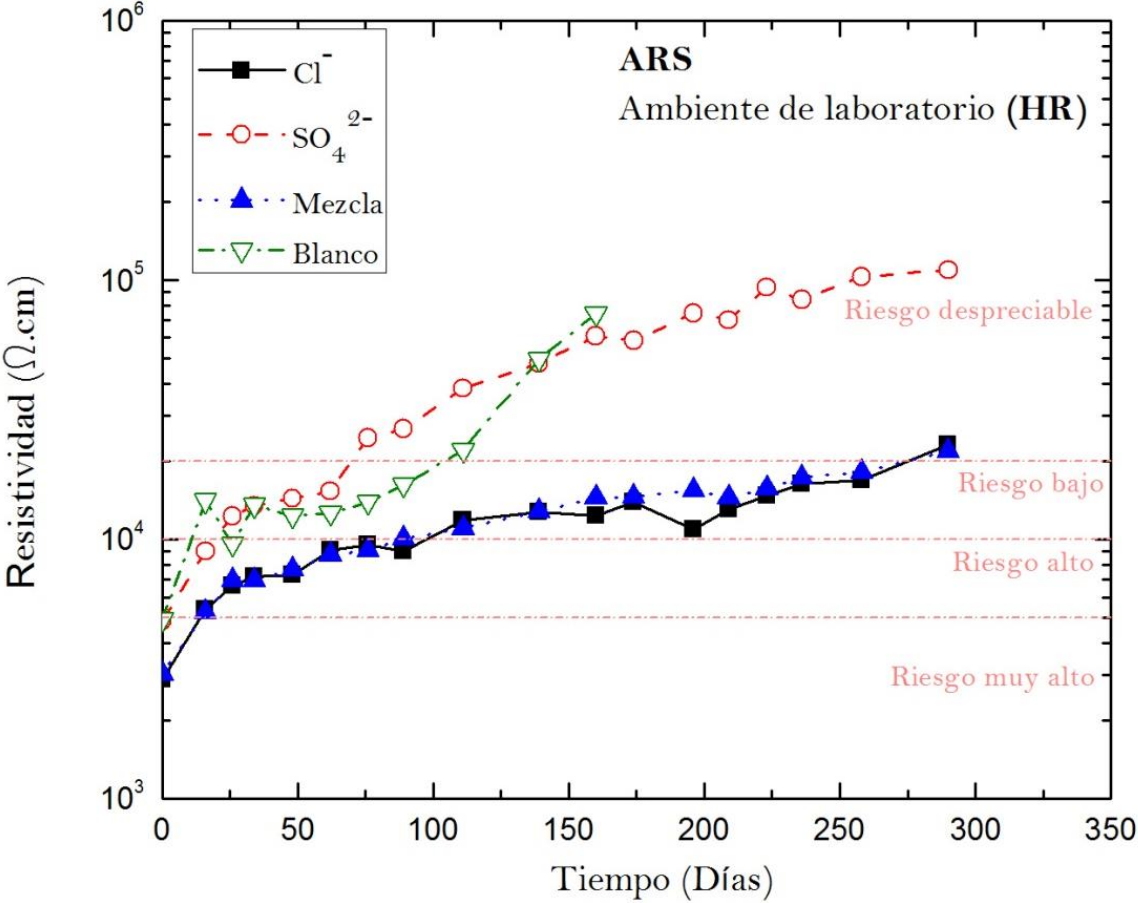


Figura 22. Resistividad del mortero fabricado con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

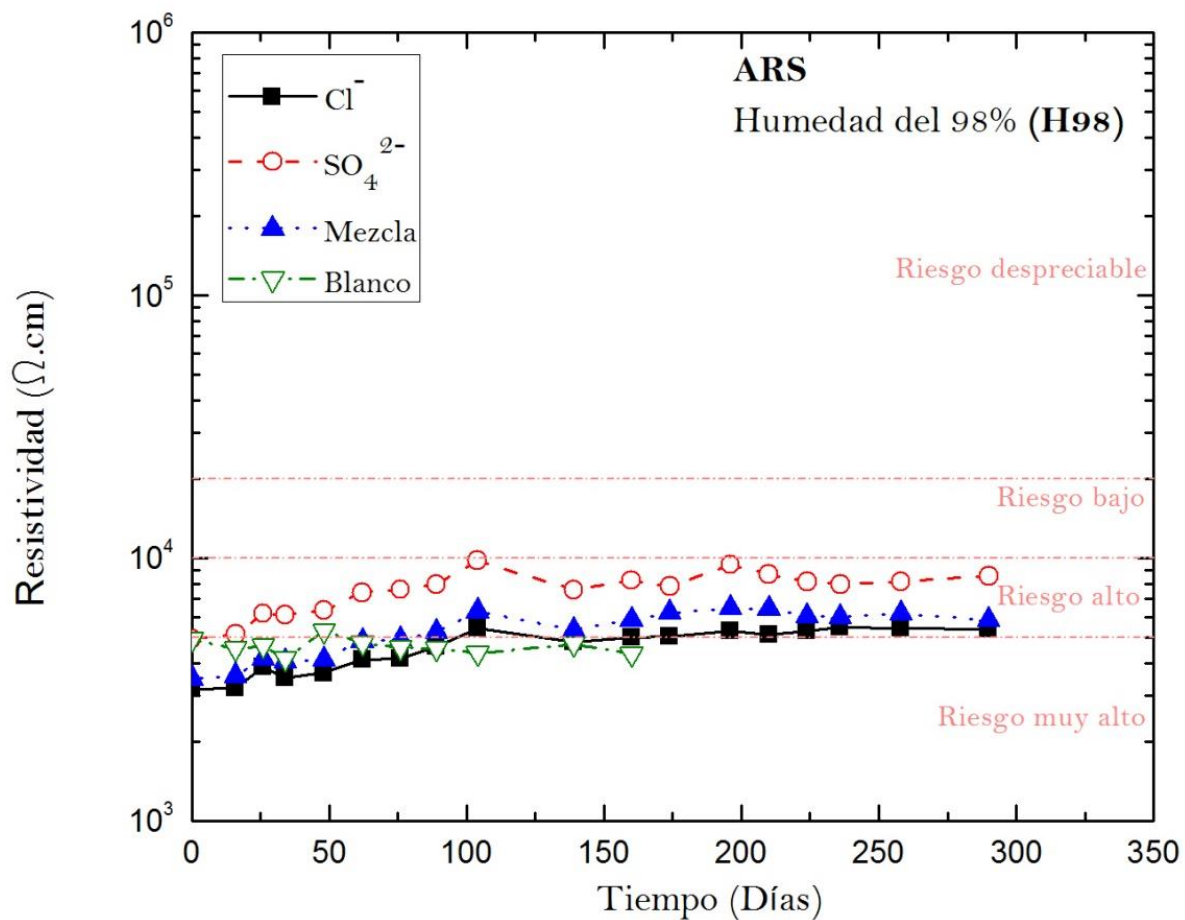


Figura 23. Resistividad del mortero fabricado con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas a un ambiente de humedad 98%.

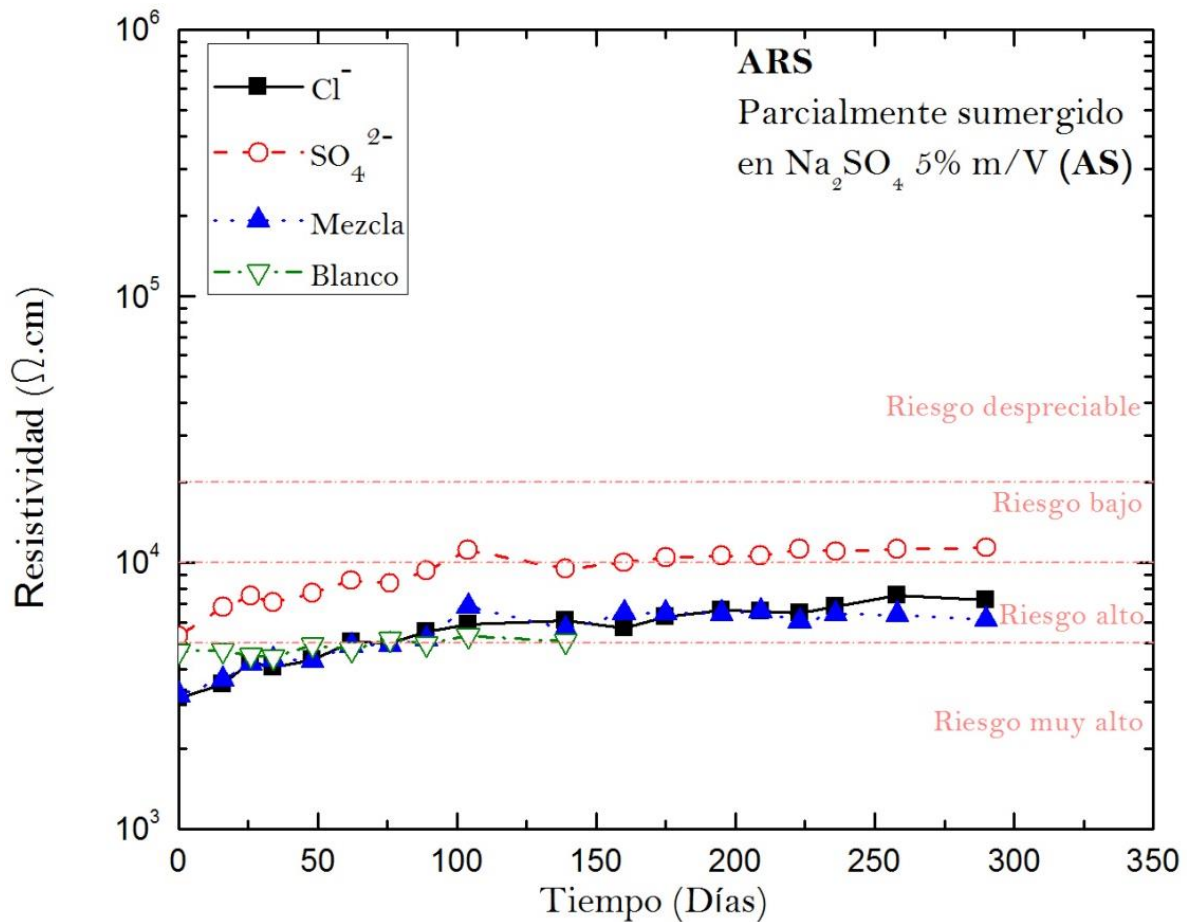


Figura 24. Resistividad del mortero fabricado con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, de probetas sumergidas en solución de Na_2SO_4 al 5% m/V.

En las **Figuras 25, 26 y 27** se muestran la evolución en el tiempo de los valores de la resistividad de morteros fabricados con cemento CPN sin contaminantes y conteniendo iones Cl^- , iones SO_4^{2-} y mezcla de ambos, para cada uno de los ambientes de exposición analizados: HR, H98, AS, respectivamente.

