



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

CORROSIÓN DE ARMADURAS EN HORMIGÓN ARMADO DEBIDO A FACTORES MEDIO AMBIENTALES

Esteban Alejandro Arva

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"**

Corrosión de armaduras en hormigón armado debido a factores medio ambientales (*)

por Lic. Esteban Alejandro Arva

Director:

Dr. Gustavo S. Duffó

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION C A C

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

República Argentina

2003

“Un derrotero bien trazado y bien seguido conduce siempre a alguna parte, si no es a la riqueza, casi siempre al éxito”

Thomas Alva Edison

Agradecimientos:

- ❖ Al Instituto de Tecnología Jorge Sabato, en especial al Dr. Jose R. Galvele, la Dra. Alicia Sarce, el Dr. Manuel Iribarren y además a Ana Kurcin y Edith Laiker.
- ❖ A mi Director, el Dr. Gustavo S. Duffó, por su espíritu para trabajar en equipo y su constante búsqueda de nuevos horizontes para mejorar cada vez un poco más.
- ❖ Al Dr. Ing. Walter Morris uno de los “alma mater” de este proyecto por su constante colaboración y apoyo incondicional, aún en la distancia.
- ❖ A todo el Grupo Corrosión de la Unidad de Actividad Materiales del C.A.C.
- ❖ En especial a: Arturo Burkart, Mabel Giordano y Claudio Lafont.
- ❖ A Roberto Haddad, por su ayuda en “las malas”.
- ❖ A la Dra. Graciela Alvarez y la Ing. Patricia Lapitz, por el préstamo de la PC.
- ❖ Al Ing. Alfredo Hey, por su oportuna visión.
- ❖ A la Dra. Fanny Dymont, por sus recomendaciones.
- ❖ Al personal del CECOM (INTI) y en especial a la Ing. Alejandra Benitez y el Ing. Humberto Balzamo, por la construcción de las probetas

RESUMEN

La determinación de la velocidad de corrosión de las armaduras es de fundamental importancia a la hora de efectuar un diagnóstico y evaluar la vida útil de una estructura de hormigón armado. La técnica no destructiva más empleada es la de resistencia de polarización lineal (RPL), mediante la cual la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) es calculada a partir de la ecuación $i_{\text{corr}}=B/R_p$, donde R_p es la resistencia a la polarización y B es una constante que depende del valor de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas (β_a y β_c , respectivamente). Su valor es de 0,026 V y 0,052 V para acero en estado activo y pasivo, respectivamente, y estos son los valores generalmente empleados para calcular i_{corr} .

En el presente trabajo se realizaron mediciones electroquímicas sobre probetas de mortero con barras de acero SAE 1040 e AISI 304, preparadas con cemento Portland normal con una relación agua cemento 0,55 y expuestas a cuatro condiciones de exposición: laboratorio, parcialmente sumergidas en soluciones de NaCl 3,5 % y Na₂SO₄ 5%, y sometidas a cámara de carbonatación rápida (100% CO₂ y 65% de humedad). Se emplearon las técnicas de polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), trazado de curvas de polarización (CP) y mediciones de pérdida de peso. Se realizó un seguimiento de las principales variables electroquímicas que rigen el proceso de corrosión del acero en hormigón durante 150 días. Luego se compararon los valores obtenidos por las diferentes técnicas de ensayo.

Los resultados muestran que, dependiendo del material en estudio, de las condiciones de exposición y de la técnica electroquímica empleada, se pueden obtener valores de velocidad de corrosión que difieren entre sí, en hasta un orden de magnitud.

Por otra parte, se llevaron a cabo mediciones electroquímicas sobre probetas que simulan una estructura de hormigón armado correspondiente a un contenedor de residuos radiactivos de media actividad que fueron expuestas a 3 condiciones diferentes: ambiente de laboratorio, parcialmente inmersas en solución de NaCl 3,5% m/m, parcialmente inmersas en solución de Na₂SO₄ 5% m/m. Se encontró que hasta la fecha (1000 días de

exposición), el acero se encuentra en estado pasivo, con densidades de corriente de corrosión de aproximadamente 10^{-8} A/cm².

Finalmente, se presentan los primeros estudios de corrosión de armaduras sobre el prototipo a escala real del Contenedor de residuos radiactivos de media actividad (CRMA) sobre el cual se están efectuando diversas mediciones de parámetros electroquímicos, para poder predecir su vida útil.

ABSTRACT

Rebars corrosion rate determination is a must when a service life diagnosis on a reinforced concrete structure has to be done. One of the most used non-destructive technique, is the linear polarization resistance (LPR), by means of which the corrosion current density (i_{corr}) is calculated from the equation $i_{\text{corr}}=B/R_p$, where R_p is the polarization resistance and B is a constant that depends on the value of anodic and cathodic Tafel slopes (β_a and β_c , respectively). Typical B values are of 0.026V and 0.052V for steel in active and passive state respectively, and these are the values that are generally used for i_{corr} calculations

In the present work, electrochemical parameter measurements were carried out on reinforced concrete specimens. The rebars are made of SAE 1040 and AISI 304 steel, embedded in ordinary portland cement (OPC). The water-cement ratio is 0.55, and four exposure conditions were used: laboratory environment, partially immersed in NaCl 3.5 % and Na₂SO₄ 5% aqueous solutions, and inside a fast carbonation chamber (100% CO₂ and 65% of humidity). The linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), polarization curves (CP), and weight loss techniques were used. Measurement and record of all of the main electrochemical variables that rule the corrosion process of steel in concrete were achieved during 150 days. Then the values obtained by the different techniques were compared. The results show that the values of the corrosion rate (i_{corr}) depend on both, the rebar material and the exposure conditions, and such values may differ up to one order of magnitude.

On the other hand, electrochemical measurements were carried out on reinforced concrete specimens that simulate a real structure corresponding to a medium level radioactive waste container. Such specimens were exposed to 3 different conditions: laboratory environment, partially immersed in NaCl 3.5% and Na₂SO₄ 5% aqueous solutions. Up to date (about 1000 days of exposure), the steel is passive, with corrosion current densities of approximately 10^{-8} A/cm².

Finally, the first rebar corrosion study achieved on the medium level radioactive waste container prototype (MLRW), is introduced. Several electrochemical parameters measurements are evaluated in order to be able to predict the container service life.

INDICE

CAPITULO 1

Introducción.....	1
1.1 El problema de la vida útil en estructuras de hormigón armado.....	1
1.2 Características del hormigón.....	2
1.3 Degradación de estructuras de hormigón armado.....	2
1.4 Deterioro de las armaduras	
1.4.1 El fenómeno de corrosión.....	3
1.4.2 La corrosión en estructuras de hormigón armado.....	3
1.4.3 El estado pasivo del acero en hormigón.....	5
1.4.4 Tipos de corrosión de armaduras en hormigón armado.....	7
1.4.5 Mecanismos de transporte en el hormigón armado.....	8
1.4.6 Corrosión generalizada del acero en el hormigón armado.....	8
1.4.7 Corrosión de la armadura por iones despasivantes.....	10
1.4.8 Corrosión localizada del acero en el hormigón (picado o “pitting”).....	11
1.5 Degradación del hormigón.....	12
1.6 Objetivos de diseño y durabilidad.....	12
1.7 Análisis y evaluación del problema de la corrosión en armaduras de hormigón armado.....	14
1.8 Objetivos del presente trabajo.....	14

CAPITULO 2

Técnicas experimentales.....	16
2.3 Construcción de las probetas de hormigón armado.....	16
2.2 Condiciones de exposición.....	24
2.2.1 Probetas parcialmente inmersas en soluciones conteniendo cloruros y sulfatos y expuestas al ambiente de laboratorio.....	25
2.2.2 Probetas expuestas a atmósfera 100% de Dióxido de carbono.....	26
2.3 Análisis electroquímico.....	28
2.3.1 Medición de la resistencia a la polarización (R_p).....	29
2.3.2 Medición de la resistencia eléctrica del hormigón (R_s).....	30
2.3.3 Determinación de la resistividad eléctrica del hormigón (ρ).....	30
2.3.4 Medición del potencial de corrosión (E_{corr}).....	31
2.3.5 Ensayos de impedancia electroquímica (EIS).....	32
2.3.6 Curvas de polarización.....	32
2.4 Fundamentos de las técnicas utilizadas.....	33
2.4.1 Mediciones de polarización.....	33
2.4.2 Resistencia a la polarización (R_p).....	34
2.4.3 Impedancia electroquímica (EIS).....	36

CAPITULO 3

Resultados Experimentales.....	43
3.1 Barras de acero SAE 1040.....	43
3.2 Barras de acero AISI 304.....	53

CAPITULO 4

Discusiones.....	61
4.1 Barras de acero SAE 1040.....	61
4.2 Barras de acero AISI 304.....	65
4.2.1 Valores de Ecorr, Rp y Rs.....	66

CAPITULO 5

Predicción de la vida útil del contenedor de residuos radiactivos de media actividad.....	69
5.1 Gestión de residuos radiactivos.....	69
5.1.1 Aplicaciones de la tecnología nuclear.....	70
5.1.2 Residuos radiactivos.....	70
5.1.3 Gestión de los residuos radiactivos.....	73
5.1.4 Etapas de gestión de los residuos radiactivos.....	73
5.2 Ensayos sobre probetas de hormigón armado.....	79
5.2.1 Parte experimental.....	80
5.2.2 Resultados experimentales.....	83
5.2.3 Discusión.....	89
5.3 El contenedor de residuos radiactivos de media actividad (CRMA).....	91
5.4 Conclusiones.....	94

CAPITULO 6

Conclusiones.....	96
6.1 Barras de acero SAE 1040.....	96
6.2 Barras de acero AISI 304.....	97

6.2.1 Ventajas del uso de acero AISI 304 para barras de refuerzo en estructuras de hormigón armado.....	98
--	----

BIBLIOGRAFÍA.....	101
--------------------------	------------

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1. El problema de la vida útil en estructuras de hormigón armado

El hormigón armado es un material compuesto, que comenzó a utilizarse industrialmente a principios del Siglo XX. Sus excelentes propiedades físicas se deben a la combinación de la resistencia a la compresión propia del hormigón y a la alta resistencia a la tracción que le confiere el acero.

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 de un material para estructuras (Tretiakov, 1986).

Además de las ventajas estructurales que resultan de la combinación del hormigón y el acero, el hormigón actúa como barrera física de las armaduras respecto del medio ambiente y posee características químicas que ofrecen al acero una excedente protección contra la corrosión.

Sin embargo, a través del tiempo, se comprobó que el hormigón armado también se deterioraba, tanto debido a procesos de degradación del propio hormigón como a través de la corrosión de las armaduras.

La información disponible coincide en general en que es fundamental el respeto de las reglas del arte en la fabricación de un hormigón armado para alcanzar una prolongada vida en servicio del mismo.

La definición de vida útil de una estructura en la mayoría de los códigos se define como el periodo en el cual la estructura mantiene los requisitos especificados en el proyecto respecto a seguridad, funcionalidad y estética, sin costos inesperados de mantenimiento.

1.2. Características del hormigón

El cemento es una mezcla de minerales, principalmente silicatos y aluminatos de calcio. Cuando fragua, se endurece por hidratación de los distintos compuestos que lo constituyen. Durante ese proceso llamado curado, ocurren entre otros los siguientes fenómenos:

- Conformación de la red de silicatos, que determina la resistencia mecánica del hormigón.
- Segregación del hidróxido de calcio, el cual junto con los álcalis provenientes de las materias primas llevan el pH de la fase acuosa a valores de aproximadamente 12.
- Evaporación del agua en exceso agregada durante el amasado para hacer trabajables las mezclas, lo cual genera una red de poros y canales que llegan hasta la superficie del hormigón.

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 el aporte de agua a la mezcla debe ser el exacto para evitar un exceso, que provocaría un aumento de la porosidad y disminución de la resistencia a la compresión del hormigón (AATH, 2001).

1.3. Degradación de estructuras de hormigón armado

Si el recubrimiento de hormigón sobre las armaduras no se mantiene en buenas condiciones, no se puede esperar un buen desempeño de la estructura de hormigón armado. El deterioro puede provenir de:

- Fisuración provocada por esfuerzos mecánicos provenientes de diversas fuentes.
- Erosión mecánica.
- Congelamiento, durante el cual el agua retenida en la red de poros y canales solidifica presionando contra las paredes de los mismos hasta fisurar el hormigón.
- Ataque ácido, que disuelve las fases alcalinas del hormigón.
- Ataque por sulfatos, que reaccionan con componentes del hormigón formando productos muy voluminosos, los cuales presionan hasta fisurar la masa de hormigón.

- Reacción álcali-agregado, debida a la reactividad de agregados finos de estructura amorfa frente al medio fuertemente alcalino, generando también fases voluminosas y fisuración.
- Ataque biológico, provocado por la acción química de metabolitos de microorganismos.
- Desalcalinización de las fases del cemento por efecto de un lavado continuo con agua (lixiviación) (CEB, 1992)

1.4. Deterioro de las armaduras

1.4.1. El fenómeno de corrosión

La corrosión puede definirse como el proceso espontáneo por el cual los metales en contacto con el medio ambiente, tienden a volver a su estado original en la naturaleza (minerales)



1.4.2. La corrosión de armaduras en hormigón armado

En un hormigón armado recién fabricado, con cemento sin contaminantes, las barras se encuentran inmersas en un ambiente altamente alcalino (pH 12,9), lo que hace que la superficie de las barras en contacto con el cemento este en estado pasivo.