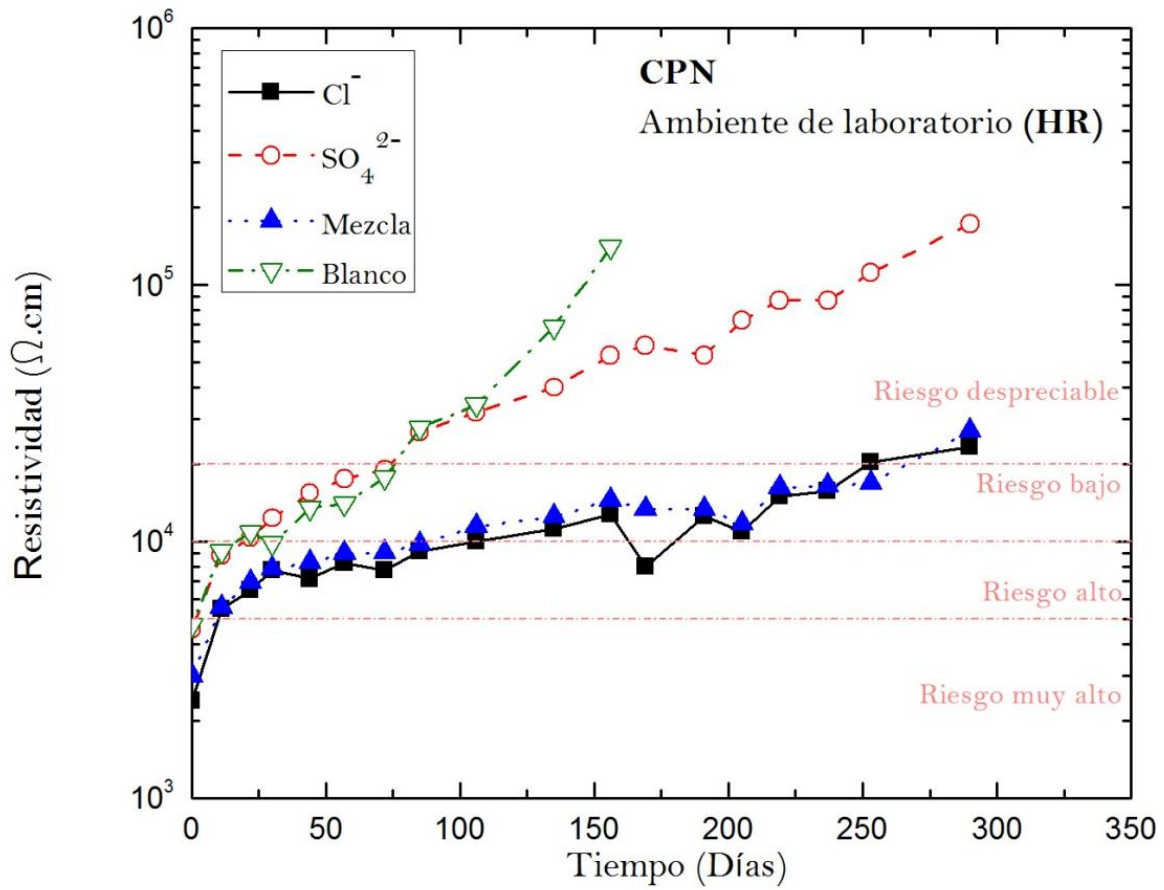


Figura 25. Resistividad del mortero fabricado con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

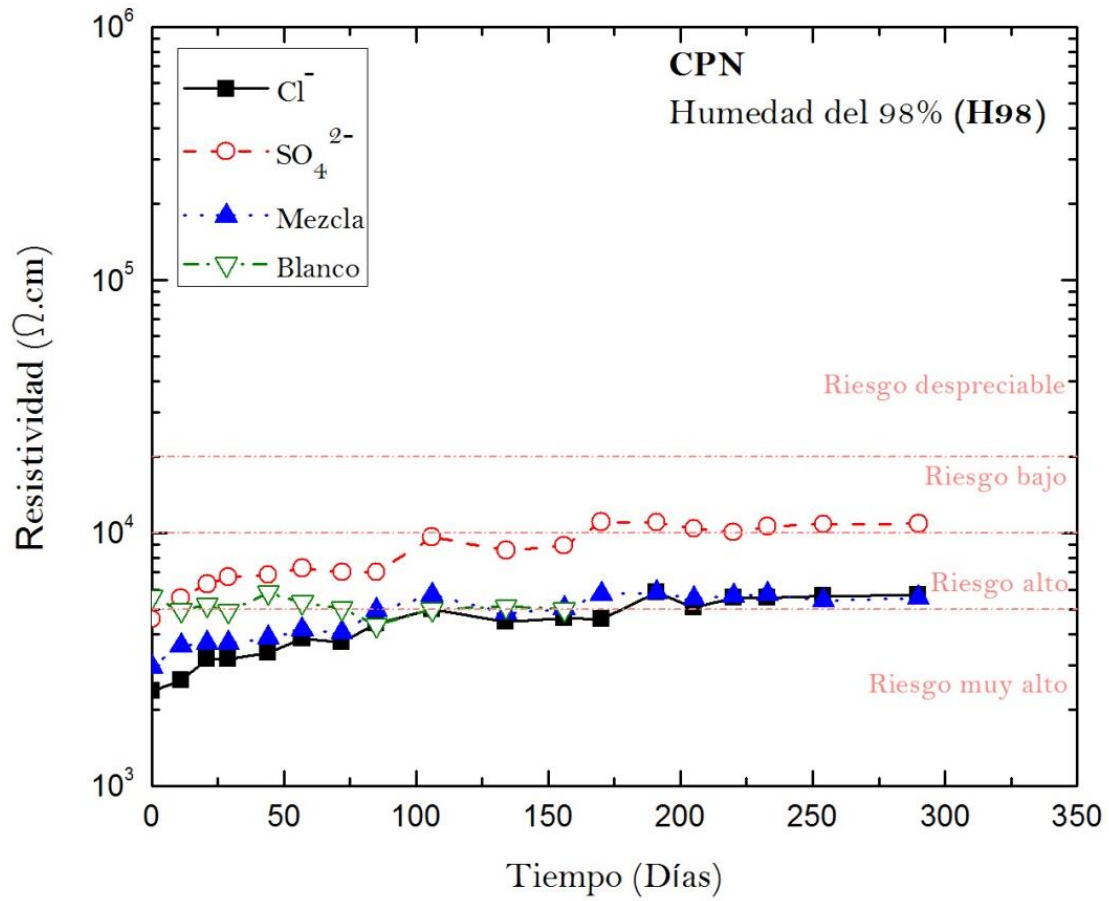


Figura 26. Resistividad del mortero fabricado con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas a un ambiente de humedad 98%.

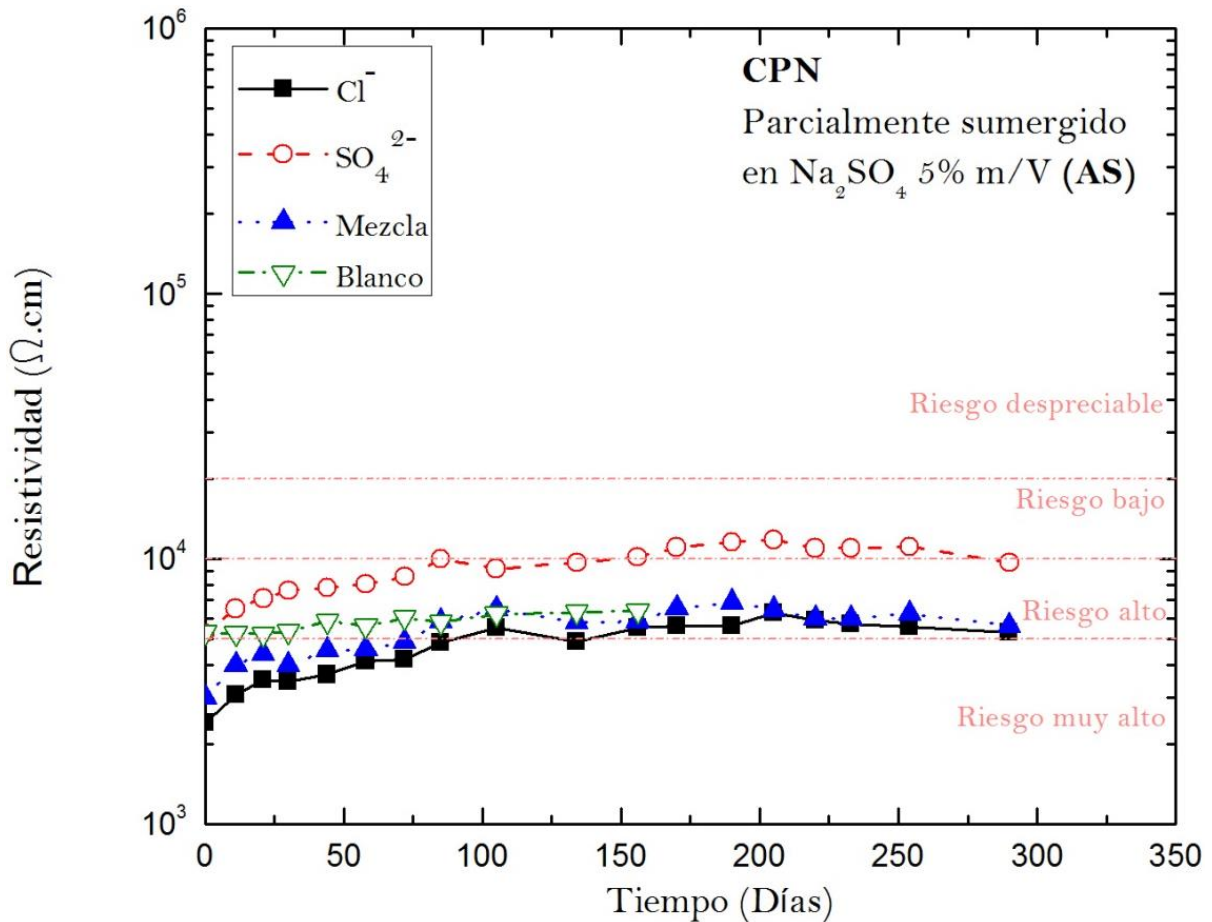


Figura 27. Resistividad del mortero fabricado con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, de probetas sumergidas en solución de Na_2SO_4 5% m/V.

De los varios factores que afectan la resistividad, los más importantes son la temperatura y la humedad. Dado que estos ensayos se llevaron a cabo en un laboratorio donde la temperatura permaneció relativamente constante a lo largo del periodo de mediciones, este parámetro debe tener poca influencia en los resultados obtenidos.

En todos los casos la resistividad tiende a aumentar con el tiempo debido a la continua hidratación del cemento, siendo mucho más notorio este efecto en las probetas expuestas al ambiente de laboratorio (HR), dado que es el ambiente más seco de todos los estudiados. A su vez, los valores de resistividad de los morteros fabricados con los diferentes cementos (CPN y ARS) son similares entre sí.

En ambiente de laboratorio (**Figuras 22 y 25**), desde el inicio de los ensayos, las probetas que no contienen cloruro presentan valores de resistividad superiores a aquellas que sí lo contienen. A su vez, las probetas elaboradas con la adición de iones cloruro (tanto las fabricadas solamente con cloruro como aquellas fabricadas con mezcla de iones sulfato y cloruro) presentan una tendencia creciente menos pronunciada que los Blancos y las que solo tienen agregado de sulfato. Esto puede asociarse a la mayor retención de agua por parte de los iones cloruro, que modifican el comportamiento resistivo del material, tal como fue encontrado por Andrade *et al.* [14]. A su vez, las probetas elaboradas solo con el agregado de iones sulfato se comportan de forma semejante a los Blancos.

En ambientes húmedos, H98 y AS (**Figuras 23, 26, 24 y 27**), la resistividad está relacionada con el grado de saturación de agua de los poros del mortero y su conectividad. Sin embargo, las probetas elaboradas con el solo agregado de iones sulfato presentan valores de resistividad mayores que el Blanco y las probetas que tienen adiciones de iones cloruro. En las probetas elaboradas con el único agregado de iones sulfato, al reaccionar éste con la fase C₃A del cemento genera etringita insoluble dentro de los poros, disminuyendo su conectividad y, por ende, aumentando la resistividad, tal como fue expuesto por Shaikhon [53]. Sumado a esto, la formación de yeso se produce con la absorción de agua y el consumo de Ca²⁺ tanto del Ca(OH)₂ como de CSH [54][55]; reduciendo así la humedad y la concentración de calcio en la solución de poros, produciendo también el aumento de la resistividad.

En los ambientes donde los poros no están totalmente saturados con agua (H98), se observa que la resistividad mostrada por los morteros fabricados con cemento ARS es levemente menor que la observada en los morteros hechos con cemento CPN. Este resultado es consistente con el hecho de que los cementos ARS tienen menos contenido de la fase C₃A y, por lo tanto, la cantidad de etringita formada en presencia de sulfato es menor. Este fenómeno no se observa en ambientes donde los poros están

totalmente saturados con solución de sulfato (AS), donde la alta conductividad de este medio es la variable que predomina.

3.2. POTENCIAL DE CORROSIÓN (E_{CORR})

En las **Figuras 28, 29 y 30** se muestran la evolución en el tiempo del potencial de corrosión promedio (en mV respecto al ECS) de barras de acero embebidas en morteros fabricados con cemento ARS sin contaminantes y conteniendo iones Cl⁻, iones SO₄²⁻ y mezcla de ambos, para cada uno de los ambientes de exposición analizados: HR, H98, AS, respectivamente.

En este caso, se trata de valores promedio del potencial de corrosión. El desvío estándar no se muestra para facilitar la interpretación, pero se ha calculado en todos los casos y toma un valor máximo de 10% en los casos en los que están presente los iones Cl⁻. Se muestran en dichas figuras los valores límites que indican la probabilidad de ocurrencia del proceso de corrosión, de acuerdo con la norma ASTM C-876 [43].