Pero la penetración de iones desde el exterior, a través del cemento, como por ejemplo cloruros, o si el pH del líquido en los poros de la matriz cementicia se reduce, por ejemplo, debido a la acción del dióxido de carbono presente en el aire atmosférico, se producirá una despasivación de las barras. En estos casos las barras pasaran de un estado pasivo a un estado de disolución activa (Andrade, 1988; Alanis, 1994).

Los productos del proceso de corrosión, ocupan generalmente un volumen más grande que el acero original de las barras, lo que provocará un estado de tensiones internas, que

resultarán en la fisuración, delaminación y hasta la fractura del cemento. Además, una vez iniciada la fisuración, el acceso del o los agentes corrosivos desde el exterior, se verá facilitado, acelerando así el proceso.

Una de las principales causas del deterioro de las estructuras de hormigón armado es la degradación de las barras de refuerzo (rebars) debido a la corrosión de las mismas.

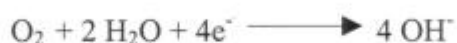
Para que el proceso de corrosión tenga lugar espontáneamente, deben darse simultáneamente una serie de condiciones a saber:

- 1) Un ánodo donde ocurre la reacción de oxidación
- 2) Un cátodo donde ocurre la reacción de reducción.
- 3) Un conductor eléctrico, por el cual se establece el flujo de electrones o circulación de corriente eléctrica.
- 4) Un electrolito conductor, por el cual circularán los iones.

En nuestro caso, la reacción de oxidación ocurre sobre la barra de refuerzo del hormigón, y no es más que el pasaje del hierro metálico a ion ferroso (oxidación del hierro) según la ecuación:



Las reacciones catódicas más comunes que están disponibles en la naturaleza son:



o bien:



El flujo de electrones se establecerá a través de la barra de refuerzo, y el flujo de iones será a través del líquido encerrado en la red de poros del cemento que lo rodea. Lo anteriormente expuesto se resume en el siguiente esquema de la figura 1.1.

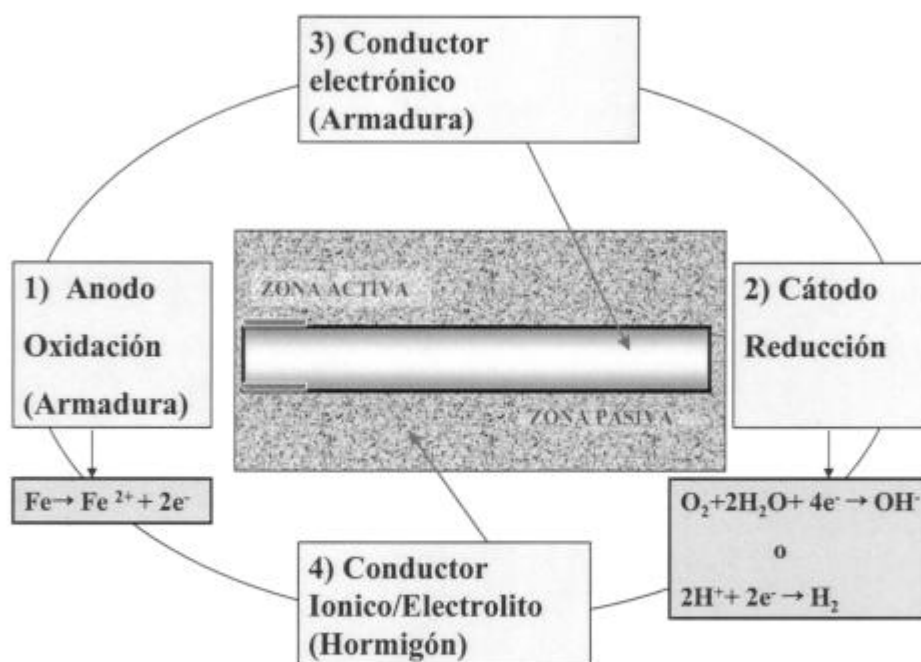


Figura 1.1 Elementos necesarios para que se produzca corrosión en las barras de refuerzo del hormigón armado

Es de remarcar que la corrosión de la armadura es un proceso termodinámicamente posible solamente si se encuentran presentes simultáneamente en el hormigón oxígeno y humedad (Andrade, 1988).

1.4.3. El estado pasivo del acero en el hormigón

El elevado pH que posee la solución encerrada en los poros del hormigón (mayor a 12,5), favorece la formación de una fina capa de óxido compacta y adherente sobre el acero. Como consecuencia de ello el acero adquiere un estado pasivo, o sea que su velocidad de corrosión es despreciable. Este estado pasivo se debe principalmente al alto contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en contacto con la armadura que estabiliza el pH en el ámbito pasivo. Pero si por algún motivo dicho valor de pH descendiera a un valor cercano a 9, por ejemplo por la acción del dióxido de carbono que neutraliza al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la capa de óxido que se encuentra sobre el acero se vuelve inestable y pasamos de un ámbito pasivo a un ámbito de disolución activa del acero.

Los libros de electroquímica dan una gran cantidad de información útil sobre las posibles reacciones que pueden ocurrir durante la corrosión de un metal. Por ejemplo, se sabe que un metal se disolverá dando iones metálicos a un potencial dado (por ejemplo, por encima del correspondiente potencial de equilibrio) y que por debajo de dicho potencial no habrá

disolución, y además, que dicho potencial no será afectado por el pH de la solución. Además, se sabe que si el metal se disuelve para formar óxidos o hidróxidos, la reacción ocurrirá a un potencial que dependerá del pH de la solución.

Los diagramas de Pourbaix de Potencial / pH resumen en un solo gráfico lo que ocurre con un material a un dado valor de potencial y de pH (Pourbaix, 1974). El diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema hierro-agua a 25 °C, presenta tres zonas principales, 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 ulterior oxidación y el material posee la apariencia de mantenerse inalterado. Finalmente, en la zona de inmunidad, el hierro es termodinámicamente estable y el metal no sufre ningún proceso electroquímico (Figura 1.2).

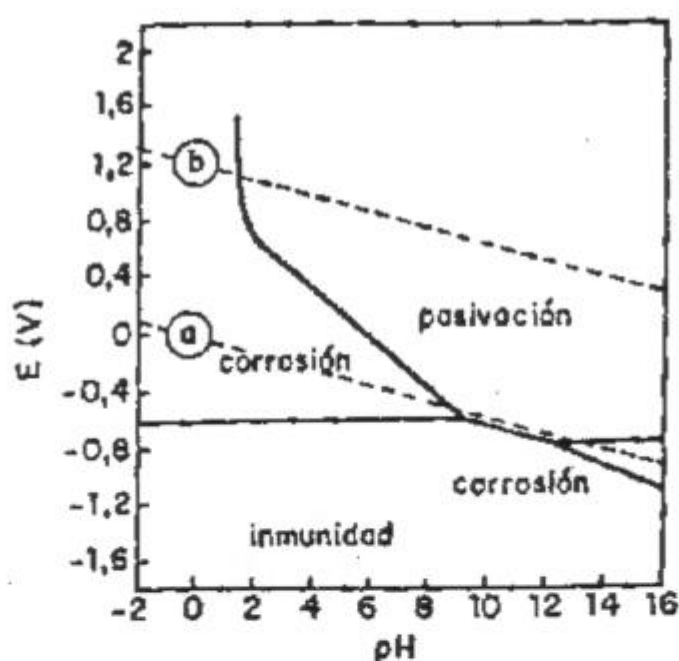


Figura 1.2 Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema hierro / agua a 25°C. Las condiciones existentes en las armaduras empotradas en el hormigón de buenas condiciones son pH entre 12,6 y 14 y potencial de electrodo (E) aproximadamente 0,4 Volts

Con la ayuda del diagrama de Pourbaix, es posible determinar que a los valores de pH presentes en el hormigón (entre 12,6 y 14) y en presencia de una cierta cantidad de oxígeno, el acero de la armadura se encuentra pasivado, es decir, recubierto por la película de óxidos transparente, compacta y continua de aproximadamente 1 a 100 nanómetros, que lo protege de la corrosión por períodos indefinidos, aún en presencia de tenores elevados de humedad en el hormigón; siempre y cuando el hormigón sea de buena calidad, no esté fisurado y no cambien sus propiedades físico químicas por agresiones extremas. Por tal motivo, es necesario que el espesor del recubrimiento de hormigón sobre la armadura sea adecuado para cada ambiente al que esté expuesta la estructura.

1.4.4. Tipos de corrosión de armaduras en hormigón armado

No obstante todo lo expuesto anteriormente, bajo ciertas condiciones, la película protectora se destruye originando determinados procesos corrosivos cuyas características dependen de cual sea el agente causante (Andrade, 1988) figura 1.3.

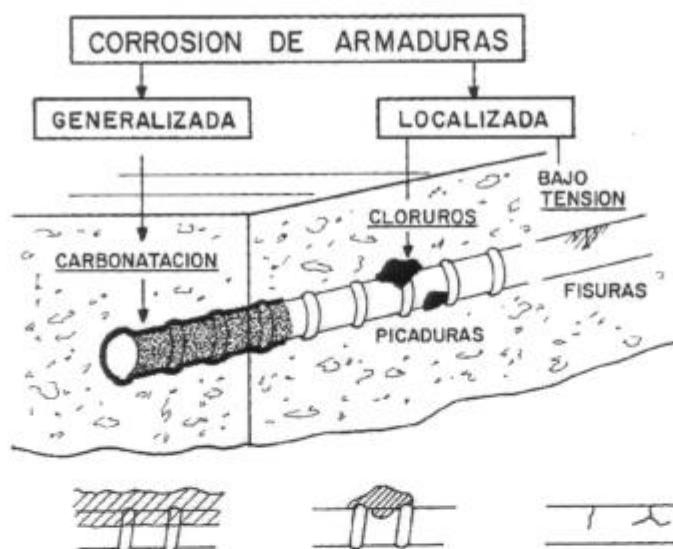


Figura 1.3 Tipos principales de corrosión de armaduras y factores que los provocan

Las principales causas de corrosión son: la disminución de la alcalinidad del medio, que conduce a la corrosión generalizada de la armadura, los iones cloruros provenientes del

medio externo o incorporados durante la etapa de amasado del hormigón, que conducen a la corrosión localizada del acero y la acción de los iones sulfato sobre el cemento.

1.4.5. Mecanismos de transporte en el hormigón armado

En casi todos los procesos químicos y físicos que influyen la durabilidad de estructuras de hormigón armado, hay dos factores principales: el transporte de agua y de especies (agentes agresivos o gases) a través de la red de poros y fisuras. Tanto el transporte de gases como el de agua y agentes agresivos son importantes. La velocidad, extensión y efecto del transporte es en gran parte dependiente de la red de poros y fisuras y del micro clima en la superficie de la estructura. En este contexto, red de poros, significa la cantidad y distribución de los tamaños de dichos poros

La red de poros, la configuración de fisuras y su nivel de humectación, son factores determinantes del transporte de gases y sustancias disueltas. Además el grado de transporte depende considerablemente del mecanismo. Todos los mecanismos de transporte son principalmente función de la configuración de la red de poros y fisuras (CEB, 1992).

1.4.6. Corrosión generalizada del acero en hormigón (carbonatación)

La corrosión generalizada, se produce debido a un descenso en la alcalinidad de la solución encerrada en los poros del hormigón. Este descenso de alcalinidad o descenso de pH, puede ser causado por un proceso de lixiviación del hormigón (percolación y lavado con aguas puras o ligeramente ácidas), o bien, por la reacción de los componentes básicos Ca(OH)_2 , NaOH y KOH, presentes en la fase acuosa del hormigón con componentes ácidos (CO_2 , SO_2 , etc.) presentes en la atmósfera (Andrade, 1988; Morris, 2001). Como consecuencia de esta reacción, los componentes alcalinos en el interior acuoso de los poros del hormigón van siendo neutralizados a medida que van reaccionando con los componentes ácidos presentes en la atmósfera con el seguido descenso del pH, o sea que el medio acuoso se va acidificando paulatinamente hasta valores próximos a 9.

La reacción principal que produce este descenso de pH es entre el Ca(OH)_2 disuelto en la fase acuosa dentro de los poros y el CO_2 proveniente de la atmósfera, según:



La concentración del CO_2 en la atmósfera generalmente esta entre 0,03 y 0,1 mol %. Los valores se acercan al limite máximo en los centros urbanos densamente poblados mientras los menores valores se encuentran en ambientes rurales.

El acceso del CO_2 a través del hormigón se produce mediante un proceso controlado por difusión, primero a través de la fase gaseosa en los poros y luego con la disolución en la fase acuosa. Es por ello que el contenido de humedad en los poros del hormigón es determinante en la velocidad de carbonatación del hormigón y controla todo el proceso. Si los poros se encuentran secos, la reacción (1) no ocurre y la carbonatación tampoco, ya que no hay presencia de humedad. Por lo contrario, si los poros están saturados de humedad, la penetración del CO_2 es muy lenta, ya que su velocidad de disolución en el agua es muy pequeña, lo que hace que el proceso ocurra a una velocidad despreciable. Pero cuando la HR del ambiente esta en el rango de 50 a 70% los poros presentan internamente una película de agua lo cual se favorece la reacción (1) y la carbonatación es posible en condiciones de máxima velocidad. La condición interna del poro se ve en la figura 1.4a y las condiciones óptimas para la carbonatación del hormigón, en base a la HR del ambiente puede verse en la figura 1.4b.