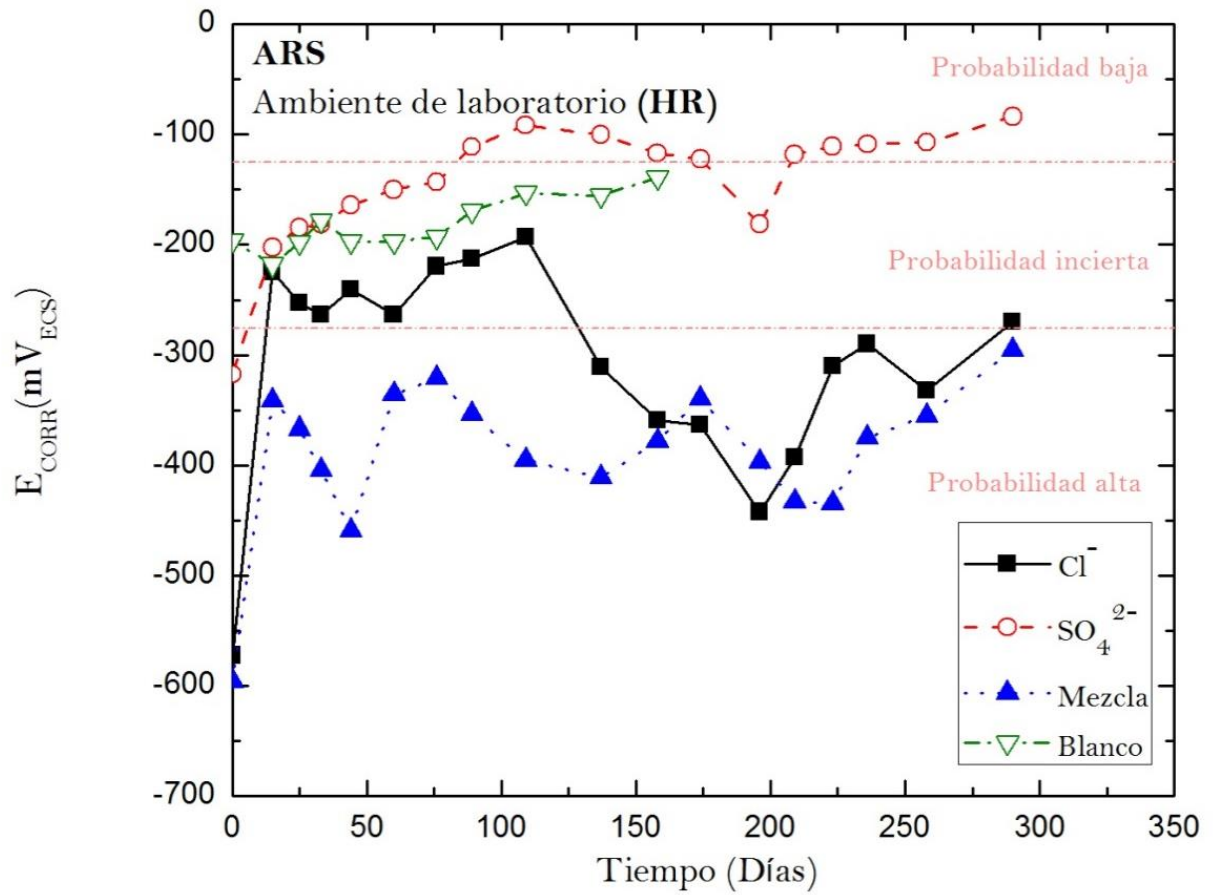


Figura 28. Potencial de corrosión promedio del acero embebido en morteros fabricados con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

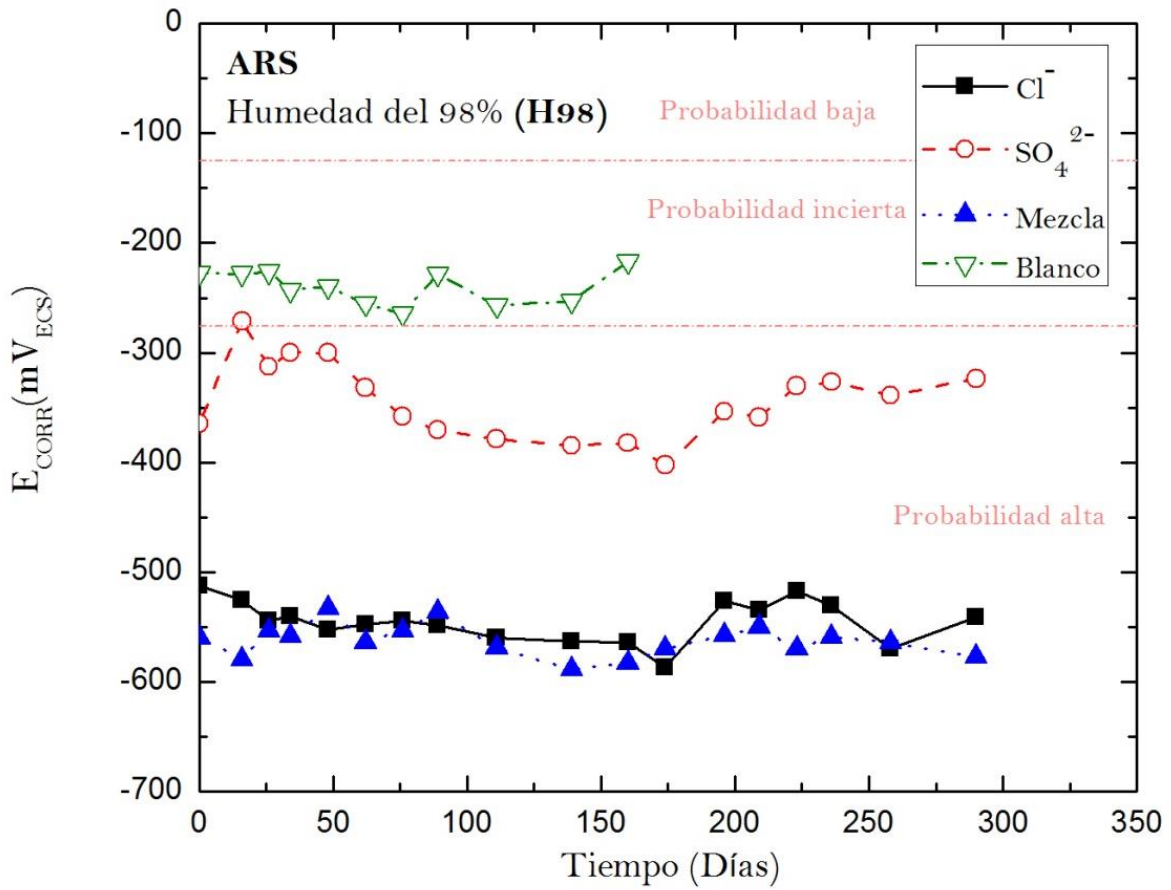


Figura 29. Potencial de corrosión promedio del acero embebido en morteros fabricados con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas a un ambiente de humedad 98%.

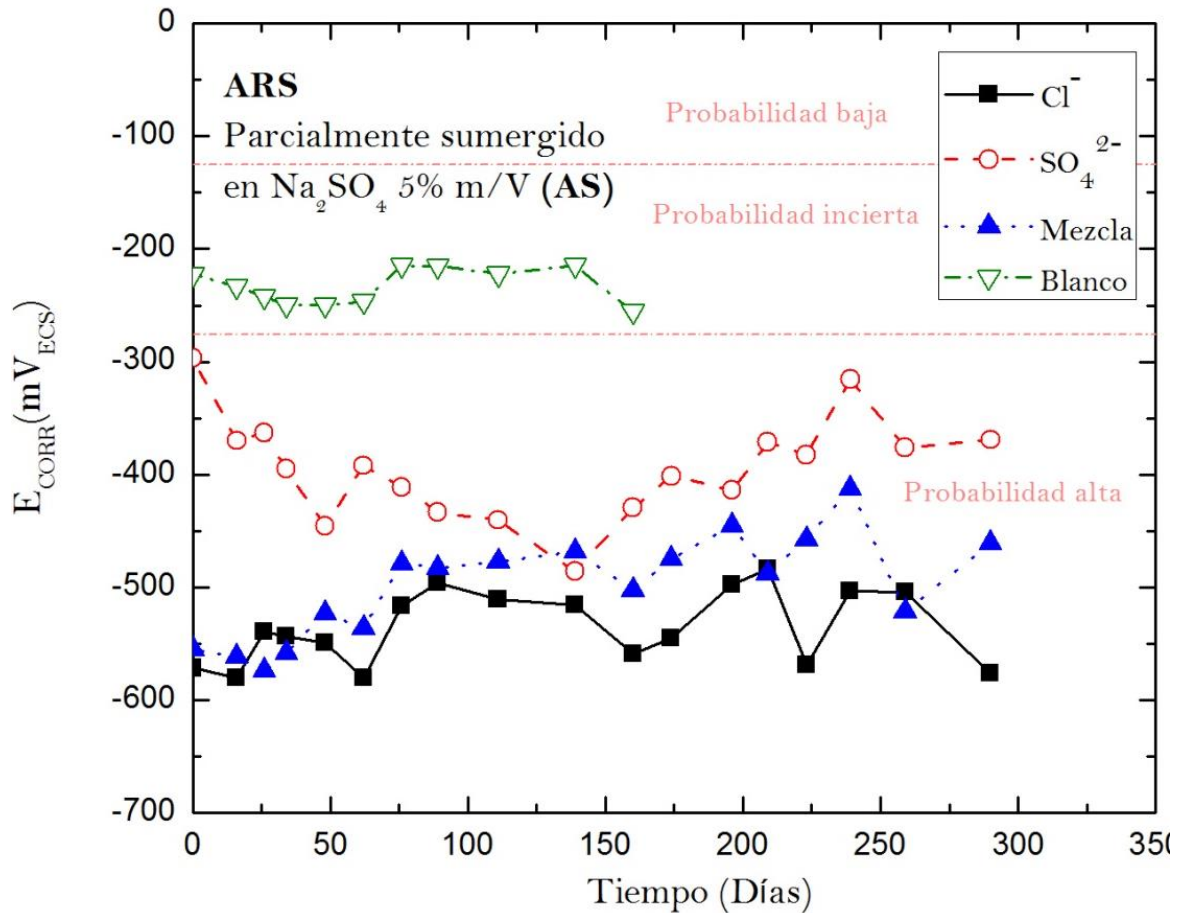


Figura 30. Potencial de corrosión del acero embebido en morteros fabricados con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, de probetas sumergidas en solución de Na_2SO_4 5% m/V.

Las Figuras 31, 32 y 33 muestran la evolución en el tiempo del potencial de corrosión promedio (en mV respecto al ECS) de barras de acero embebidas en morteros fabricados con cemento CPN sin contaminantes y conteniendo iones Cl^- , iones SO_4^{2-} y mezcla de ambos, para cada uno de los ambientes de exposición analizados: HR, H98, AS, respectivamente.

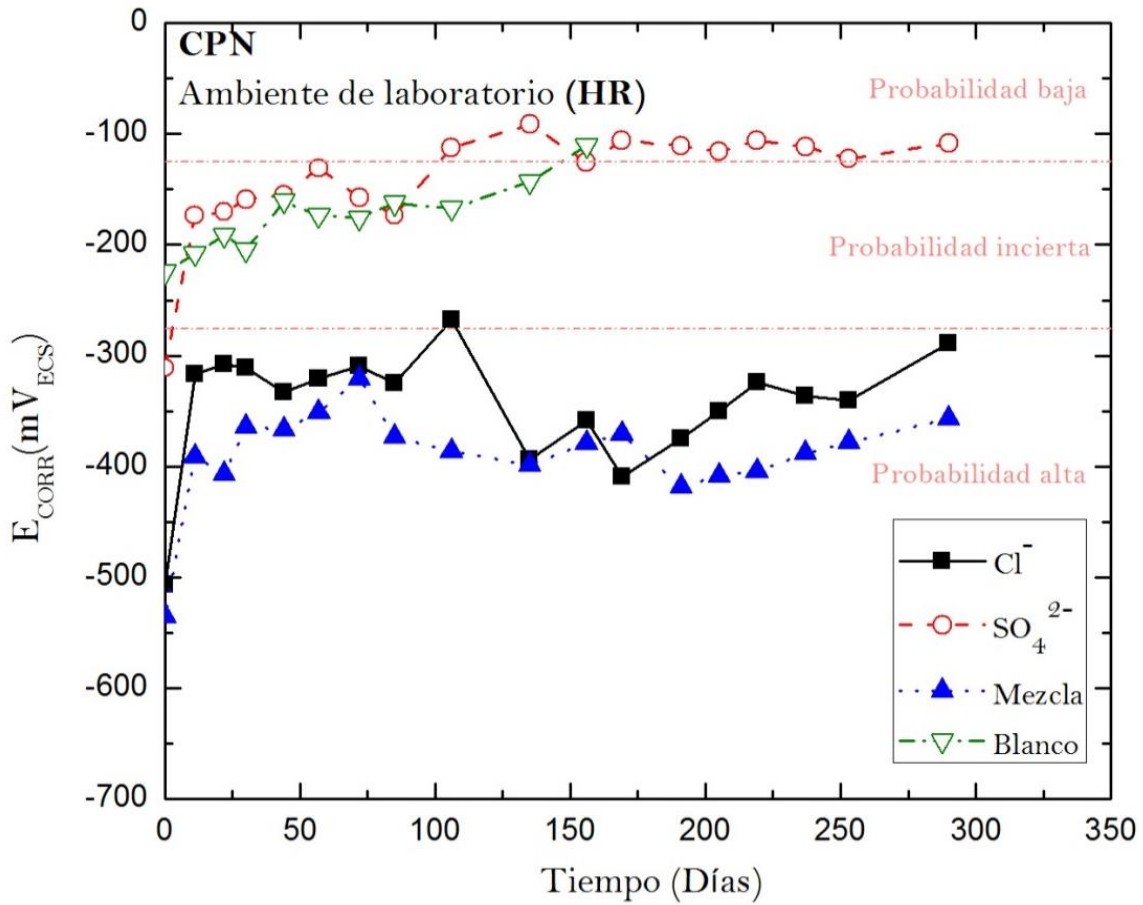


Figura 31. Potencial de corrosión promedio del acero embebido en morteros fabricados con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

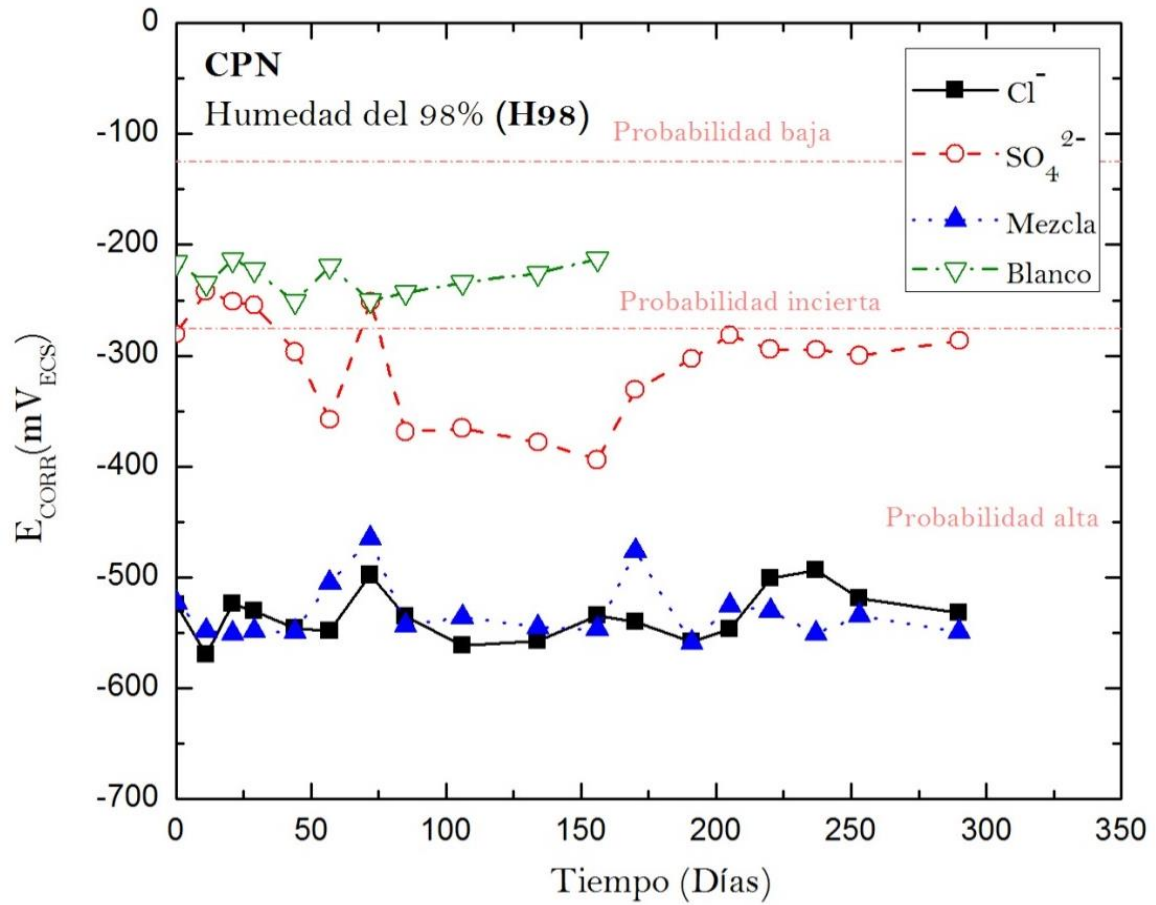


Figura 32. Potencial de corrosión del acero embebido en morteros fabricados con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas a un ambiente de humedad 98%.

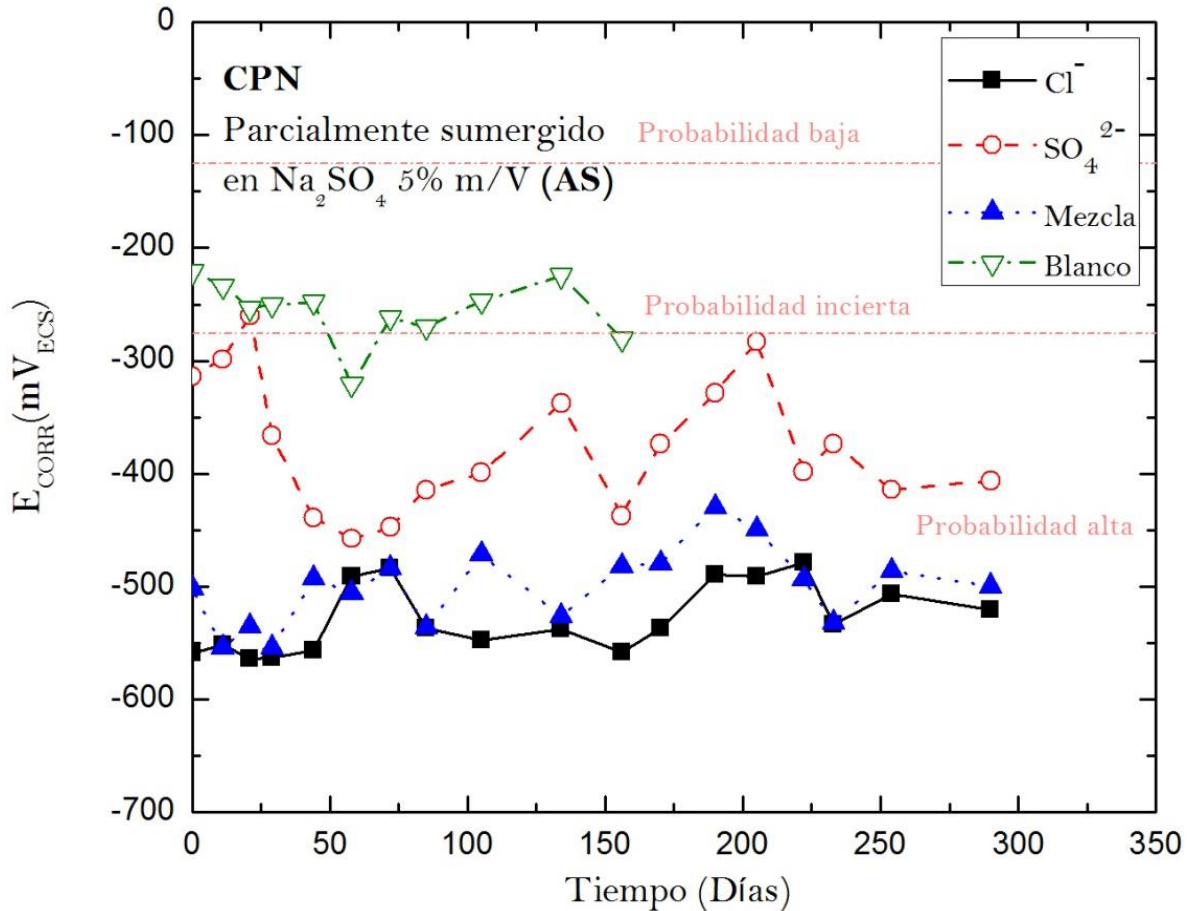


Figura 33. Potencial de corrosión del acero embebido en morteros fabricados con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, de probetas sumergidas en solución de Na_2SO_4 5% m/V.

En ambiente de laboratorio (HR) (Figuras 28 y 31), para ambos tipos de cemento, tanto los Blancos como las probetas con el único agregado de sulfato muestran un potencial de corrosión creciente con el tiempo y que se encuentra en la zona de baja probabilidad de corrosión. Por el contrario, las probetas con adiciones de cloruro, con y sin sulfato, presentan una tendencia decreciente con el tiempo y valores de potencial menores, que lo ubican dentro de la zona de alta probabilidad de corrosión.

En el ambiente de humedad 98% (Figuras 29 y 32), los potenciales de corrosión permanecieron casi constantes a lo largo del tiempo para ambos tipos de cemento. En este caso, los Blancos se ubicaron dentro de la zona de probabilidad incierta de corrosión, mientras que en las demás condiciones, los potenciales de corrosión fueron menores, ubicándose en la zona de alta probabilidad de corrosión. A su vez, las

probetas conteniendo cloruro mostraron potenciales de corrosión aproximadamente 200 mV inferiores a aquellas que sólo contenían sulfato.

Finalmente, en probetas sumergidas en soluciones de sulfato (AS) (**Figuras 30 y 33**), el comportamiento fue similar al encontrado en las probetas expuestas a 98% de humedad, siendo la única diferencia el hecho de que en este caso, las probetas conteniendo solo sulfato presentan potenciales de corrosión más cercanos a los de las probetas que contienen cloruro (la diferencia es de aproximadamente 100 mV). Nuevamente, no hay diferencia entre los potenciales de corrosión de las probetas para ambos tipos de cemento.

El hecho de que en ambientes húmedos (H98 y AS) la presencia de sulfato resulte en una disminución del potencial de corrosión con respecto a las muestras Blanco, es indicativo de que este contaminante no es inocuo para el acero. Por supuesto, las mediciones de potencial de corrosión no son suficientes para llegar a conclusiones finales pero alertan sobre la posible incidencia de esta especie en la corrosión del hormigón armado.

3.3. DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN (i_{CORR})

En las **Figuras 34, 35 y 36** se muestran la evolución en el tiempo de los valores de la densidad de corriente de corrosión (en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de barras de acero embebidas en morteros fabricados con cemento ARS sin contaminantes y conteniendo iones Cl^- , iones SO_4^{2-} y mezcla de ambos, para cada uno de los ambientes de exposición analizados: HR, H98, AS, respectivamente.

En este caso, se trata de valores promedio de la densidad de corriente de corrosión. El desvío estándar no se muestra para facilitar la interpretación, pero se ha calculado en todos los casos y toma un valor máximo de 19% cuando están presente los iones cloruro.

Se incluyen en las figuras, los valores límites que indican la intensidad con la que actúa el proceso de corrosión, propuestos por Andrade *et al.* [45].