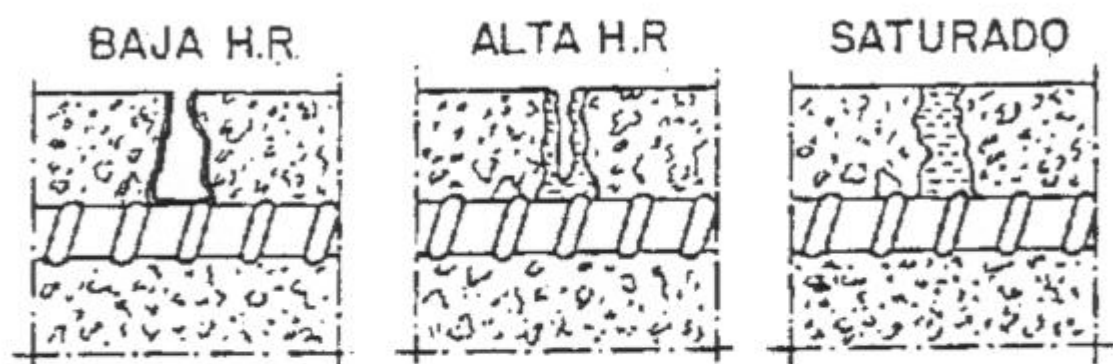


Figura 1.4a Contenido de humedad en los poros del hormigón en función de la humedad. H.R. = Humedad Relativa

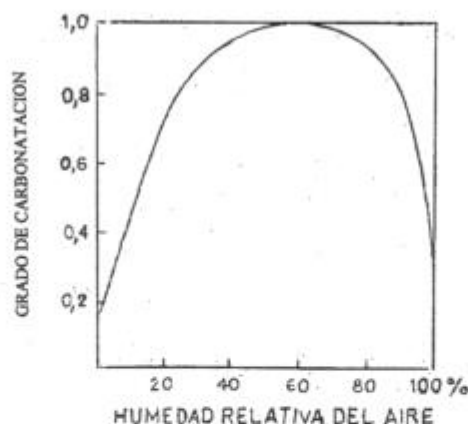


Figura 1.4b Condición de humedad relativa del aire óptima para máxima velocidad de carbonatación

Todo el proceso anteriormente expuesto puede verse esquematizado en la figura 1.5.

1.4.7. Corrosión de la armadura por iones despasivantes

De los iones despasivantes, los cloruros son los que más afectan la pasivación de las barras de refuerzo. Los iones cloruro dan lugar a ataques puntuales (picaduras o “pitting”) que pueden reducir rápidamente a valores críticos la sección resistente de las barras.

Los iones sulfato intervienen en la degradación del hormigón, lo cual provoca que la armadura quede expuesta directamente al medio, provocando así su corrosión

1.4.8. Corrosión localizada del acero en el hormigón (picado o “pitting”)

La presencia en el medio ambiente que rodea a una estructura de hormigón armado de una determinada concentración de iones agresivos (cloruros) que puedan llegar hasta la superficie del acero, pueden provocar la despasivación localizada del acero. Debido a la morfología del ataque este fenómeno se conoce también como “picado” (pitting en inglés).

Una vez en el hormigón los iones cloruro pueden estar de dos maneras diferentes. En estado libre (disueltos en la solución en el interior de los poros) o bien químicamente combinados. Los cloruros libres pueden difundir a través de la red de poros hasta llegar al acero, provocando la despasivación al alcanzar una concentración determinada (concentración crítica). Los cloruros químicamente combinados provienen de aquellos cloruros libres que han

reaccionado con las fases aluminato-ferríticas que componen el cemento para dar cloro aluminato ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) denominado “Sal de Friedel”. Estos cloruros, una vez formada la sal de Friedel, pasan a formar parte de la fase sólida del hormigón, no estando disponibles para despasivar el acero.

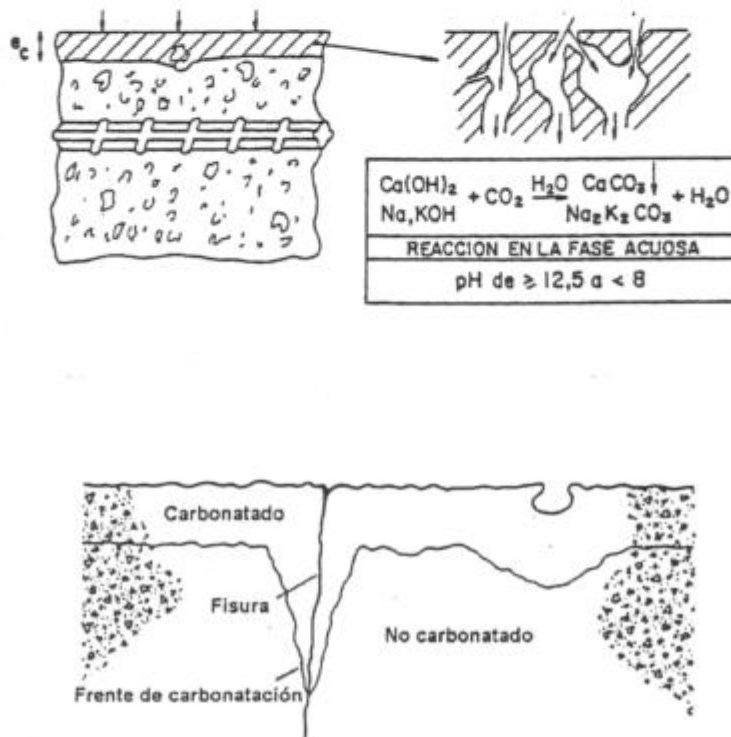


Figura 1.5 Carbonatación del recubrimiento de hormigón y reacciones químicas correspondientes e incremento de la profundidad del frente de carbonatación debido a la presencia de fisuras y defectos

Pero la estabilidad de los cloruros químicamente combinados, depende fundamentalmente del pH de la fase acuosa encerrada en los poros del hormigón y de la propia concentración de cloruros de la solución. Una disminución de pH debida a la carbonatación, provoca la disolución de los cloro aluminatos con la consiguiente formación de cloruros libres que se sumarán a los ya existentes. Con el aumento de la concentración de cloruros libres, se alcanzará más rápido la concentración crítica.

Una vez alcanzada la concentración crítica de cloruros sobre la superficie del acero (C_c), se iniciará el proceso de picado. El valor de C_c depende fundamentalmente del tipo de cemento, la relación agua / cemento, el contenido de humedad del hormigón, etc.

1.5. Degradación del hormigón

El ion sulfato (SO_4^{2-}), puede estar presente en efluentes industriales en forma de solución diluida de ácido sulfúrico, o bien en las aguas del subsuelo, el sulfato aparece proveniente de sales disueltas como anión sulfato.

Los sulfatos, perjudiciales para el hormigón, se encuentran preferentemente en los terrenos arcillosos o en sus napas freáticas. De estas sales, las más perjudiciales para el cemento portland son las cálcicas, magnésicas y sódicas.

El contacto de un cemento con una solución de estas sales, puede incrementar la considerablemente la solubilidad de la pasta de cemento y causar, por un lado la degradación del hormigón por lixiviación. Por el otro lado la presencia de sulfatos en solución en contacto con el cemento, puede provocar una reacción de cambio de base, esto es, la sustitución del catión del sulfato por un ion calcio (Ca^{2+}) proveniente del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la reserva alcalina. El resultado de esta reacción química es la formación de yeso (sulfato de calcio), el cual se deposita en los poros del hormigón y cristaliza con la absorción de dos moléculas de agua. Este proceso de reacción química seguida de una cristalización, va acompañada de un incremento de volumen de los productos, lo que provoca una presión expansiva en los poros del hormigón. Esta presión es mayor en los poros de las capas superficiales, lo que termina con el desmoronamiento del hormigón (Morris, 2001).

1.6. Objetivos de diseño y durabilidad

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. Especialmente en el caso del contenedor de residuos radiactivos de media actividad (CRMA) no deben existir fallas de seguridad debidas a corrosión por lo menos durante 300 años.

Al respecto De Sitter propuso su “Ley de los Cinco”. Esta establece que el deterioro y fin de una estructura insatisfactoria puede dividirse en cuatro fases (CEB, 1992).

- 1) Fase A: Diseño y construcción. El inicio de un futuro mal desempeño de nuestra estructura se establece aquí, puede ser debido a un mal diseño y selección de materiales o mano de obra inapropiada.
- 2) Fase B: Fase de Pre-Corrosión: La corrosión no ha comenzado aún, pero la carbonatación o cloruros están penetrando hacia el acero más rápido de lo aceptable. Se debería tomar una rápida acción para solucionar el problema, por ejemplo aplicar un recubrimiento a nuestra estructura.
- 3) Fase C: Corrosión activa: La corrosión ha comenzado en algunos puntos y ya son visibles descascaramientos y manchas de óxido localizadas. Es necesario mantenimiento y reparación.
- 4) Fase D: Corrosión generalizada: Si no se realiza mantenimiento y reparación la estructura alcanzará un estado tal que son necesarias reparaciones mayores incluyendo posiblemente reemplazo completo de algunas partes.

El cálculo de De Sitter, consiste en que \$1 gastado en un buen diseño y construcción en la fase A, es tan efectivo como \$5 gastados para reparaciones en la fase B, \$25 en la fase C y \$125 en la fase D.

Todo esto podría ser aceptable, y de hecho lo es, para estructuras convencionales. Pero en nuestro caso (el contenedor de residuos radiactivos de media actividad –CRMA-), es imperativo un perfecto diseño y construcción en la fase A, para eliminar todas las demás fases. Es por ello que el presente trabajo será de fundamental importancia para poder predecir y asegurar que nuestra estructura tenga una vida útil de por lo menos 300 años y no presente problemas debido a la corrosión durante ese período.

1.7. Análisis y evaluación del problema de la corrosión de armaduras en hormigón armado

Desde hace más de 30 años, las técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión, han venido siendo utilizadas cada vez en mayor medida (Andrade, 1986). Debido a su carácter no destructivo (exceptuando las curvas de polarización), son ideales para la investigación y mediciones de campo en estructuras reales. Además con el desarrollo de equipos cada vez más sensibles y compactos, debido al avance de la electrónica, junto con el beneficio de poder conectar todo este instrumental a computadoras – o ser ambos parte de una sola unidad- proveen una excelente herramienta de investigación.

Además, debido a que las barras de refuerzo están empotradas en el seno del mortero, todos los métodos electroquímicos dan información que no puede ser constatada por nuestros sentidos, ya que cuando en una estructura real aparecen signos apreciables de corrosión de la armadura es por lo general demasiado tarde y el daño es mayormente irreversible.

1.8. Objetivos del presente trabajo

Dada la importancia del proyecto encarado por CNEA para la Gestión de residuos radiactivos, es estrictamente necesario, poder “prever el futuro” para poder garantizar los 300 años de vida útil de la estructura. Es por ello que se debe tener una idea muy clara de la confiabilidad de los resultados obtenidos por las diversas técnicas electroquímicas actualmente en uso.

En el presente trabajo se hará un seguimiento mediante el uso de técnicas electroquímicas y gravimétricas, de las barras de refuerzo (rebars) fabricadas con dos tipos de acero diferentes (SAE 1040 e AISI 304), empotradas en cemento Portland normal (CPN), frente a la acción de diferentes medios agresivos. Lo que se hará en definitiva es emular en el laboratorio, las condiciones agresivas que promueven la corrosión electroquímica de las barras, acorde a las encontradas en la naturaleza, o sea, el medio ambiente en el cual se encontrará realmente la estructura

En el presente trabajo, contrastaremos los resultados obtenidos mediante técnicas electroquímicas contra los obtenidos mediante técnicas gravimétricas.

Las técnicas gravimétricas evaluarán los resultados de la corrosión mediante la medición de la pérdida de peso de las barras de acero que conforman la armadura, después de sometida la estructura a un medio agresivo por un cierto tiempo, O sea este resultado será “el futuro más desfavorable” de nuestra estructura. Así se contará con valores concretos para comprobar que tan precisamente las técnicas electroquímicas pueden describir el proceso de corrosión.

Si bien innumerables experiencias se han llevado a cabo y se han obtenido numerosos resultados por aplicación de ambas técnicas al sistema hormigón armado frente a diversos medios agresivos -que pueden ser encontrados en la vasta bibliografía especializada- dada la envergadura del proyecto, se hace obligatorio contar con nuestros propios valores.

Es de destacar la introducción de las barras de AISI 304, ya que el inicio del estudio de su comportamiento frente a la corrosión como material de barras de refuerzo en hormigón armado es de reciente data y promete ser una opción interesante para minimizar los efectos de la corrosión en estructuras de relevancia.

CAPITULO 2

TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. Construcción de las probetas de hormigón armado

Las probetas empleadas en el presente trabajo, están constituidas por cubos de hormigón de 10 cm de lado que contienen 4 barras de acero –dos de SAE 1040 y dos de AISI 304- de 10 mm de diámetro posicionadas en sus vértices de manera de obtener un espesor de recubrimiento de 10 mm (Figura 2.1).