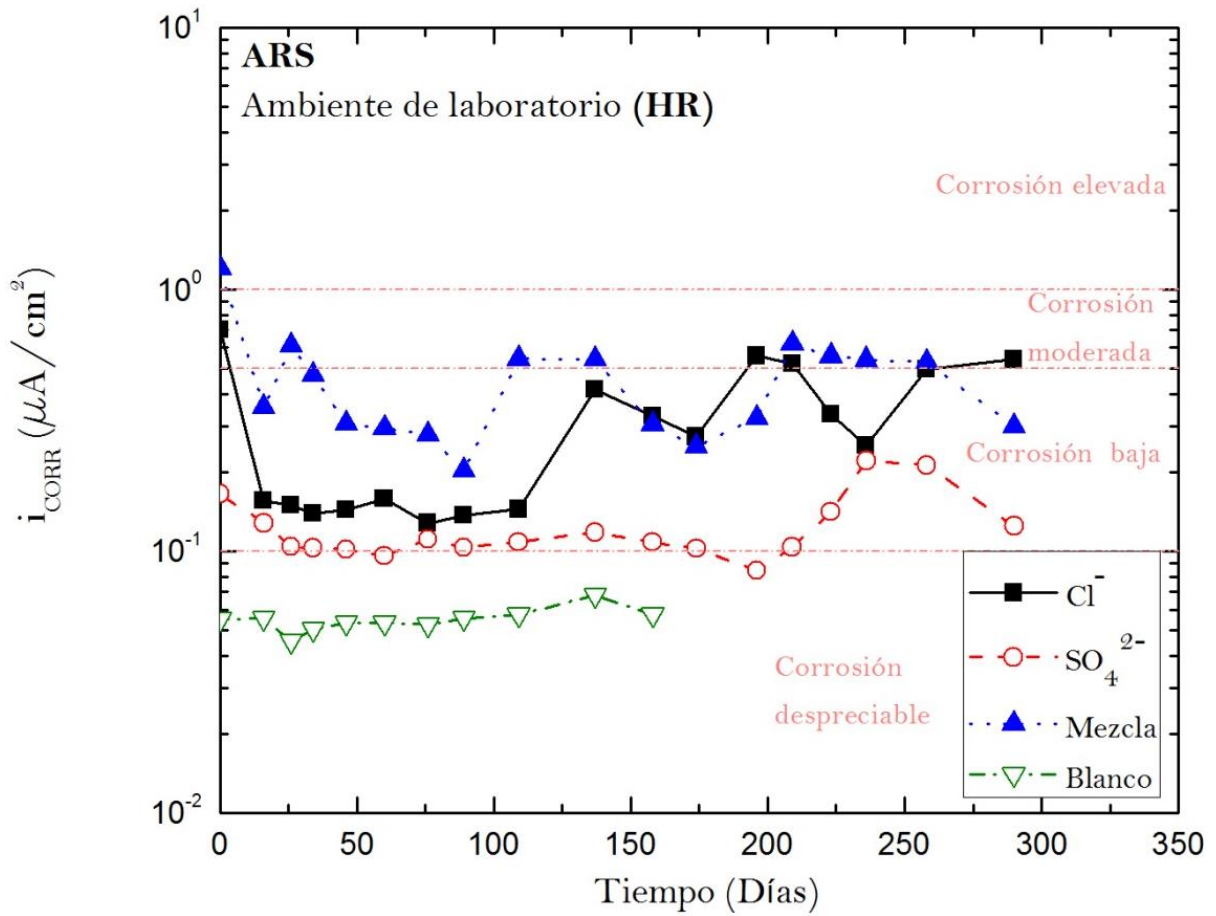


Figura 34. Densidad de corriente de corrosión promedio del acero embebido en morteros fabricados con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

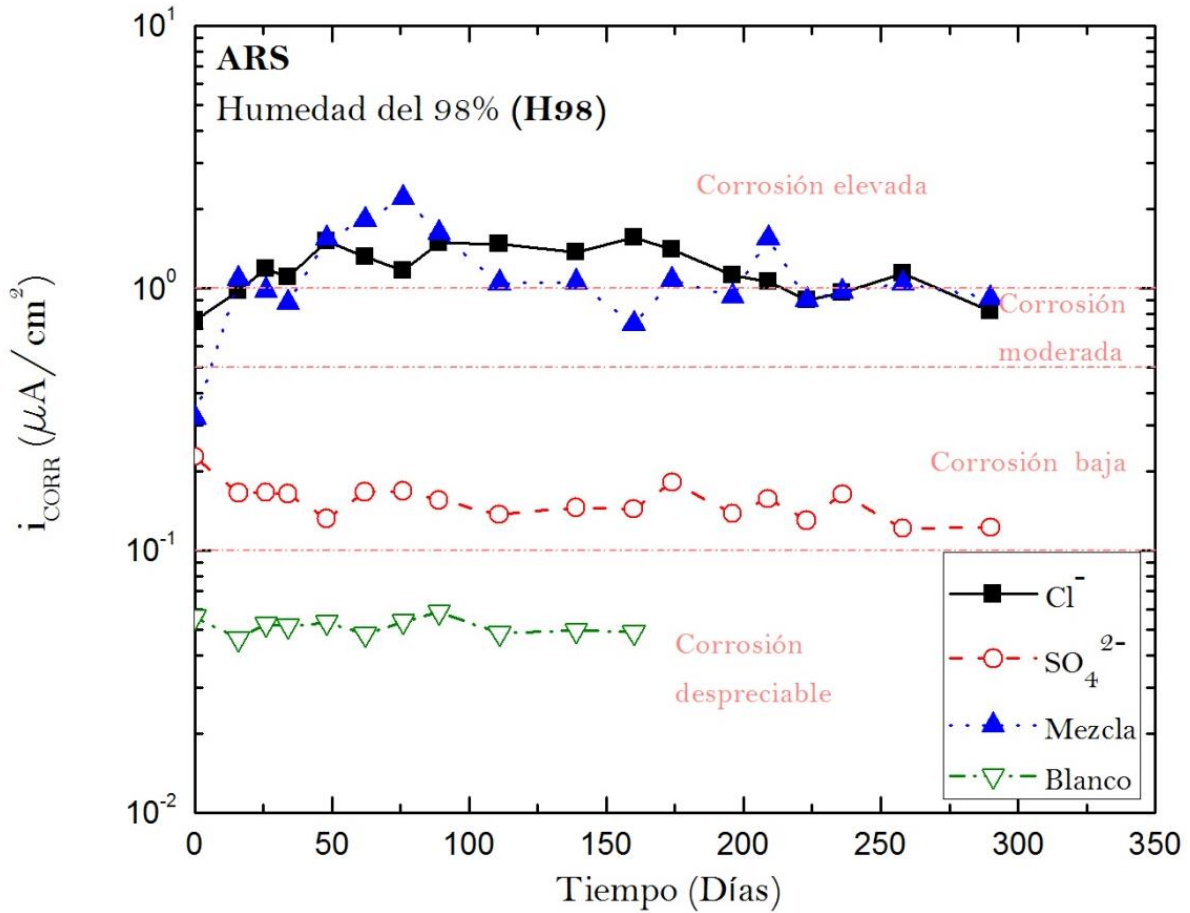


Figura 35. Densidad de corriente de corrosión promedio del acero embebido morteros fabricados con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas a un ambiente de humedad 98%.

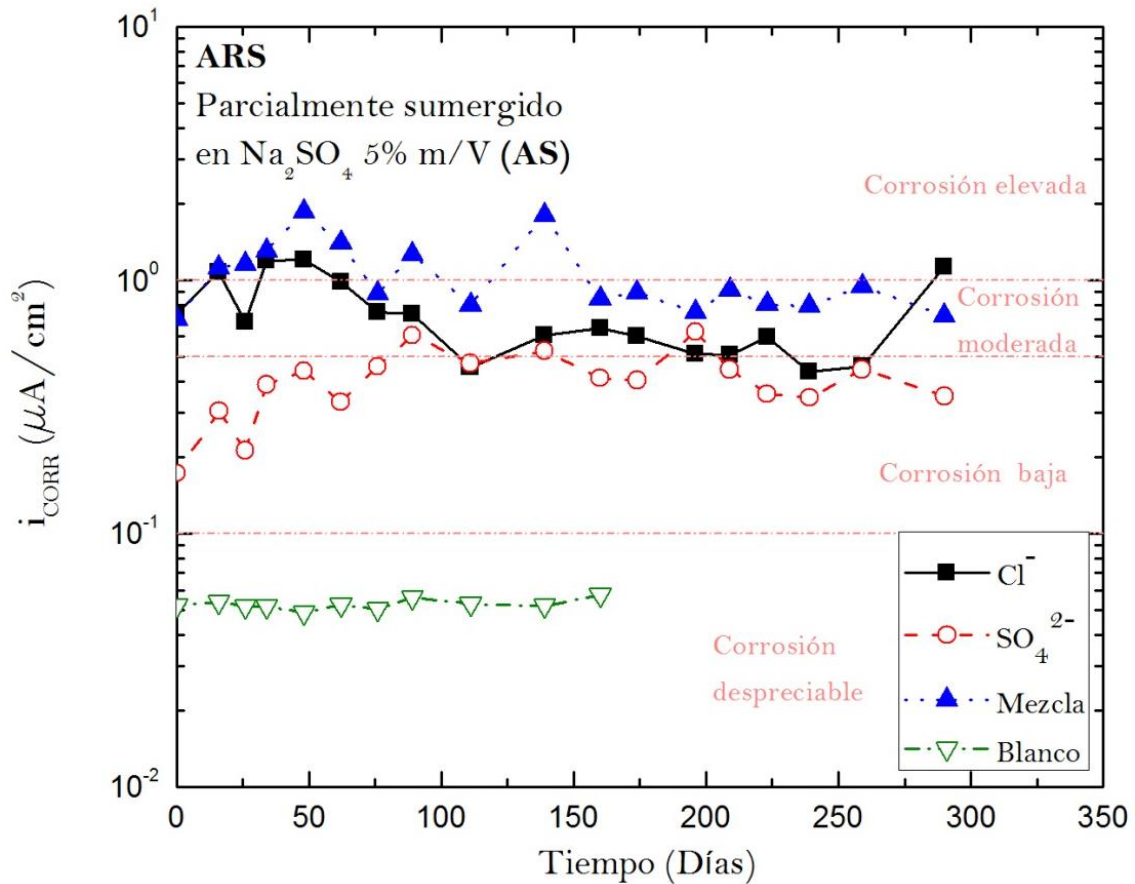


Figura 36. Densidad de corriente de corrosión promedio del acero embebido en morteros fabricados con cemento ARS sin y con el agregado de contaminantes, de probetas sumergidas en solución de Na₂SO₄ 5% m/V.

En las **Figuras 37, 38 y 39** se muestran la evolución en el tiempo de los valores de la densidad de corriente de corrosión (en $\mu A/cm^2$) de barras de acero embebidas en morteros fabricados con cemento CPN sin contaminantes y conteniendo iones Cl⁻, iones SO₄²⁻ y mezcla de ambos, para cada uno de los ambientes de exposición analizados: HR, H98, AS, respectivamente.

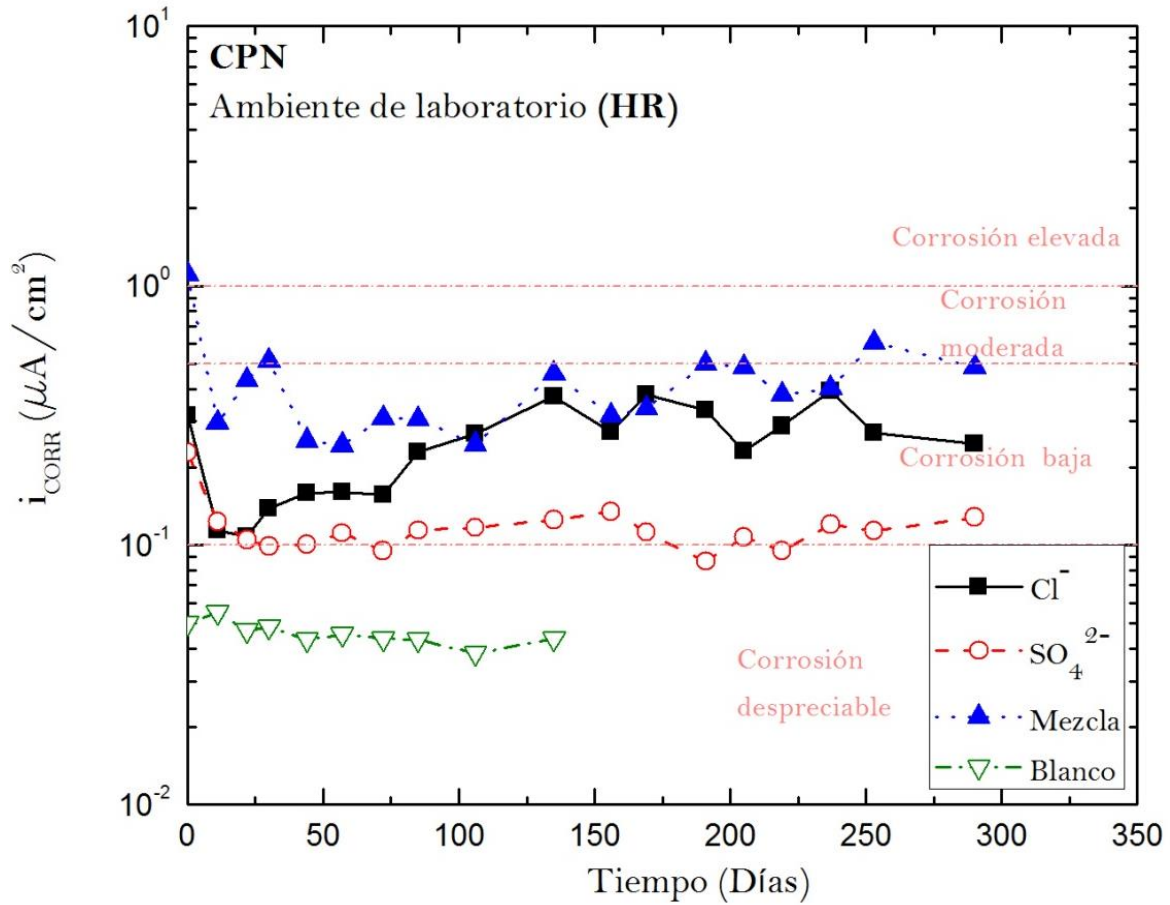


Figura 37. Densidad de corriente de corrosión promedio del acero embebido en morteros fabricados con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