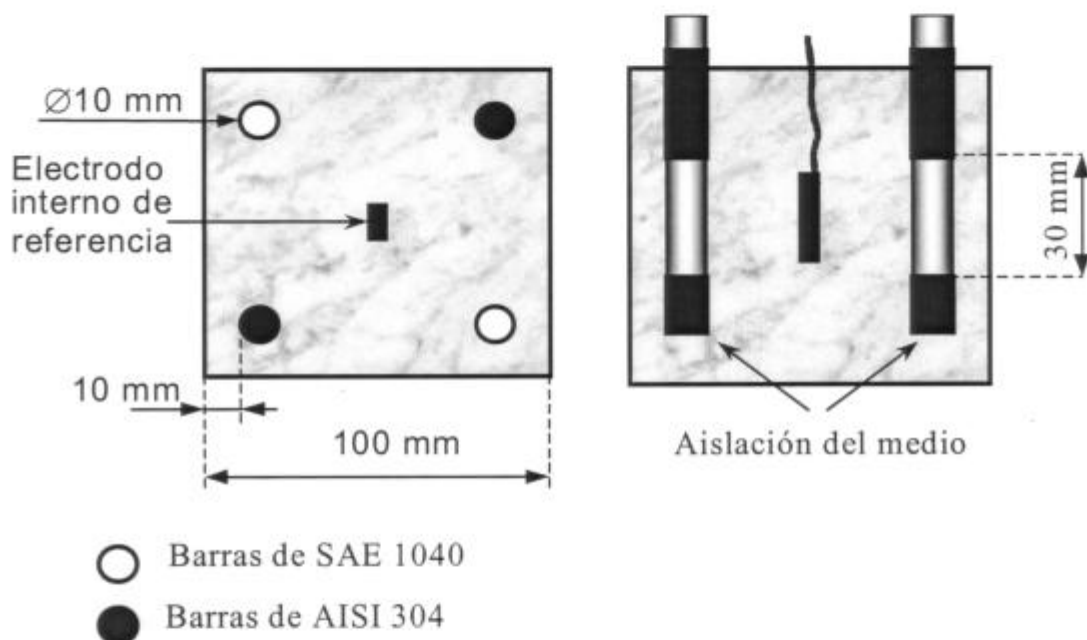


Figura 2.1 Probeta de hormigón con barras de acero para ensayos electroquímicos.

Las probetas contienen un electrodo interno de referencia de grafito colocado en su centro para facilitar la ejecución de ensayos electroquímicos. El área expuesta de las barras en contacto con el cemento es de 10 cm².

Todo el proceso de fabricación de las probetas fue realizado en el INTI (CECON) bajo diseños y especificaciones de CNEA y fue debidamente documentado fotográficamente para su mejor ilustración y será descripto a continuación.

Para confeccionar la armadura de las probetas, se tomaron barras lisas de sección redonda de acero SAE 1040 y AISI 304 de 10 mm de diámetro y se cortaron tramos de 100 mm de longitud.

Luego se procedió a pulir las barras usando un papel abrasivo al agua de grano #280. El proceso fue llevado a cabo en un torno a 1500 r.p.m. fijando las barras en el plato y puliendo en forma manual, para eliminar todo vestigio de posible óxido superficial. Luego de desengrasadas con alcohol isopropílico y acetona se procedió a dejar en cada barra un área expuesta de exactamente 10 cm^2 (ya que se trabajará con mediciones de densidades de corriente eléctrica, es fundamental delimitar perfectamente esta área) cubriendo el resto de la barra con cinta adhesiva del tipo plástico y luego soplando aire caliente para lograr un perfecto sellado. Uno de los extremos de la barra se dejó libre de cinta ya que sobresaldrá del cemento y se montará sobre él, un terminal eléctrico para facilitar la conexión del instrumental de medición (figura 2.2).

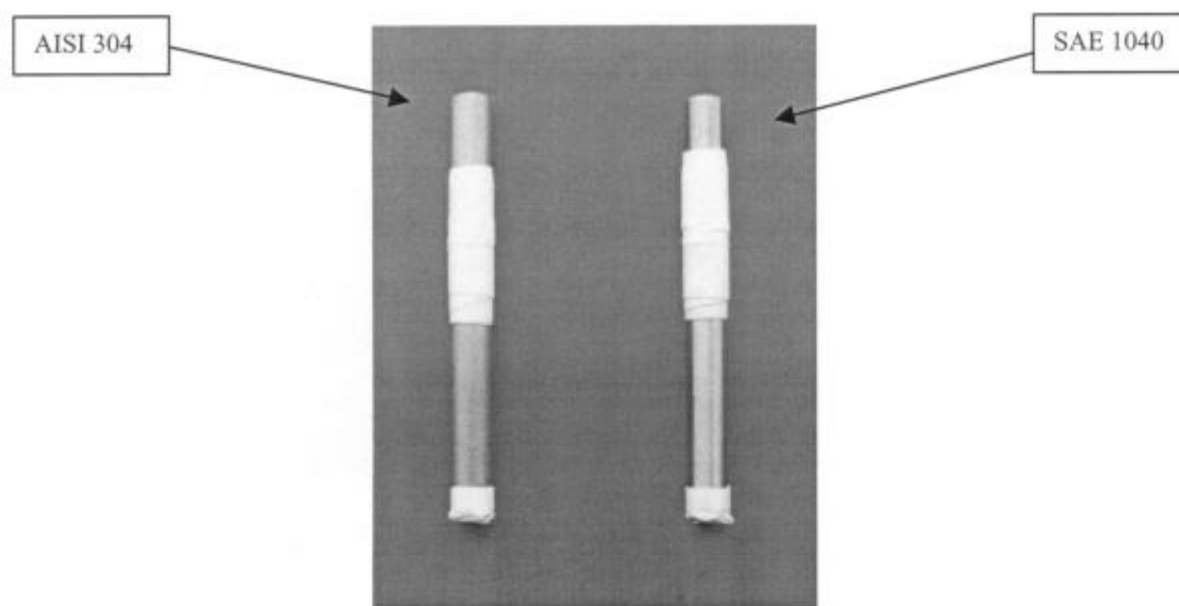


Figura 2.2 Barras de acero SAE 1040 (derecha) y AISI 304 (izquierda) listas para ser empotradas en el cemento

Luego se procedió a construir el electrodo de referencia interno (ERI), que irá empotrado en el centro del cubo, equidistante de las cuatro barras que lo rodearán. Como ya se mencionó el material de dicho electrodo es grafito (figura 2.3).



Figura 2.3 Electrodo de referencia interno de grafito con su correspondiente conexión eléctrica

Luego se construyó un soporte de madera para poder mantener las barras y el electrodo de referencia en la posición correcta durante la colada del cemento en el molde. Es de hacer notar que el área expuesta de todas las barras y el electrodo de referencia quedarán a la misma altura dentro de la probeta (figura 2.4).

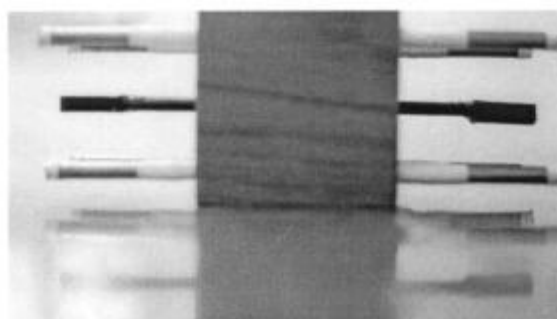


Figura 2.4 Barras de acero y electrodo de referencia interno montados sobre el soporte de madera que los mantendrá en posición durante la colada del cemento.

Una vez montadas las barras y el electrodo de referencia en el soporte se introduce el conjunto en el molde, que previamente se ha cubierto con vaselina como agente desmoldante, para poder colar el cemento sin que se adhiriera a las paredes del molde ni al soporte de madera (figura 2.5).

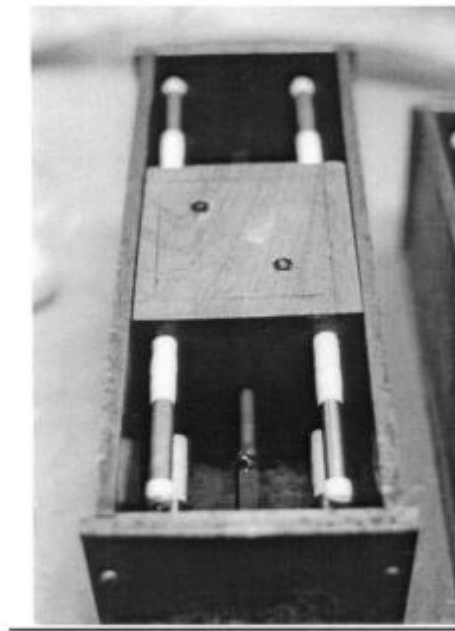


Figura 2.5 Molde listo para la colada del cemento. Cada molde está preparado para colar dos probetas.

Para la elaboración del mortero se utilizó cemento portland normal (CPN), agua desmineralizada, y arena silícea de río (la cual cumple con los requerimientos de la Norma IRAM 1633). Las características de la mezcla utilizada se resumen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características de la mezcla utilizada en la construcción de las probetas.

Descripción	Unidad	Valor
Cemento (CPN40)	[g]	450
Arena normalizada	[g]	1350
Agua desmineralizada	[g]	238,5
Relación agua/cemento	---	0,53
Extendido (IRAM 1651)	[cm]	21,2
Peso unitario (IRAM 1651)	[g/cm ³]	2,014

Una vez preparado el mortero, se procedió al llenado de los moldes. En la figura 2.6 se muestra a la izquierda un molde listo para la colada y a la derecha otro parcialmente lleno con mortero recién preparado.

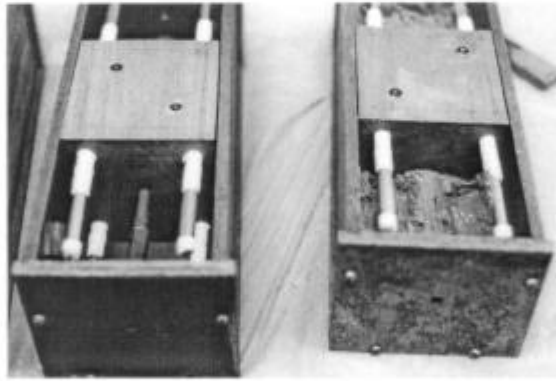


Figura 2.6 Molde en pleno proceso de colado (izquierda) y molde listo para la colada (derecha).

Luego, se llenó completamente el molde con cemento, se quitó el excedente, enrasándolo con una regleta metálica, y se cubrió el molde con un film de polietileno para evitar la pérdida de humedad. Así las probetas quedaron listas para el proceso de curado (figura 2.7).

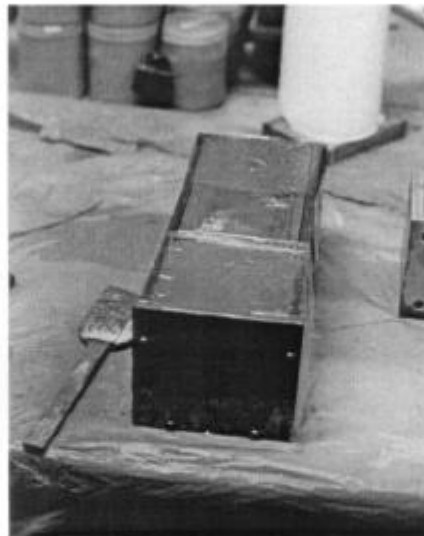


Figura 2.7 Probetas listas para el proceso de curado

Finalmente se desmoldaron las probetas y después del curado por 24 horas en cámara de humedad constante (HR= 90%) fueron identificadas, cada barra rotulada, y se continuó el curado en ambiente de laboratorio por 30 días más. En la figura 2.8 se puede ver una de la probeta terminada.

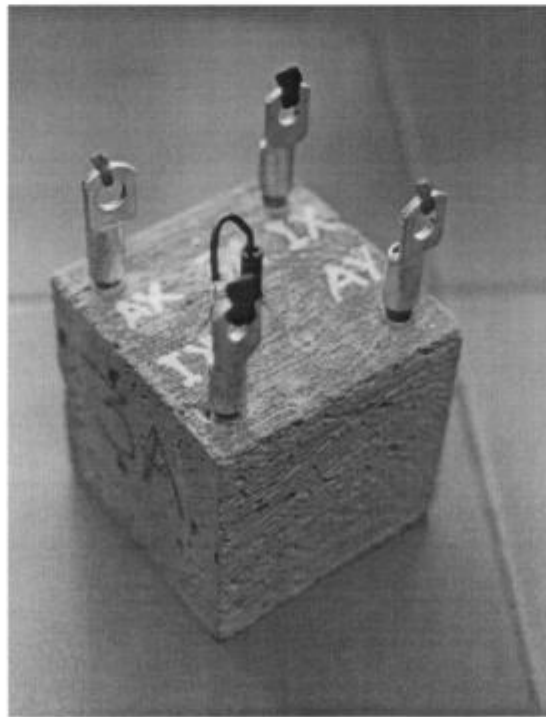


Figura 2.8 Probeta de hormigón armado terminada

Para identificar cada probeta se utilizaron números del 1 al 4, que indicaban la condición de exposición seguidos de las letras A, B y C, debido a que se trabajará con tres probetas en cada una de las cuatro condiciones de exposición. Dos de ellas (A y B) serán en las cuales se realizaran todos los ensayos electroquímicos previstos, ya que se trabajará por duplicado. Las probetas de la serie C, serán destinadas a los ensayos gravimétricos (mediciones de pérdida de peso en las barras).