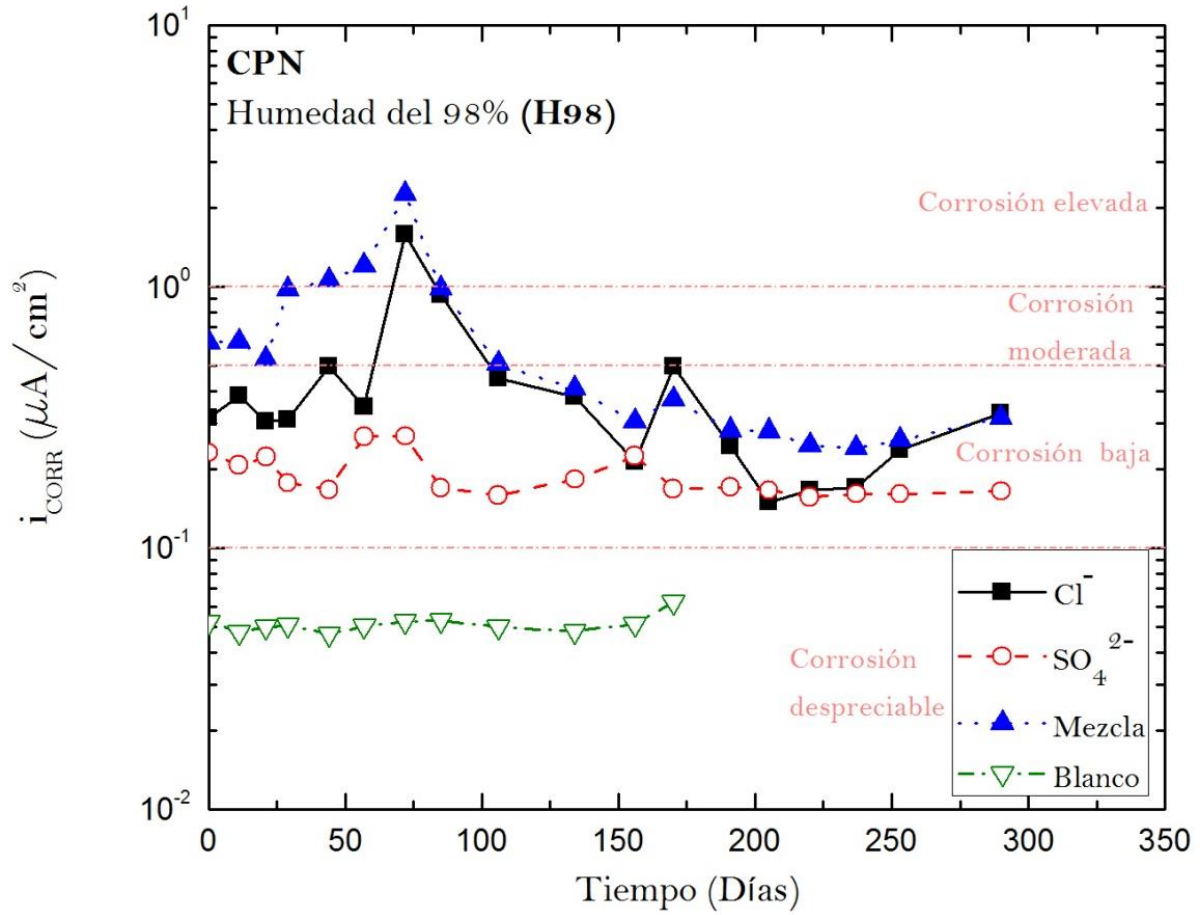


Figura 38. Densidad de corriente de corrosión promedio del acero embebido en morteros fabricados con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, de probetas expuestas a un ambiente de humedad 98%.

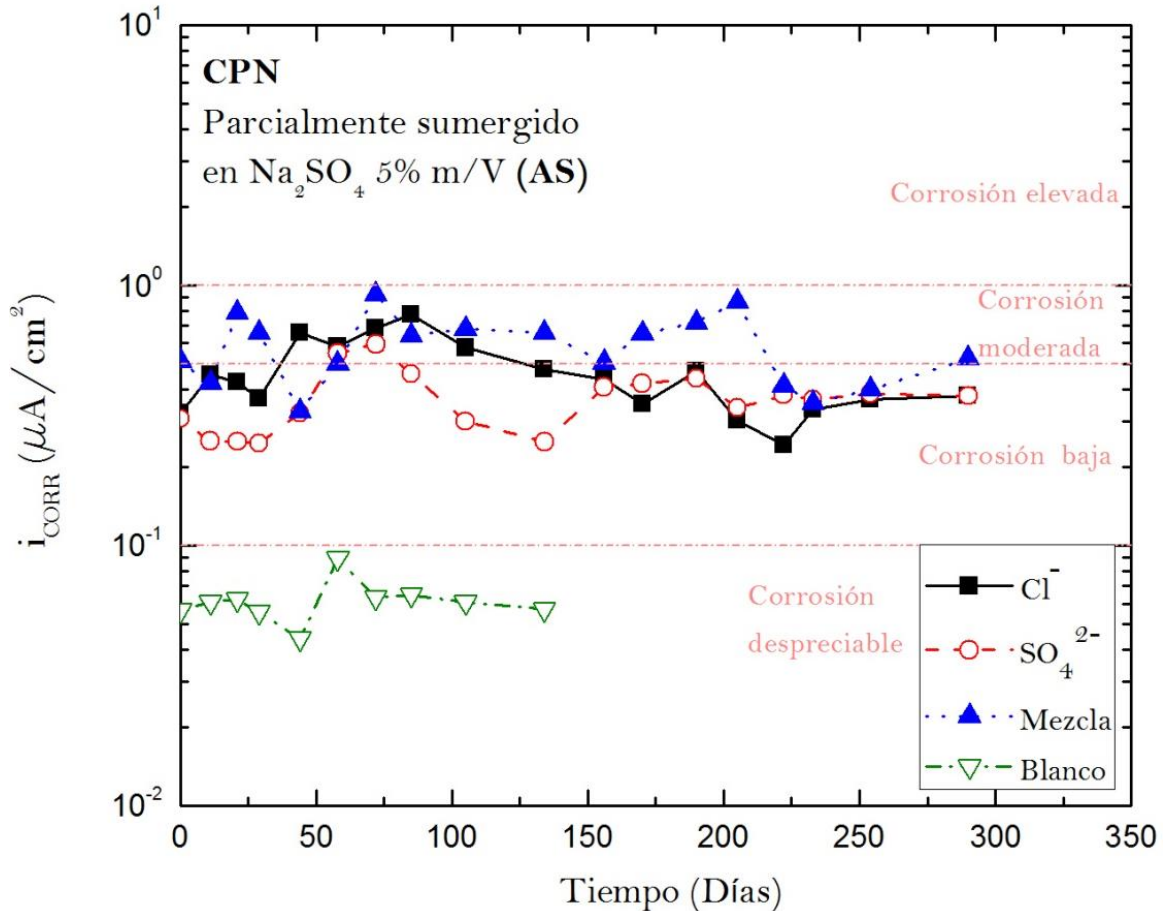


Figura 39. Densidad de corriente de corrosión promedio del acero embebido en morteros fabricados con cemento CPN sin y con el agregado de contaminantes, de probetas sumergidas en solución de Na₂SO₄ 5% m/V.

En ambiente de laboratorio (HR) (**Figuras 34 y 37**), para ambos tipos de cemento, los Blancos cuyos valores de E_{CORR} señalaron probabilidad baja o incierta de corrosión, muestran una densidad de corriente de corrosión casi constante dentro de la zona correspondiente a velocidad de corrosión despreciable ($i_{CORR} \leq 0,1 \mu A/cm^2$), confirmando que se encuentran en estado pasivo. Las barras de las probetas elaboradas con el único agregado de sulfato muestran valores de densidad de corriente de corrosión cercanas a $0,1 \mu A/cm^2$, y en algunos casos levemente superiores, lo que las ubica en una zona de transición entre corrosión despreciable y baja. Por el contrario, las probetas con adiciones de cloruro, con y sin sulfato,

presentan una tendencia fluctuante con el tiempo dentro de las zonas de corrosión baja y moderada.

En el ambiente de humedad 98% (**Figuras 35 y 38**), para ambos tipos de cemento, los Blancos cuyos valores de E_{CORR} señalaron probabilidad baja o incierta de corrosión, muestran una densidad de corriente casi constante cuyo valor corresponde a intensidad de corrosión despreciable ($i_{CORR} \leq 0,1 \mu A/cm^2$), confirmando que se encuentran en estado pasivo. Las barras de las probetas elaboradas con el único agregado de sulfato muestran un comportamiento estable con valores de densidad de corriente que las ubican en una zona de corrosión baja. Las barras de las probetas con adiciones de cloruro (**Figuras 35 y 38**), con y sin sulfato, presentan comportamientos distintos en cada tipo de cemento. En morteros fabricados con cemento ARS las densidades de corriente de corrosión presentan un comportamiento fluctuante entre las zonas de corrosión elevada y moderada, para los cuales el E_{CORR} presentó valores que indican probabilidad alta o moderada de corrosión, lo que confirma que las barras están activas. La constante fluctuación podría estar asociada con un proceso alternativo de rotura de la pasividad y posterior repasivación. En cambio, los morteros fabricados con cemento CPN, presentaron una densidad de corriente de corrosión creciente hasta alcanzar un pico a los 60 días (zona de corrosión elevada), para luego disminuir paulatinamente y presentar un nuevo pico a los 175 días (más pronunciado en las probetas con adiciones de cloruro) para finalmente con las últimas mediciones realizadas ubicarse en la zona de corrosión baja.

Las probetas Blanco sumergidas en soluciones de sulfato (AS), para ambos cementos (**Figuras 36 y 39**), se ubicaron dentro de la zona de corrosión despreciable. Considerando que los valores de E_{CORR} para estas probetas se ubicaron en la zona de probabilidad baja o incierta de corrosión se puede afirmar que se encuentran en estado pasivo. Para el mismo ambiente de exposición las probetas conteniendo solo sulfato presentan densidades de corriente de corrosión cercanas a los de las probetas que contienen cloruro, con y sin sulfato. Sin embargo, se presentan comportamientos distintos en cada tipo de cemento. Las probetas fabricadas con cemento ARS (**Figura 36**) conteniendo mezcla de cloruro y sulfato mostraron un comportamiento fluctuante

entre las zonas de corrosión elevada y moderada a lo largo del tiempo. Los valores de E_{CORR} para este caso señalaron probabilidad alta o moderada de corrosión. Entonces, se puede afirmar que las barras están activas. Las probetas conteniendo únicamente cloruro presentan un comportamiento similar a las anteriores, con valores de densidad de corriente levemente menores, ubicándose en la zona de corrosión moderada. Las probetas con el sólo agregado de sulfato presentaron un comportamiento creciente hasta los 90 días, con valores dentro de la zona de corrosión moderada, y luego adoptaron un comportamiento fluctuante entre las zonas de corrosión moderada y baja.

Las probetas fabricadas con cemento CPN (**Figura 39**), conteniendo mezcla de cloruro y sulfato presentaron valores de densidad de corrosión que oscilaron entre las zonas de corrosión moderada y baja a lo largo del tiempo. Del mismo modo, las probetas que contienen únicamente cloruro presentan un comportamiento análogo (exceptuando solamente el periodo comprendido entre los 175 y 230 días) pero con valores de densidad de corriente levemente menores, para luego estabilizarse y ubicarse en la zona de corrosión baja. Así mismo, las probetas con el solo agregado de sulfato presentan un comportamiento semejante a las anteriores, con valores de densidad de corriente de corrosión menores (fluctuando dentro de la zona de corrosión baja), que se estabilizan a partir de los 200 días.

3.4. RESUMEN DE RESULTADOS

En todas las condiciones de exposición, las probetas Blanco cuyos valores de E_{CORR} señalaron probabilidad baja o incierta de corrosión, toman valores de i_{CORR} que indican corrosión despreciable ($i_{CORR} \leq 0,1 \mu A/cm^2$), confirmando el estado pasivo planteado en base a E_{CORR} .

Las probetas elaboradas con iones sulfato muestran un comportamiento activo solamente cuando están sumergidas en solución de Na_2SO_4 5% m/V para ambos cementos (**Figuras 36 y 39**), pero con valores de densidades de corriente de corrosión

menores para probetas elaboradas con cemento CPN. Esto estaría evidenciando que efectivamente el sulfato es un agente que desencadena corrosión en las barras de refuerzo, pero únicamente cuando las concentraciones son significativamente altas, situación difícilmente esperable en un suelo real.