Para la identificación de las barras se eligió una codificación de dos letras, la letra "A" para las barras de acero SAE 1040 y la letra "I" para las de AISI 304 seguidas por las letras "X" e "Y" para cada una de las dos barras de cada tipo presentes en cada probeta.

Además como referencia visual adicional, los terminales de cada barra llevan un precinto plástico, que es de color negro para las barras de AISI 304 y rojo para las de SAE 1040.

Así para identificar una barra de, por ejemplo, SAE 1040 en la probeta 2 (duplicado) tendremos 2B-AX o 2B-AY dependiendo de cual de las dos barras se trate cada una con su precinto de color rojo. La tabla 2.2 resume las probetas asignadas para cada condición acorde a la codificación adoptada.

Tabla 2.2 Codificación de las probetas acorde a la condición de exposición.

NUMERO DE PROBETA	CONDICION DE EXPOSICION
1A 1B 1C	Parcialmente inmersas en solución de Sulfato de Sodio al 5%
2A 2B 2C	Parcialmente inmersas en solución de Cloruro de Sodio al 3,5%
3A 3B 3C	Ambiente de Laboratorio
4A 4B 4C	Probetas en cámara de CO ₂

Las probetas destinadas a la determinación de pérdida de peso de las armaduras fueron iguales a las anteriores en cuanto a dimensiones y disposición de las barras pero no tienen el electrodo de referencia. Las barras empotradas en estas probetas fueron identificadas mediante un numero grabado con un lápiz eléctrico, luego desengrasadas con alcohol isopropílico y acetona (según indica la norma ASTM G1) y fueron pesadas con una balanza analítica METLER digital y sus pesos fueron debidamente registrados.

Luego se procedió a dejar un área expuesta de 10 cm² y cubrir el resto con cinta adhesiva como ya se explicó. El extremo que sobresale del cemento fue cubierto con sellador siliconado para evitar posible corrosión no deseada. Una probeta terminada puede verse en la figura 2.9.

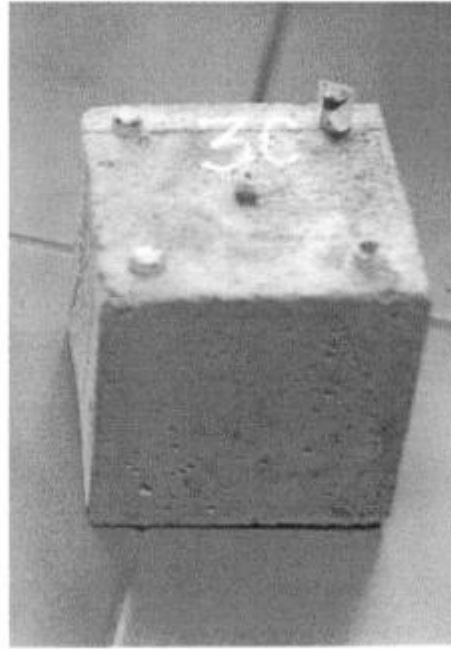


Figura 2.9 Probeta para determinación de pérdida de peso de las barras terminada.

Estas probetas fueron expuestas a las mismas condiciones mencionadas anteriormente y se las destruyó, luego del lapso previsto. Las barras fueron recuperadas, debidamente limpiadas y luego decapadas y pesadas alternadamente hasta lograr constancia de peso según lo establece la norma ASTM G1-90, para determinar la pérdida de peso en las barras (sí la hubiera) por efecto de la corrosión.

Por último y usando el mismo tipo de mortero, se construyeron tres cubos de aproximadamente 4 cm de arista que fueron introducidos en la atmósfera saturada de CO_2 junto con las probetas de la serie 4. Los mencionados cubos se emplearon como testigos para monitorear el paulatino avance del frente de carbonatación, como se explicará más adelante.

2.2. Condiciones de exposición

Una vez que las probetas fueron desmoldadas y cumplieron su período de curado (24 hs en cámara de humedad constante a $\text{HR} = 90\%$ y luego 30 días en atmósfera de laboratorio), las mismas fueron sometidas a las respectivas condiciones de exposición a saber:

2.2.2. Probetas expuestas a atmósfera 100% de dióxido de carbono

En esta condición se estudia la respuesta del sistema a la acción del dióxido de carbono presente en el aire atmosférico (carbonatación del hormigón).

Para la carbonatación acelerada de las probetas se diseñó y construyó una cámara *ad hoc*, consistente en un recipiente de polipropileno de baja densidad (inerte frente al CO_2) con su respectiva tapa, en la cual se colocó un sistema de dos válvulas -de llenado y purga-, la primera para permitir el llenado de la cámara con CO_2 proveniente de un cilindro y la segunda para poder evacuar el aire presente por desplazamiento al iniciar el llenado. Se colocó también un manómetro de baja presión para controlar que siempre exista presión positiva dentro de la cámara. Además, se dispuso en la tapa una ventanilla de acrílico transparente para poder observar el interior de la cámara. Luego se sellaron la ventanilla (con sellador del tipo siliconado) y la tapa con un burlete de goma, además de colocar dos correas externas (zunchos) para asegurar la estanqueidad de la cámara (figura 2.11).



Figura 2.11 Cámara de Carbonatación.

Dentro de la cámara se colocaron las respectivas probetas (de la serie 4), tres cubos testigo contruidos con el mismo cemento de las probetas para monitorear el avance del frente de carbonatación y un vaso de precipitados conteniendo una solución saturada de nitrato de magnesio hexahidratado $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (reactivo de calidad analítica y agua desmineralizada), solución que tiene la capacidad de mantener la humedad dentro del recinto de la cámara en aproximadamente 55-60% (CRC, 1999), que es la condición más favorable para la rápida carbonatación del hormigón (Andrade, 1980). Además, se colocó en el interior de la cámara, un termohigrómetro digital, visible a través de la ventanilla de la tapa, para controlar temperatura y humedad a lo largo del periodo de carbonatación. Este instrumento tiene la capacidad de registrar los valores máximos y mínimos de temperatura y humedad desde su introducción en la cámara. Posteriormente y una vez asegurada la estanqueidad de la cámara, se llenó con CO_2 (pureza 99,995%) a saturación.

Con respecto al tiempo necesario para que el frente de carbonatación llegue hasta la superficie de las barras de acero, se introdujeron en la cámara (como se mencionó anteriormente) tres cubos de cemento (CPN) los cuales fueron extraídos, de a uno por vez a intervalos de 2 semanas.

Una vez extraído el primero, y mediante el uso de una herramienta de acero de sección triangular colocada sobre el cubo (algo similar al procedimiento manual que usan los joyeros para cortar diamantes) fue cortado –golpeando sobre la barra con un martillo– en dos mitades iguales. Una vez hecho esto las dos nuevas superficies formadas fueron rociadas con un indicador acido-base (fenolftaleína en alcohol etílico al 1% m/m). Este indicador posee la cualidad de ser incoloro en medios ácidos ($\text{pH} < 9$) y cambiar su color a fucsia intenso en medios alcalinos ($\text{pH} > 9$). Una vez rociadas las superficies se distinguen dos zonas bien diferentes como puede verse en la figura 2.12. Se ve una zona central de color fucsia, esto indica que en ella la reserva alcalina del cemento esta intacta y aun no ha sido alcanzada por el CO_2 . La zona periférica en cambio, presenta un color transparente, indicando que el CO_2 ha reaccionado con la reserva alcalina del cemento haciendo descender el pH. Midiendo la distancia entre la superficie libre del cubo hasta la frontera entre las zonas coloreadas se puede medir el avance del frente de carbonatación. Cuando esta medida en el cubo testigo era igual al espesor de recubrimiento de las barras en las probetas (10 mm), será indicio de que el frente carbonatado ha llegado hasta la superficie de las barras.

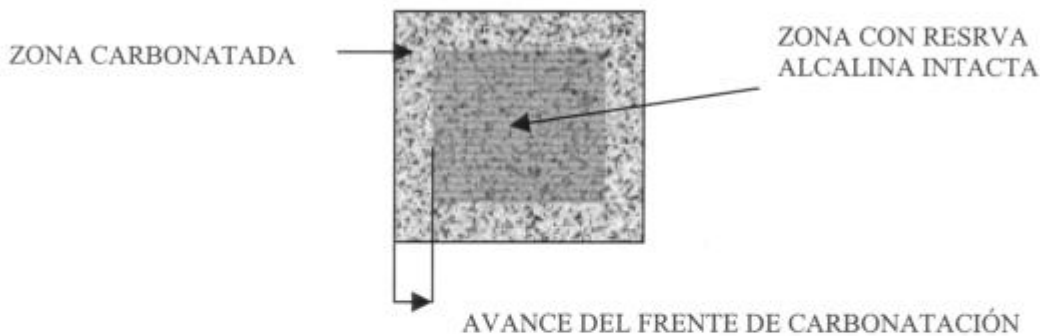


Figura 2.11. Cubo Testigo del avance del frente de carbonatación, que una vez cortado y rociado con fenolftaleína, revela las zonas carbonatada y alcalina.

2.3. Ensayos electroquímicos

Los parámetros electroquímicos medidos en el presente trabajo fueron, la resistencia a la polarización (R_p) de las armaduras de acero, la resistencia eléctrica del hormigón (R_s) y el potencial de corrosión (E_{corr}). Además se realizaron ensayos de impedancia electroquímica (EIS) y el trazado de las correspondientes curvas de polarización (anódica y catódica) para ambos tipos de acero en cada condición de exposición.

Para llevar a cabo estas mediciones (excepto E_{corr} y R_s), se utilizó un equipo de mediciones electroquímicas marca Gamry Instruments modelo DHC1. Este equipo cuenta con una plaqueta (conectada directamente al motherboard de una PC) denominada PC4, que cuenta con un puerto tipo serie que permite conectar mediante un cable especial, el electrodo de trabajo (barra de acero en estudio), el electrodo de referencia interno y el contraelectrodo (se usara la barra “gemela” del electrodo de trabajo en la misma probeta) para realizar las mediciones antes mencionadas. Para aclarar conceptos en la figura 2.13 se muestra un esquema de las conexiones.

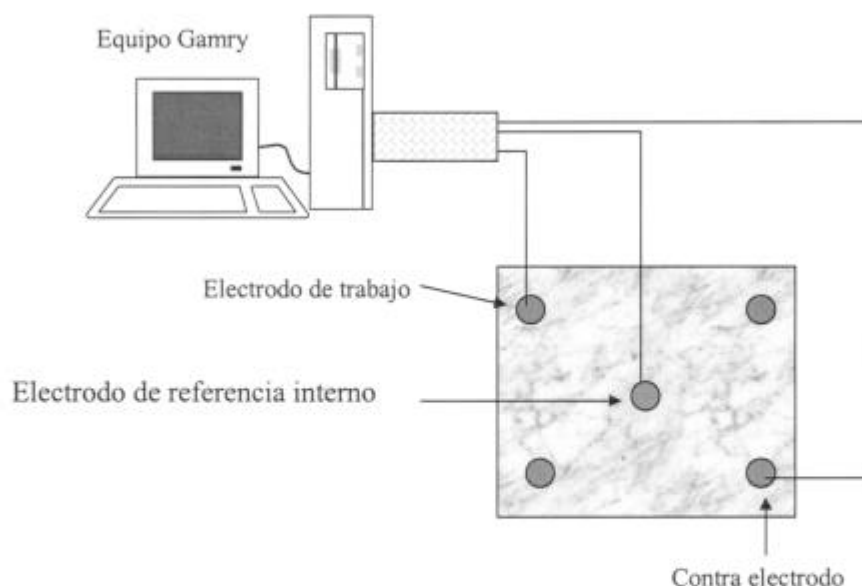


Figura 2.13. Esquema del Equipo Gamry y sus conexiones a la probeta en estudio.

Este equipo es un instrumento de investigación electroquímica de alta calidad y precisión, diseñado especialmente para caber en el gabinete que contiene el CPU de una computadora y es lo suficientemente flexible para poder operar como un potenciostato, galvanostato o como un medidor de resistencia cero. También incluye un generador de ondas sinusoidales que permite su uso para mediciones de impedancia (EIS), desde menos de 1 mHz hasta 100 kHz o más. La computadora, a su vez, permite la adquisición de datos, posterior análisis y obtención de resultados, por medio de un potente paquete de software provisto por el fabricante.

2.3.1 Medición de la resistencia a la polarización (R_p)

Los ensayos de resistencia a la polarización se realizaron periódicamente durante 150 días, mediante la técnica de Resistencia a la polarización lineal (RPL), con el potenciostato Gamry CMS100. El barrido de potencial se realizó en un intervalo de ± 10 mV respecto del potencial de corrosión (potencial de circuito abierto E_{oc}), empleando una velocidad de barrido de 0,1 mV/s.

2.3.2 Medición de la resistencia eléctrica del hormigón (Rs)

Las mediciones de la resistencia eléctrica del hormigón (Rs), se realizaron periódicamente durante 150 días, con un telurímetro marca METREL diseñado especialmente para mediciones de resistencia eléctrica en medios de alta impedancia (como es el caso del hormigón), entre una barra de cada material por probeta (o sea las barras AX e IX en cada probeta) contra el electrodo de referencia, usando como contra electrodo la barra “gemela” del electrodo de trabajo.

Este equipo genera una señal de corriente alterna de una frecuencia de 128 Hz, lo cual evita la polarización en los electrodos y el acople con alguna corriente alterna vagabunda de 50 o 60 Hz que pudiera presentarse en una estructura real.

2.3.3. Determinación de la resistividad eléctrica del hormigón (ρ)

Las determinaciones de la resistividad eléctrica del hormigón (ρ), fueron efectuadas en forma indirecta, multiplicando los valores de la resistencia Rs de cada probeta, por una constante denominada factor geométrico de la celda (Kr) (Morris, 1996). La constante Kr depende esencialmente de la geometría de la probeta, la disposición de los electrodos (barras de acero) y de la condición de exposición. La resistividad eléctrica del hormigón se calcula con la siguiente expresión:

$$\rho (\Omega\text{cm})= K_r(\text{cm}) \times R_s (\Omega) \quad (1)$$

Para calcular la constante (Kr) de la celda se utilizó un dispositivo como el mostrado la figura 2.14. Esta consiste en un recipiente prismático con base de sección cuadrada de 10 cm de lado (la misma sección que tienen las probetas en estudio), que se llena con una solución de conductividad perfectamente conocida hasta una altura de 10 cm (la misma altura que la de las probetas en estudio).

Por otro lado sobre un soporte cuadrado de 10 cm de lado (con una función similar al descrito anteriormente, usado para sostener las barras durante la colada de cemento en los

moldes), se montaron barras de acero inoxidable con una sección expuesta de 10 cm^2 , y respetando la geometría exacta de las probetas motivo del presente trabajo. Otra barra de acero inoxidable se montó en la posición del electrodo de referencia interno. El conjunto así armado se introdujo en el recipiente hasta que la superficie del soporte quedó en contacto con la superficie libre del líquido. Logramos así una probeta similar a las de cemento pero en lugar de éste tenemos un electrolito de conductividad perfectamente conocida. Entonces se conectó el telurímetro y se midió el valor de R_s tal cual se hizo con cualquiera de las otras probetas. Reemplazando el valor obtenido de R_s y la resistividad de nuestra solución en la ecuación (1), se obtiene el valor de la constante de la celda que nuestro caso es igual a 5 cm.



Figura 2.14 Dispositivo para medir la constante de la celda

2.3.4. Medición del potencial de corrosión (E_{corr})

Las mediciones de E_{corr} fueron tomadas periódicamente para cada una de las barras de todas las probetas contra el electrodo de referencia interno de grafito incluido en cada probeta (ERI). Además se tomó el potencial del ERI contra un electrodo de referencia externo standard de Cobre/Sulfato de cobre saturado (Cu/SCS). Todos los valores de potencial de

corrosión de las barras contra el ERI fueron referidos luego al Cu/SCS ($E_{\text{Cu/SCS}}/E_{\text{H}_2} = 0,318$ Volts).

El electrodo de referencia externo (Cu/SCS) utilizado fue diseñado y construido especialmente para mediciones sobre la superficie de las probetas y puede verse en la figura 2.15.

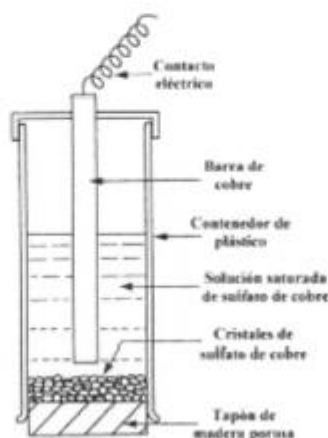


Figura 2.15. Esquema del electrodo Cobre/Sulfato de cobre saturado (Cu/SCS)

2.3.5. Ensayos de impedancia electroquímica (EIS)

Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en todas las barras para cada probeta en cada condición, después de 150 días de exposición. El intervalo de frecuencias empleado fue desde 100 kHz a 1mHz y la amplitud de la señal de 10 mV.

2.3.6. Curvas de polarización

Las curvas de polarización anódicas y catódicas tienen el objetivo de determinar la cinética de las reacciones que ocurren durante el proceso de corrosión del acero en hormigón y medir los valores de las respectivas pendientes de Tafel anódica y catódica (β_a y β_c) que determinarán la velocidad instantánea de corrosión para cada una de las barras en las distintas condiciones.

Se realizaron las respectivas curvas de polarización anódica y catódica para todas las barras. Dado el carácter destructivo de este tipo de ensayo (una vez realizados, las probetas

quedan inutilizadas para cualquier otro ensayo electroquímico posterior), se realizaron al final del cronograma de todas las otras mediciones electroquímicas previstas.

Se llevaron a cabo ensayos potenciodinámicos haciendo un barrido de potencial desde el E_{OC} (potencial de circuito abierto) hasta $E_{OC} = +0,40V$ en las curvas anódicas y hasta $E_{OC} = -0,40V$ en las catódicas. La velocidad de barrido fue de $0,1 \text{ mV/s}$ usando un periodo de muestreo de 10 segundos.

2.4. Fundamentos de las técnicas utilizadas

Antes de describir los fundamentos de cada uno de los métodos utilizados, cabe aclarar que todo ha sido dispuesto de manera de aprovechar al máximo las ventajas de cada una de las técnicas y de reducir al mínimo las limitaciones de cada una de ellas. Esto es, se ha elegido una geometría perfectamente simétrica de las probetas, el espesor del recubrimiento de cemento entre las barras y la superficie libre de las probetas es también simétrico, el área expuesta en las barras a la misma altura con el electrodo de referencia y la distancia entre barras y el electrodo de referencia son todas iguales. Todo ha sido dispuesto de manera de sacar los valores más confiables en cada técnica para proceder luego a compararlos entre sí.

2.4.1. Mediciones de polarización

Debido a la naturaleza electroquímica de la corrosión de las armaduras, es posible obtener información de la velocidad de corrosión por medio de la aplicación externa de un estímulo eléctrico y determinando la respuesta eléctrica del sistema. Un número bien establecido de técnicas de análisis pueden aplicarse si se cumplen ciertas simplificaciones (Sagües, 1993, 1994) :

- 1) El sistema se mantiene a un potencial de electrodo mixto discreto (esto es, no existe separación espacial ni resistencia finita del electrolito entre las regiones anódica y catódica).
- 2) Las reacciones anódica y catódica son controladas por activación simple.

- 3) El potencial de corrosión está desplazado suficientemente de los respectivos potenciales de equilibrio de las especies que se están reduciendo y oxidando en la reacción de corrosión, con el objeto de poder despreciar las reacciones inversas.
- 4) Cualquier desviación del estado estacionario se hace lo suficientemente lenta para que las corrientes de carga y descarga de la capacitancia interfacial puedan ser desestimada.

Entonces la densidad de corriente que debe ser aplicada al acero para apartarlo de su potencial de corrosión E_{corr} una cantidad η esta dado por:

$$I_{ap} = i_{corr} [\exp (2,3 \eta/b_a) - \exp (-2,3 \eta/b_c)] \quad (2)$$

En donde b_a y b_c son las pendientes anódicas y catódicas de Tafel respectivamente. Si el valor absoluto de η es lo suficientemente grande, existe entonces una relación lineal entre η y $\log(I_{ap})$ con una pendiente igual a b_a o b_c dependiendo del signo de η . La extrapolación lineal a $\eta=0$ produce por lo tanto i_{corr} . Esta es la base del método de extrapolación de Tafel (figura 2.15) para la determinación de la velocidad de corrosión, por lo cual i_{ap} se aplica por medio de una fuente externa y los valores de η se miden y registran para el posterior análisis y extrapolación (o viceversa). De aquí se obtendrá el valor de i_{corr} que será corregido para compensar las caídas óhmicas.

Una vez obtenido este valor, será comparado con los obtenidos en los ensayos de medición de R_p y EIS. Como ya se mencionó, debido al carácter destructivo de este último ensayo, ya que durante el mismo se altera el estado superficial de la barra, así como también del medio que la rodea, las curvas de polarización anódica y catódica fueron obtenidas como la última medición realizada, quedando después las probetas inutilizadas para ensayos electroquímicos posteriores.

2.4.2. Resistencia a la polarización (R_p)

Las mediciones con desviaciones en el potencial mucho más pequeñas que las constantes de activación de Tafel tienden a eliminar daños permanentes en el sistema y permiten a su vez un mejor control de los errores debidos a la alta resistencia del electrolito.

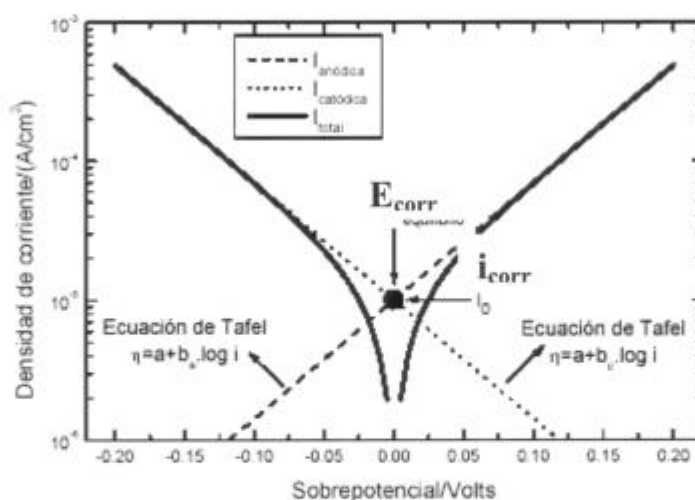


Figura 2.16. Curvas de Polarización (anódica y catódica). Mostrando la extrapolación de las pendientes de Tafel para obtener E_{corr} e i_{corr} .

Estos métodos aprovechan la relación cuasi-lineal entre la corriente aplicada y la desviación del potencial que se encuentra cuando ésta última es pequeña. Por ejemplo, si se satisfacen las condiciones para que la ecuación (2) sea válida, no hay caída óhmica, el electrodo de referencia está próximo a la superficie de la barra y η es muy pequeño la ecuación se reduce a:

$$\eta/i_{ap} = B/i_{corr} \quad (3)$$

con:

$$B = b_a b_c / 2.3 (b_a + b_c) \quad (4)$$

Esta es una forma de la ecuación de Stern-Geary, que muestra que la relación de la desviación del potencial respecto a la densidad de corriente aplicada es inversamente proporcional a la densidad de la corriente de corrosión. La relación η/i_{ap} obtenida en este caso se define como la resistencia de polarización (R_p) del sistema, la cual se define como el valor límite de la relación cuando el potencial se varía a una velocidad infinitamente baja en el pequeño límite de amplitud (Sagües, 1993). Así entonces, finalmente la ecuación de Stern-Geary tomará la forma:

$$i_{corr} = B / R_p \quad (5)$$

El valor de R_p aquí obtenido no es el R_p “puro”, sino que incluirá el valor de la resistencia del electrolito R_s , o sea que el verdadero valor de R_p será corregido restándole el R_s medido acorde a lo explicado en “Medición de R_s ”.

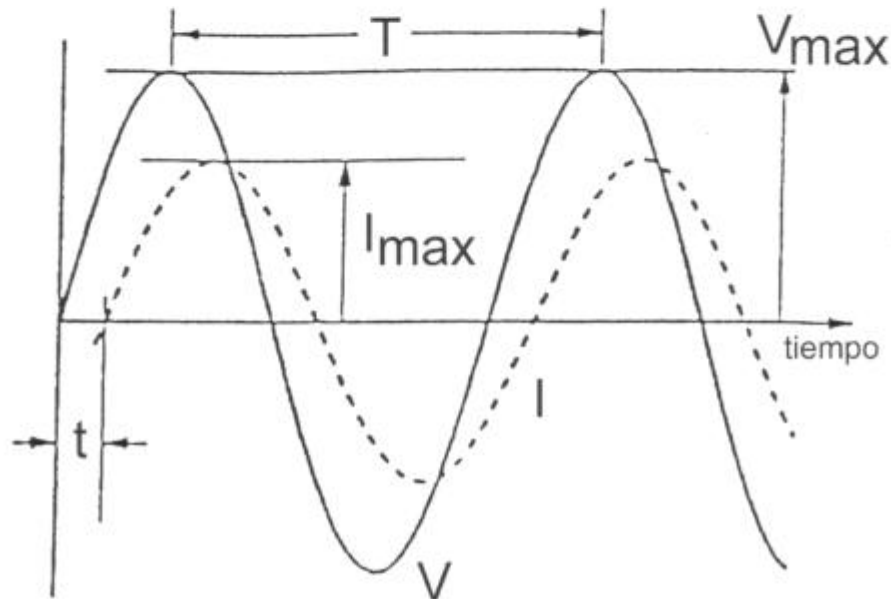
La magnitud B en la ecuación (3) es una simple función de las pendientes de Tafel. La mayoría de los autores coinciden desde hace muchos años en tomar para el sistema acero-hormigón, $B=0,26V$ para acero en estado activo y $B=0,52V$ para estado pasivo, sosteniendo que estos valores son los más fieles a los resultados obtenidos mediante técnicas gravimétricas (Andrade, 1980). En el presente trabajo se realizarán las mediciones para confirmarlo fehacientemente u obtener nuevos valores.

2.4.3. Impedancia electroquímica (EIS)

El método descrito anteriormente para el cálculo de R_p , posee ciertas limitaciones, y para ver como compensar algunas de las fuentes de error, examinaremos el comportamiento del sistema desde el punto de vista de la respuesta dinámica a excitaciones con señales pequeñas. La información de ese comportamiento puede ser obtenida de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que también podrán ser usadas para la determinación de la velocidad de corrosión.