Las probetas elaboradas con iones cloruro, con y sin sulfato, para todos los ambientes, para los cuales E_{CORR} tomó valores que indican probabilidad alta o moderada de corrosión, presentan i_{CORR} que confirman que las barras están activas, y cuya magnitud se encuentra en función de la humedad presente en el ambiente.

En todos los tipos de morteros en estudio, los Blanco proveen a las barras de acero un estado pasivo de corrosión caracterizado por velocidades de corrosión inferiores a $0,1 \mu A/cm^2$. Situación parecida se presenta para los morteros elaborados con iones sulfato expuestos a ambiente de laboratorio (HR) exclusivamente, donde por supuesto la resistividad es alta debido a la ausencia de humedad. Aun así, cabe destacar que una densidad de corriente de corrosión igual $0,1 \mu A/cm^2$ equivale a una pérdida de espesor de aproximadamente $1,1 \mu m/año$ (suponiendo que la corrosión del acero es uniforme). Al cabo de 300 años (vida útil estimada de los repositorios de residuos radiactivos de nivel bajo) esto representa una disminución en el diámetro de la armadura de $350 \mu m$ aproximadamente. En la bibliografía disponible [56] se presentan modelos que señalan que hormigones de buena calidad con espesores de recubrimiento que varían entre 2 y 3 cm presentan signos de fisuración una vez que la pérdida de espesor en las armaduras alcanza valores de aproximadamente 30 a 50 μm . Por consiguiente, el criterio de durabilidad basado en el valor de densidad de corriente crítica $i_{CORR} \leq 0,1 \mu A/cm^2$ resulta inadecuado para instalaciones de este tipo, con requerimientos extremos de vida útil.

Investigaciones realizadas por Andrade *et al.* [57] sugieren que para el caso de los contenedores de RRBA el valor crítico de densidad de corriente de corrosión debe ser un orden de magnitud menor al anteriormente indicado, es decir, $i_{CORR} \leq 0,01 \mu A/cm^2$. De acuerdo a este criterio de durabilidad, en ninguna de las situaciones planteadas en la presente tesis se podría conseguir, acorde al diagrama de Tuutti (**Figura 9**), que el

tiempo de inducción sea mayor o igual a 300 años. No obstante, hay que tener en cuenta que en el presente trabajo, además de las altas concentraciones de sulfato, se empleó mortero en vez de hormigón armado, y que la relación a/c seleccionada corresponde a una situación de alta porosidad, con el objeto de inducir tempranamente el proceso corrosivo. Probablemente, si se empleara hormigón y una relación a/c consistente con la instalación a construir, la porosidad será menor y, con ello, la inducción de la corrosión requerirá un tiempo más largo. Por lo tanto, los resultados obtenidos en este trabajo deben ser considerados como los más conservadores posibles para una condición dada.

En la siguiente tabla (**Tabla 10**) se resume el estado de las barras para cada parámetro analizado en los distintos escenarios planteados, en base a las últimas cuatro mediciones. Cada parámetro se clasifica según los datos de bibliografía anteriormente señalados. El color rojo representa los altos riesgos, probabilidades o corrosión, y el color verde situaciones de baja o despreciable, como se detalla en la **Tabla 11**.

		Cl ⁻		SO ₄ ²⁻		Mezcla		Blanco	
		CPN	ARS	CPN	ARS	CPN	ARS	CPN	ARS
HR	Resistividad	Yellow	Yellow	Green	Green	Yellow	Yellow	Green	Green
	E _{CORR}	Red	Red	Green	Green	Red	Red	Yellow	Yellow
	i _{CORR}	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Green	Green
H98	Resistividad	Red	Red	Yellow	Red	Red	Red	Red	Red
	E _{CORR}	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Yellow	Yellow
	i _{CORR}	Yellow	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Green	Green
AS	Resistividad	Red	Red	Yellow	Yellow	Red	Red	Red	Red
	E _{CORR}	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Yellow	Yellow
	i _{CORR}	Yellow	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Green	Green

Tabla 10. Resumen de resultados

Resistividad (Riesgo)	E_{CORR} (Probabilidad)	i_{CORR} (Corrosión)
Muy alto	Alta	Elevada
Alto	Incierta	Moderada
Bajo	baja	Baja
Despreciable		despreciable

Tabla 11. Clasificación de colores que adoptan los parámetros

La comparación de los valores de i_{CORR} con los valores de resistividad de la matriz y el potencial de corrosión, muestran que las predicciones de riesgo de corrosión basadas en las mediciones de resistividad y potencial de corrosión no siempre conducen a estimaciones cualitativamente correctas. Por ejemplo, en algunos casos se prevé “Riesgo de corrosión alto” (ARS, Blanco, H98, **Figura 23**), mientras que los valores de densidad de corriente de corrosión (**Figura 35**) corresponden a “Velocidades de corrosión despreciables”.

3.5. REDUCCIÓN DEL RADIO DE LAS ARMADURAS

El hecho de que las i_{CORR} medidas a lo largo de 290 días presentan en muchos casos importantes variaciones y/o fluctuaciones, se generan dudas sobre la correcta comparación de la agresividad de las distintas condiciones consideradas. Para despejar estas dudas se integró i_{CORR} en el tiempo, obteniéndose el valor de la profundidad de ataque ocurrido en cada caso.

La aplicación de la Ley de Faraday permite convertir la densidad de corriente de corrosión, presentada anteriormente, en velocidad de reducción del radio de las armaduras mediante la ecuación:

$$V_{CORR} = \frac{i_{CORR} * PA}{n * F * \rho} \quad [\mu\text{m/día}] \quad (15)$$

donde PA es el peso atómico del metal (55,84 g/mol), n es el número de electrones que intercambia (2 asumiendo que se oxida a Fe²⁺), y F la constante de Faraday. De esta manera, los valores de los gráficos de las **Figuras 35 a 39** pueden expresarse en $\mu\text{m/día}$ seleccionando adecuadamente la conversión de unidades. Luego, determinando el área bajo la curva que resulta de representar las velocidades de reducción de radio en función del tiempo, se obtiene la reducción del radio de la barra de acero causada por la corrosión durante el periodo de tiempo analizado. En las **Figuras 40 y 41** se representan gráficamente la comparación de esta reducción del radio de las barras para cada uno de los escenarios planteados, para el cemento ARS y CPN, respectivamente.

Particularmente, y debido a que las probetas Blanco tuvieron un menor intervalo de tiempo de seguimiento, para hacerlo comparable, se asumió que el valor de i_{CORR} para esta condición, permanecerá constante desde el último valor relevado, hasta los 290 días que duraron las mediciones para los otros sistemas.

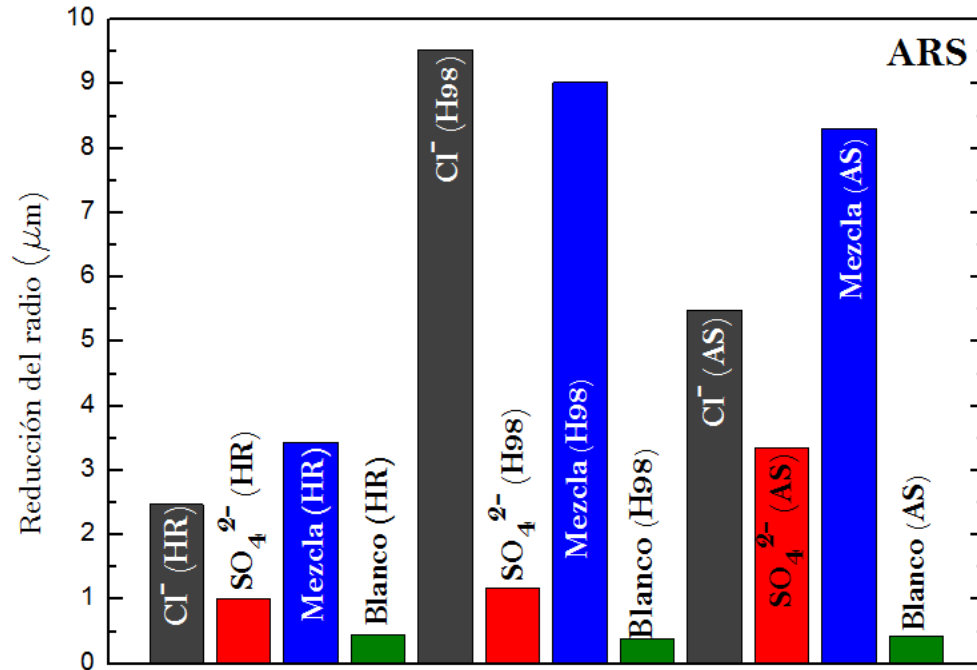


Figura 40. Reducción de radio promedio de las barras de acero embebidas en morteros con cemento ARS conteniendo iones cloruro, sulfato, mezcla y sin adiciones, resultante para el tiempo de seguimiento considerado, de probetas expuestas a ambientes de HR, H98 y AS.

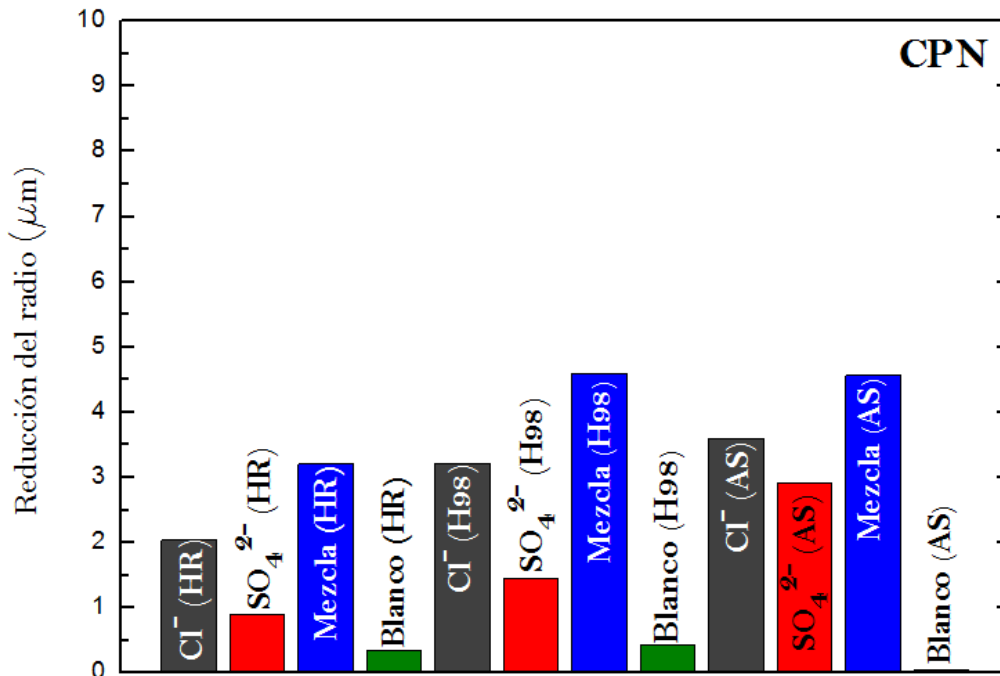


Figura 41. Reducción de radio promedio de las barras de acero embebidas en morteros con cemento CPN conteniendo iones cloruro, sulfato, mezcla y sin adiciones, resultante para el tiempo de seguimiento considerado, de probetas expuestas a ambientes de HR, H98 y AS.

Comparando las **Figuras 40 y 41** se puede observar que los Blancos, en todas las condiciones ensayadas son los que presentan menores reducciones de radio debido a la corrosión. Le sigue, en orden creciente de agresividad, aquellas probetas preparadas con sulfato en el mortero. Si bien la profundidad del ataque en probetas conteniendo sulfato es significativamente menor a la de las probetas conteniendo cloruro, es de destacar que el ión sulfato no es completamente inocuo para el acero.

Así mismo, de las **Figuras 40 y 41** se puede observar que en la mayoría de los casos, que las probetas elaboradas con iones cloruro presentan un ataque menor que aquellas probetas fabricadas con mezcla de iones cloruro y sulfato (la única excepción es ARS en H98); por lo que contrariamente a los resultados mostrados por Shaheen *et al.* [30], la presencia conjunta de iones sulfato y cloruro no mitigó los efectos de los iones cloruro, sino que provocó un aumento en el ataque corrosivo en concordancia con los resultados obtenidos por Dehwah *et al.* [31].

Finalmente, de las **Figuras 40 y 41** se desprende que el orden de agresividad de los medios ensayados es AS>H98>HR.