El método de impedancia electroquímica, consiste básicamente en lo siguiente: primero, se hace variar levemente el potencial eléctrico del acero (en nuestro caso 10 mV), en función sinusoidal del tiempo, a una frecuencia determinada y por un intervalo que puede ser de varios ciclos. La variación se realiza por medio de un oscilador eléctrico, conectado a la barra de acero a medir y a un contraelectrodo (barra “gemela” de la barra en estudio) para completar el circuito a través del hormigón. El voltaje y la corriente resultantes se registran en función del tiempo. Segundo, la medición se repite a varias frecuencias diferentes, para nuestro caso de 1 kHz hasta 1 mHz. Finalmente los resultados se analizan numéricamente y son representados gráficamente para su interpretación. El análisis se realiza en base a las definiciones indicadas en la figura 2.17. Si la amplitud de las variaciones es pequeña y los impulsos transientes ya se han amortiguado, el voltaje V y la corriente I son ambos sinusoidales. Sin embargo, en general la corriente estará atrasada o adelantada con respecto al voltaje.

La impedancia, se define como el número complejo Z con componentes real e imaginaria de valores $\text{Re}(Z)$ e $\text{Im}(Z)$ respectivamente. Estas componentes son definidas en función del módulo de Z ($|Z|$) y el ángulo θ . Las magnitudes de $|Z|$ y θ se obtienen de las mediciones simultáneas de V e I y su relativo atraso o adelanto, mediante las fórmulas indicadas en la figura 2.17.



$$\begin{aligned}
 I(t) &= I_{\max} \sin(\omega t + \theta) & V(t) &= V_{\max} \sin(\omega t) & |Z| &= V_{\max} / I_{\max} \\
 \theta &= 2\pi \cdot (t / T) \text{ [rad]} & \text{Re}(Z) &= |Z| \cdot \cos \theta & \text{Im}(Z) &= |Z| \cdot \sin \theta
 \end{aligned}$$

Figura 2.17 Voltaje y corriente en función del tiempo. Las dos ondas de periodo T y amplitud $V_{\max}$ e $I_{\max}$ están separadas por un intervalo de tiempo " t ".

La impedancia, se puede mostrar gráficamente como un vector en el plano complejo (figura 2.18). Más sencillamente, la impedancia a una frecuencia dada se simboliza mediante un punto ubicado en la extremidad del vector Z .

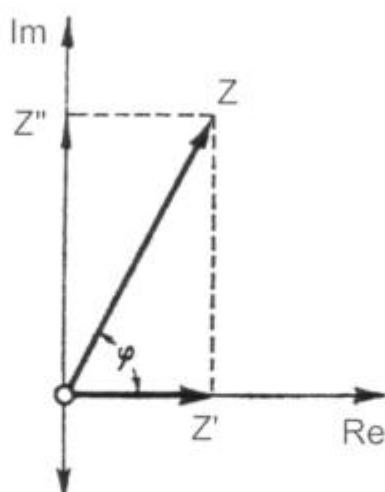


Figura 2.18. Representación de la impedancia como un vector. Los símbolos Z' y Z'' se usan comúnmente para designar las componentes real e imaginaria respectivamente

Por lo tanto, mediciones a varias frecuencias pueden ser representadas por un conjunto de puntos en el plano complejo. Esta representación se conoce con el nombre de diagrama de Nyquist al cual nos referiremos más adelante. Todo el proceso anteriormente expuesto se realiza mediante el potenciostato Gamry y el software asociado.

El análisis del comportamiento eléctrico del sistema, puede hacerse por analogía con un circuito eléctrico equivalente con resistencias y capacitores que emulan el proceso electroquímico. Las pautas a tener en cuenta al emplear un circuito equivalente (Sagües, 1991, 1993) son:

- Cada componente del circuito equivalente propuesto debe corresponderse a un determinado proceso físico o electroquímico observado en el sistema acero-hormigón.
- El modelo deberá estar compuesto por el menor número posible de componentes de modo de lograr un adecuado ajuste de los resultados experimentales.
- Los valores asignados a los parámetros eléctricos del modelo deberán mantener una coherencia con las magnitudes de los parámetros físicos y electroquímicos asociados al sistema a modelar.

El modelo más simple y más frecuentemente utilizado es el circuito propuesto por Randles que se muestra en la figura 2.19 (Sagües 1994)

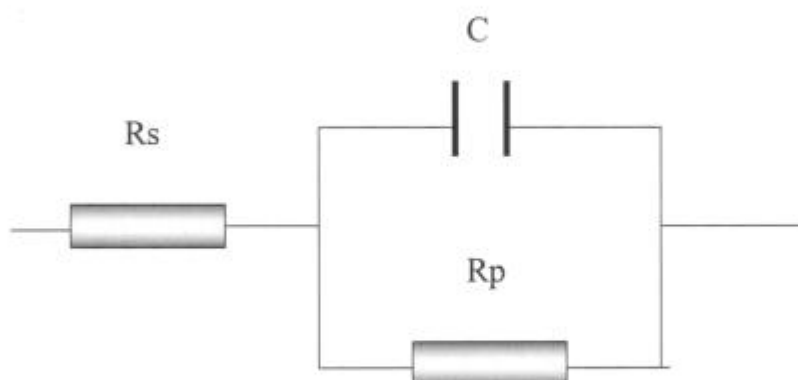


Figura 2.19. Circuito equivalente de Randles

Para nuestro caso en particular, podemos pensar nuestro sistema acero-hormigón en términos eléctricos usando el circuito equivalente de Randles mediante la analogía mostrada en la figura 2.20.

Debido a que el fenómeno de acumulación de cargas en la interfase metal-medio de muchos sistemas difiere del observado en un capacitor de placas planas y paralelas, se emplea con frecuencia un componente denominado elemento de fase constante (EFC) que permite modelar los sistemas que presentan comportamientos propios de capacitores no ideales. En el caso particular del acero en hormigón (Sagües, 1995 y 1997) se emplea normalmente el circuito equivalente de Randles ya visto, pero con la salvedad de que el componente capacitivo C es reemplazado por un elemento de fase constante cuya impedancia está definida como:

$$Z(\text{EFC}) = Y_0 (i \omega)^{-n} \quad (6)$$

en donde ω es la frecuencia angular, n es un número tal que $0 < n < 1$, e Y_0 es una constante igual a $1/C$.

La impedancia, es una magnitud compleja que puede ser descompuesta en un término resistivo (i en fase con E) y un término capacitivo (i adelanta en 90° a E). En otras palabras, la impedancia puede ser representada como la suma de una parte real y una parte imaginaria.

La impedancia del circuito de Randles tiene la siguiente forma:

$$Z = R_s + [R_p / (1 + j\omega C R_p)] \quad (7)$$

donde, R_s es la resistencia del electrolito (el líquido que está dentro de los poros del cemento), C es la capacitancia de la interfase entre el electrodo (la barra en la cual está ocurriendo el proceso de corrosión) y el medio que lo rodea, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$), j es la unidad imaginaria [$\sqrt{-1}$] y R_p es la resistencia a la transferencia de carga, que consideraremos igual a la resistencia de polarización de la técnica de RPL descrita previamente, debido a que la amplitud ΔE es lo suficientemente pequeña para mantener la linealidad en la ecuación propuesta por Stern-Geary.

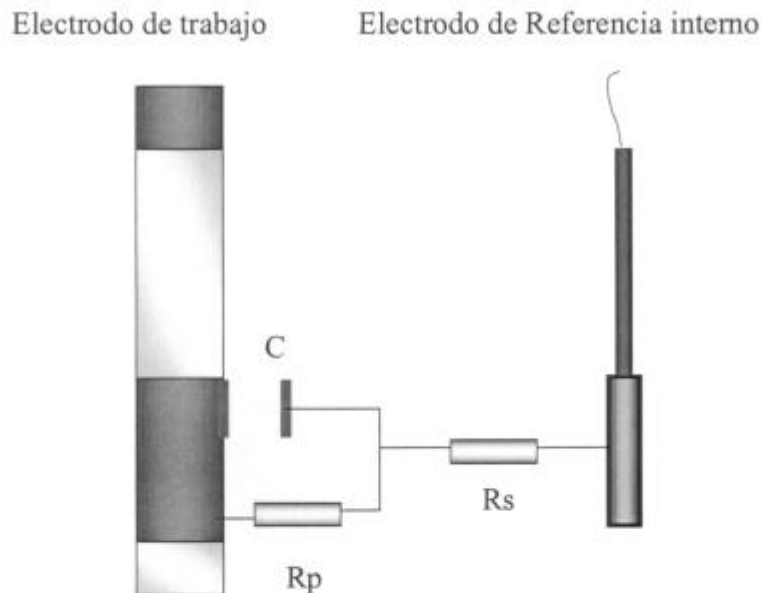


Figura 2.20. Analogía del comportamiento eléctrico del sistema acero - hormigón

Exceptuando el caso de un comportamiento puramente resistivo, Z depende de la frecuencia y suponiendo que la interfase metal/medio sigue el modelo del circuito

equivalente, el extremo del vector impedancia, cuando se realiza un barrido de frecuencias desde 0 a ∞ describe un semicírculo en el plano complejo. Esta manera de graficar, como ya se mencionó, es conocida como diagrama de Nyquist. En el campo de la electroquímica, los valores angulares negativos se representan normalmente como ordenadas positivas. A partir de las dimensiones de este semicírculo es posible calcular los valores de R_p , R_s y C . Esta representación se ilustra en la figura 2.21.

El valor de la resistencia del electrolito (R_s) se obtiene en el rango de altas frecuencias, ya que un estímulo eléctrico de esas características es semejante a aplicar una corriente alterna en el circuito equivalente. En este caso el capacitor se comporta como una resistencia de valor despreciable en serie con R_p . Puede entonces considerarse una única resistencia R_s (Carranza, 1994).

Queda analizar el caso de un estímulo de baja frecuencia que es el relacionado con el proceso de corrosión. Este caso es semejante a aplicar en el circuito equivalente una corriente continua, por lo tanto el circuito quedará reducido a dos resistencias conectadas en serie, R_p y R_s (ya que el capacitor al completar su carga, se comporta como un aislador frente a la corriente continua), y la suma de ambas será el módulo de resistencia obtenido en la medición.

Resumiendo lo hasta aquí expuesto, en nuestro caso, para un barrido de frecuencias desde 100 KHz hasta 1 mHz obtendremos, para la mas alta de ellas el valor de R_s donde el semicírculo del diagrama de Nyquist corte al eje real y R_p será el “diámetro” del semicírculo. Nuestro equipo de medición cuenta con la capacidad, a través del software incluido variando los parámetros del circuito equivalente elegido de realizar sobre los valores obtenidos experimentalmente - puntos sobre el plano complejo que representan el valor de la impedancia electroquímica a una determinada frecuencia-, el trazado del semicírculo que mejor se ajuste a dichos valores representándolo según el diagrama de Nyquist. El cálculo de los valores de R_p y R_s se muestra en la figura 2.21.

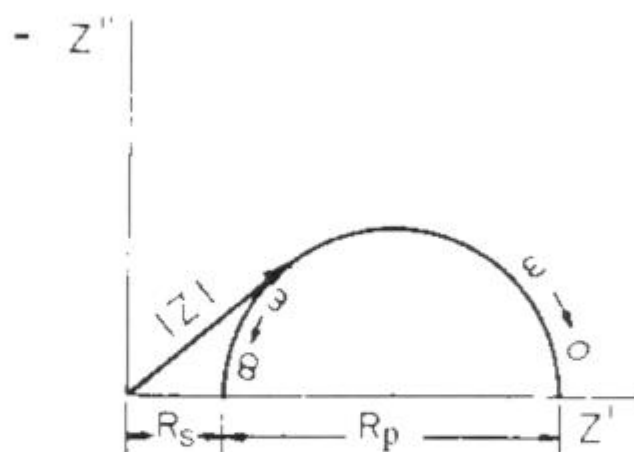


Figura 2.21 Diagrama de Nyquist indicando como se miden los valores de R_p y R_s

Otra manera de representar la impedancia es el llamado Diagrama de Bode (Figura 2.22). En el eje X se representa el $\log \omega$ en la ordenada izquierda el $\log |Z|$. A frecuencias altas se distingue R_s y a frecuencias bajas se distingue R_p por la invariabilidad del módulo de Z con la frecuencia (Carranza, 1994; Sagües, 1993).

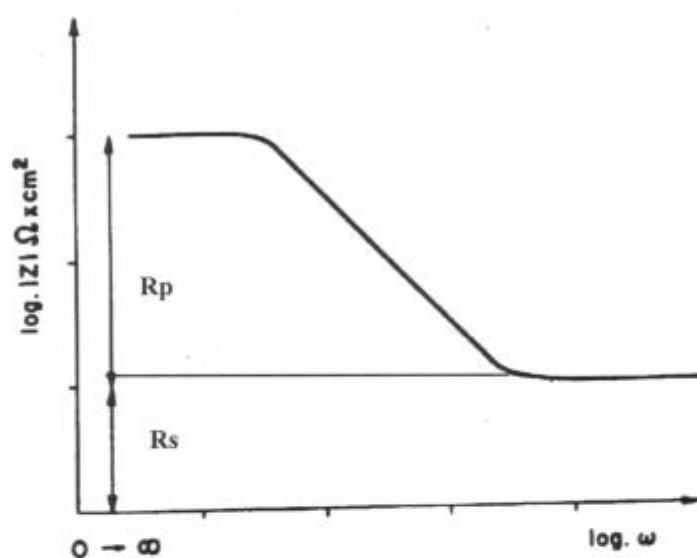


Figura 2.22 Diagrama de Bode

El software incluido, permite trabajar simultáneamente con ambos diagramas. Así el ajuste del modelo a los valores experimentales se controla mediante los dos tipos de representación, ya que ello permite comprobar si hay un buen ajuste especialmente a bajas frecuencias.