Por su parte, en la mayoría de los casos de probetas con contaminantes, a igualdad de condiciones de exposición, el ataque resulta mayor en aquellas elaboradas con cemento ARS respecto a las fabricadas con cemento CPN. Este resultado puede deberse al hecho de que los cementos ARS presentan menores cantidades de la fase C₃A. En particular, los iones Cl⁻ reaccionan con C₃A para formar cloroaluminato de calcio, C₃A.CaCl₂.H₁₂ (conocida como sal de Friedel) [52]. Los cementos ARS, al tener menor contenido de C₃A, retienen menos cloruro, quedando la mayoría de ellos en la solución de poros y generando una mayor concentración de especie agresiva para el acero, respecto a lo que ocurre con el cemento CPN. A su vez, los iones SO₄²⁻, que también reaccionan con el C₃A, se presentan en mayores concentraciones como iones libres en el cemento ARS comparado con el cemento CPN. Esto explicaría por qué las probetas elaboradas con cemento ARS muestran mayor profundidad de ataque, tanto en presencia de cloruros como de sulfatos.

Como aspecto destacable de estos resultados, se puede apreciar que la presencia de mezclas de cloruro y sulfato no presenta un efecto sinérgico, ya que las velocidades obtenidas en las mezclas de iones, no son superiores a la suma de las velocidades obtenidas con cada uno de los contaminantes por separado.

Una consecuencia importante de los resultados obtenidos en el presente trabajo es que el repositorio de RRNB no solamente no debería ser instalado en lugares donde los cloruros y/o el frente de carbonatación alcancen las armaduras en un período inferior a 300 años; si no que, además, debería ser construido en una zona con bajo contenido de sulfatos. Finalmente, se concluye que, si bien el uso de cementos ARS impide el ataque químico por sulfatos de la matriz de hormigón, induce una mayor velocidad de corrosión de las armaduras en presencia de iones cloruro y/o sulfatos. Este punto debe ser especialmente tenido en cuenta a la hora de diseñar la mezcla con la que se fabricarán las celdas y contenedores del repositorio de RRNB.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados del presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- De todos los parámetros medidos, sólo el valor de densidad de corriente de corrosión brinda información directa de la velocidad de avance del deterioro de la barra; por lo que la manera más fiable de establecer el deterioro que sufre una armadura es mediante la medición regular de densidad de corriente de corrosión sobre la misma.
- La presencia de sulfato, en las concentraciones estudiadas en el presente trabajo, incrementa la velocidad de corrosión de las armaduras respecto de las probetas que no contienen especies agresivas (Blanco).
- La presencia de iones cloruro genera velocidades de corrosión superiores a las obtenidas por la presencia de sulfato.
- La presencia conjunta de iones sulfato y cloruro no mitigó los efectos de los iones cloruro, más aún, el grado de deterioro como consecuencia de la presencia de ambas especies es mayor al obtenido en presencia de cloruro solamente.
- Los morteros fabricados con cemento resistente al sulfato son más susceptibles al ataque corrosivo producido por los sulfatos y cloruros que los fabricados con cemento Pórtland normal. Esto es debido al menor contenido en aluminato tricálcico (C_3A) de los cementos resistente al sulfato, lo que conlleva a una mayor concentración de cloruros y sulfatos libres en la solución de poros del hormigón.
- Existe un compromiso entre la buena resistencia del hormigón al ataque por sulfatos (dado por el uso de cementos resistente al sulfato) y la susceptibilidad

a la corrosión de las barras de acero, punto que debe ser especialmente tenido en cuenta a la hora de diseñar la mezcla con la que se fabricarán las celdas y contenedores del repositorio de RRNB.

REFERENCIAS

- [1] IAEA. Disposal of Radioactive Waste, IAEA Saf. Stand. Dispos. Radioact. Waste Prot. People Environ. No. SSR-5 (2011).
- [2] J.B. Casanovas, G.E. Sanchez, H.R. Crespo. Origen y Gestión de Residuos Radiactivos, Transedit, Madrid, 2000.
- [3] ARN, CNEA, Dixitec. S.A., NASA. Convencion Conjunta Sobre Seguridad en la Gestion del combustible gastado y sobre seguridad en la Gestion de Desechos Radiactivos, Inf. Nac. 4º (2011).
- [4] G. Duffó, S. Farina. La corrosión de estructuras de hormigón armado Principios básicos, monitoreo y prevención, Editorial Académica Española, Barcelona, 2016.
- [5] P.K. Mehta, P.J. Monteiro. Concrete: microstructure, properties, and materials, McGrawHill, New York, 2006.
- [6] O. Tronconis de Rincón y otros, CYTED-Red DURAR. Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado, Río de Janeiro, 1997.
- [7] J. Galvele, G. Duffó. Degradacion de Materiales - Corrosión, Jorge Baudino Ediciones, Buenos Aires, 2006.
- [8] S. Rasheeduzzafar, S. Al-Saadoun. Effect of tricalcium aluminate content of cement on corrosion of reinforcing steel in concrete, Cem. Concr. Res. 89 (1992) 3-12.
- [9] J. Thomas, H. Jennings. The Science of Concrete, Hydration Reactions. <http://iti.northwestern.edu/cement/index.html>. Consultado en octubre del 2017.

- [10] D. Double, A. Hellawell. The Solidification of Cement, *Sci. Am.* 237 (1977) 82–91.
- [11] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedeferri, E. Redaelli, R. Polder. *Corrosion of Steel in Concrete : Prevention, Diagnosis, Repair.*, Wiley, Weinheim, 2013.
- [12] A. Neville. The confused world of sulfate attack on concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1275–1296.
- [13] N. Shanahan, A. Zayed. Cement composition and sulfate attack, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 618–623.
- [14] C. Andrade, L. Soler Crespo, J. de Frutos. Propiedades dieléctricas de pastas de cemento con bajo contenido en agua libre, *Boletín de la Soc. Española Cerámica y Vidr.* 34 (1995) 414–416.
- [15] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel. Variation in the pitting corrosion current in relation to the concentration of the aggressive and the inhibitive anions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1675–1683.
- [16] P. Schiessl, M. Raupach. Laboratory Studies and Calculations on the Influence of Crack Width on Chloride-Induced Corrosion of Steel in Concrete, *ACI Mater. J.* 94 (1997) 56–61.
- [17] H. Song, V. Saraswathy. Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures - A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 1–28.
- [18] Y. Liu, R.E. Weyers. Modeling the Time-to-Corrosion Cracking in Chloride Contaminated Reinforced Concrete Structures, *ACI Mater. J.* 95 (1998) 675–680.
- [19] C. Arya, Y. Xu. Effect of cement type on chloride binding and corrosion of steel in concrete, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 893–902.
- [20] K. Ann, J. Ahn. The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of steel in concrete structures, *Constr. Build.*

Mater. 23 (2009) 239–245.

- [21] M. Alvarez, G. Duffó, M. Moreno, W. Morris. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2681–2699.
- [22] G. Glass, C. Page, N. Short. Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars, *Corros. Sci.* 32 (1991) 1283–1294.
- [23] V. Papadakis, M.N. Fardis, C.G. Vayenas. Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation, *Mater. Struct.* 25 (1992) 293–304.
- [24] V. Papadakis, C. Vayenas, M. Fardis. Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem, *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 1333–1338.
- [25] A. Bentur, S. Diamond, S. Berke. *Steel corrosion in concrete: fundamentals and civil engineering practice*, E & FN Spon, London, 1997.
- [26] G. Snitcofsky. Aspectos básicos de la durabilidad de hormigones de cemento portland. <http://www.arquitectogustavo.com.ar/index.php?hormigon>. Consultado en octubre del 2017.
- [27] K. Tuutti. *Corrosion of steel in concrete*, The Swedish Cement and Concrete Institute, Stockholm, 1982.
- [28] O.S.B. Al-Amoudi, S.N. Abduljawwad, Rasheeduzzafar, M. Maslehuddin, Effect of Chloride and Sulfate Contamination in Soils on Corrosion of Steel and Concrete, *Transp. Res. Rec.* (1992) 67–73.
- [29] O. Al-Amoudi, N. Abduljawwad, S. Rasheeduzzafar, M. Maslehuddin. Effect of Chloride and Sulfate Contamination in Soils on Corrosion of Steel and Concrete, *Transportation Research Record* (1992) 67–73.

- [29] O. Al-Amoudi, S. Rasheeduzzafar, M. Maslehuddin, N. Abduljauwad. Influence of chloride ions on sulphate deterioration in plain and blended cements, *Mag. Concr. Res.* 46 (1994) 113–123.
- [30] F. Shaheen, B. Pradhan. Cement and Concrete Research Influence of sulfate ion and associated cation type on steel reinforcement corrosion in concrete powder aqueous solution in the presence of chloride ions, *Cem. Concr. Res.* 91 (2017) 73–86.
- [31] H. Dehwah, M. Maslehuddin, S. Austin. Chloride-induced reinforcement corrosion in blended cement concretes exposed to chloride-sulfate environments, *Mag. Concr. Res.* 54 (2002) 355–364.
- [32] M. Baltazar. Corrosion Rate Evaluation on Steel in Concrete Exposed to Sulfate Solutions, *Portugaliae Electrochimica Acta* 22 (2004) 335–344.
- [33] A. Al-Tayyib, S. Somuah, J. Boah, P. Leblanc, A. Al-Mana. Laboratory study on the effect of sulfate ions on rebar corrosion, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 774–782.
- [34] N. Jarrah, O. Al-Amoudi, M. Maslehuddin, O. Ashiru, A. Al-Mana, Electrochemical behaviour of steel in plain and blended cement concretes in sulphate and/or chloride environments, *Constr. Build. Mater.* 9 (1995) 97–103.
- [35] B. Pradhan, Corrosion behavior of steel reinforcement in concrete exposed to composite chloride-sulfate environment, *Constr. Build. Mater.* 72 (2014) 398–410.
- [36] A. Abdalkader, C. Lynsdale, J. Cripps, Corrosion behaviour of steel rebar in mortars subjected to magnesium sulfate and sodium chloride mixtures at 5 and 20 °C, *Constr. Build. Mater.* 153 (2017) 358–363.
- [37] T.-P. Cheng, J.-T. Lee, W.-T. Tsai, Corrosion of reinforcements in artificial sea water and concentrated sulfate solution, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 243–252.
- [38] F.P. Glasser, J. Marchand, E. Samson. Durability of concrete - Degradation

phenomena involving detrimental chemical reactions, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 226–246.

- [39] Acindar. Catálogo de productos. Información técnica, (2015).
<https://www.acindar.com.ar/es/sites/default/files/2016-08/Catalogo-de-productos-para-la-industria.pdf>. Consultado en marzo del 2017. [40] K. Ann, H. Song, Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4113–4133.
- [41] ASTM, Standard C305 - Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency, ASTM Int. Philadelphia, (2015) 1–3.
- [42] J.A. Dean. *Lange's Handbook of Chemistry*, McGrawHill, New York, 1999.
- [43] ASTM, Standard C876: Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, 91 (2015) 1–6.
- [44] S. Sathiyarayanan, P. Natarajan, K. Saravanan, S. Srinivasan, G. Venkatachari. Corrosion monitoring of steel in concrete by galvanostatic pulse technique, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 630–637.
- [45] C. Andrade, M.C. Alonso. Corrosion rate monitoring and on-site, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 315–328.
- [46] ASTM, Standard D 1125 - Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water, Philadelphia (2007) 1–7.
- [47] W.J. McCarter, M.C. Forde, H.W. Whittington. Resistivity Characteristics of Concrete, *Proc. Inst. Civ. Eng.* 71 (1981) 107–117.
- [48] W.J. McCarter, M.C. Forde, H.W. Whittington, Electrical-Resistivity Characteristics Of Air-Entrained Concrete, *Proc. Inst. Civ. Eng.* 75 (1983) 123–127.

- [49] M. Stern, L. Geary. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 559.
- [50] R. Carranza. Técnicas Electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión, Instituto de Tecnología, Prof. Jorge A. Sabato. Apuntes de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, 1994.
- [51] C. Andrade, J.A. Gonzalez. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, *Mater. Corros.* 29 (1978) 515–519.
- [52] C. Andrade, C. Alonso, On-site measurements of corrosion rate of reinforcements, *Constr. Build. Mater.* 15 (2001) 141–145.
- [53] O. Shaikhon. The Effect of Chloride and Sulfate Ions on the Resistivity of Concrete, Tesis de Maestría, McGill University, 2015.
- [54] P.L. Martín, J.M. Barcala. Geochemical interactions at the concrete-bentonite interface of column experiments, European Research Area, 2014.
- [55] N. Cefis. Mechanical effects of sulfate attack on concrete: experimental characterization and modeling, Tesis de Doctorado, Politecnico Di Milano, 2016.
- [56] K.F. Müller, The possibility of evolving a theory for predicting the service life of reinforced concrete structures, *Mater. Struct.* 18 (1985) 463–472.
- [57] C. Andrade, M. Alonso, Values of Corrosion Rate of Steel in Concrete to Predict Service Life of Concrete Structures, *ASTM Int.* (1994) 282-282–14.