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En esta parte del presente trabajo se muestran los resultados obtenidos mediante las técnicas del trazado de curvas de polarización (CP), trazado de diagramas de impedancia (EIS), aplicación de la técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL) y medición de resistencia eléctrica del hormigón, ya descritas en los capítulos anteriores, para la determinación de la velocidad de corrosión de barras de acero empotradas en las probetas sometidas a diversas condiciones de exposición. Como ya se describió en el Capítulo 2, se resumen las condiciones de exposición a las que fueron sometidas las probetas:

- (a) Ambiente de laboratorio.
- (b) Parcialmente sumergidas en solución de NaCl 3,5% m/m.
- (c) Parcialmente sumergidas en solución de NaSO₄ 5% m/m.
- (d) cámara de CO₂ con 60% de humedad relativa y temperatura de 20°C.

3.1. Barras de acero SAE 1040

En la figura 3.1 se muestra la evolución con el tiempo del potencial de corrosión (E_{corr}) de las barras de acero sometidas a distintas condiciones de exposición durante 150 días.

Para el caso de exposición al ambiente de laboratorio, el E_{corr} parte de aproximadamente $-0,2 V_{\text{Cu/SCS}}$ y aumenta lentamente con el tiempo hasta alcanzar un valor de $0,050 V_{\text{Cu/SCS}}$. Estos valores son típicos de un material que se encuentra al estado pasivo (ASTM C 876). Para el caso de las probetas parcialmente sumergidas en solución de NaCl 3,5%, el E_{corr} parte de $0,250 V_{\text{Cu/SCS}}$ y a partir de 32 días, el potencial decrece abruptamente (indicación de que los iones cloruro alcanzaron las barras de acero), y luego de 150 días, su valor es de aproximadamente $-0,600 V_{\text{Cu/SCS}}$, siendo esto señal que las barras están sufriendo un proceso corrosivo. Por otra parte, el comportamiento de las probetas parcialmente sumergidas en solución de Na₂SO₄ 5% muestra que el E_{corr} parte de un valor cercano al obtenido en ambiente de laboratorio ($-0,200 V_{\text{Cu/SCS}}$) y que luego decrece lentamente con el tiempo hasta estabilizarse en un valor cercano a $-0,320 V_{\text{Cu/SCS}}$, que es el límite superior de la

zona correspondiente a una disolución activa. Finalmente, los E_{corr} medidos sobre las probetas sometidas a la cámara de carbonatación, muestran que a partir de 90 días (tiempo que tarda el frente de carbonatación en llegar a las barras de acero) éste decrece lentamente desde $-0,200 \text{ V}_{\text{Cu/SCS}}$ hasta $-0,250 \text{ V}_{\text{Cu/SCS}}$, siendo estos valores los correspondientes a potenciales en los cuales no es factible asegurar si el material se encuentra al estado activo o pasivo.

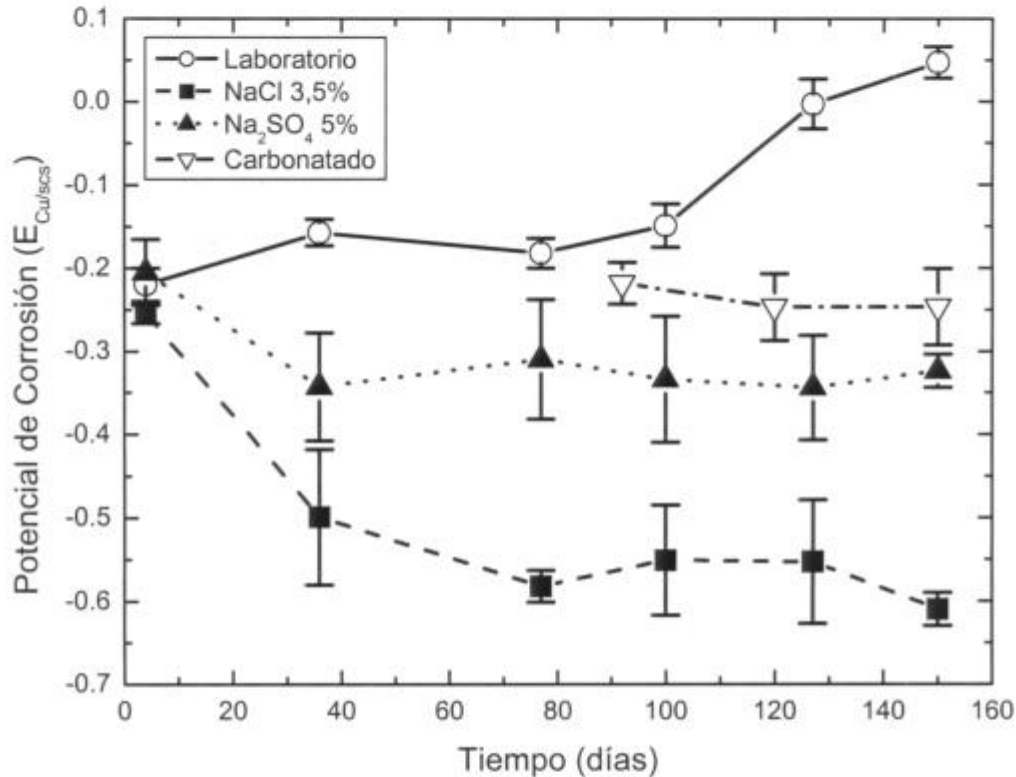


Figura 3.1. Evolución del Potencial de Corrosión (E_{corr}) durante 150 días de exposición a las distintas condiciones de ensayo para acero SAE 1040.

Simultáneamente con los valores de los E_{corr} , se midió la resistencia de polarización lineal de las barras de acero (R_p), y los resultados (expresados como $1/R_p$, cuyo valor es proporcional a la densidad de corriente de corrosión) se muestran en la Fig. 3.2.

Para el caso de las probetas expuestas al ambiente de laboratorio, $1/R_p$ permanece *cuasi* constante a lo largo de los 150 días de ensayo, con valores cercanos a $10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Para las probetas parcialmente sumergidas en solución de NaCl 3,5%, $1/R_p$ parte de un valor cercano al obtenido en el ambiente de laboratorio y a partir de 32 días sufre un incremento abrupto (consistente con la disminución observada en el E_{corr}) que llega hasta

aproximadamente $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ y que vuelve a sufrir un aumento posterior a los 150 días. Las probetas parcialmente sumergidas en la solución de Na_2SO_4 5%, presentan un valor de $1/R_p$ similares a los obtenidos en el ambiente de laboratorio, y luego se incrementan lentamente con el tiempo con algunas oscilaciones, pero con valores cercanos a $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Por último, las probetas sometidas a carbonatación acelerada, presentan a partir de los 92 días, valores de $1/R_p$ del orden de $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, similares a los obtenidos en probetas parcialmente sumergidas en solución de NaCl 3,5%.

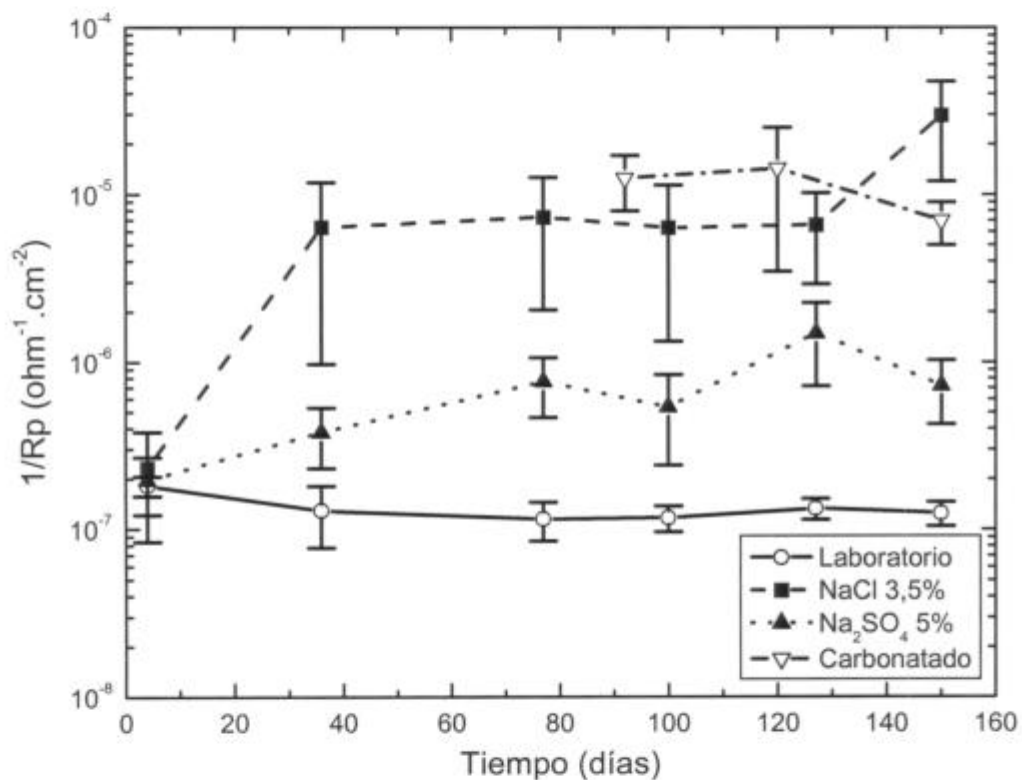


Figura 3.2. Evolución de $1/R_p$ durante los 150 días de exposición para acero SAE 1040

La evolución de la resistividad del hormigón (ρ) en función del tiempo muestra que para el caso de las probetas expuestas al ambiente de laboratorio, ésta aumenta lentamente con el tiempo, mientras que para las demás condiciones de exposición, o permanecen constantes o van disminuyendo como puede observarse en la figura 3.3

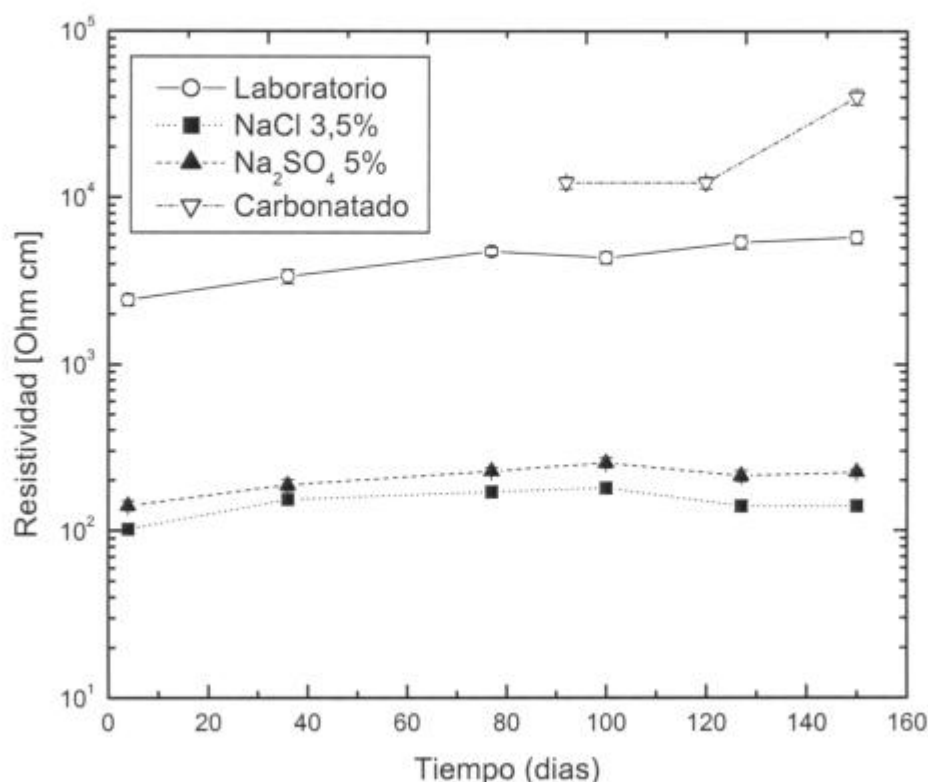


Figura 3.3 Evolución de la Resistividad del hormigón durante 150 días para acero SAE 1040

La figura 3.4 muestra las curvas de polarización de las barras de acero embebidas en hormigones expuestos a las diferentes condiciones, luego de 150 días de exposición y las correspondientes densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) obtenidas a partir de la extrapolación de las pendientes de Tafel.

Los valores de las pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c) para cada condición de exposición, los valores de la constante B calculados con la ecuación (4) (B_{CP}), los valores de la constante B extraídos de la literatura ($B_{\text{LITERATURA}}$) y los valores de las correspondientes densidades de corriente instantánea de corrosión obtenidos a partir de las curvas de polarización (i_{corr}) se muestran en la Tabla 3.1.

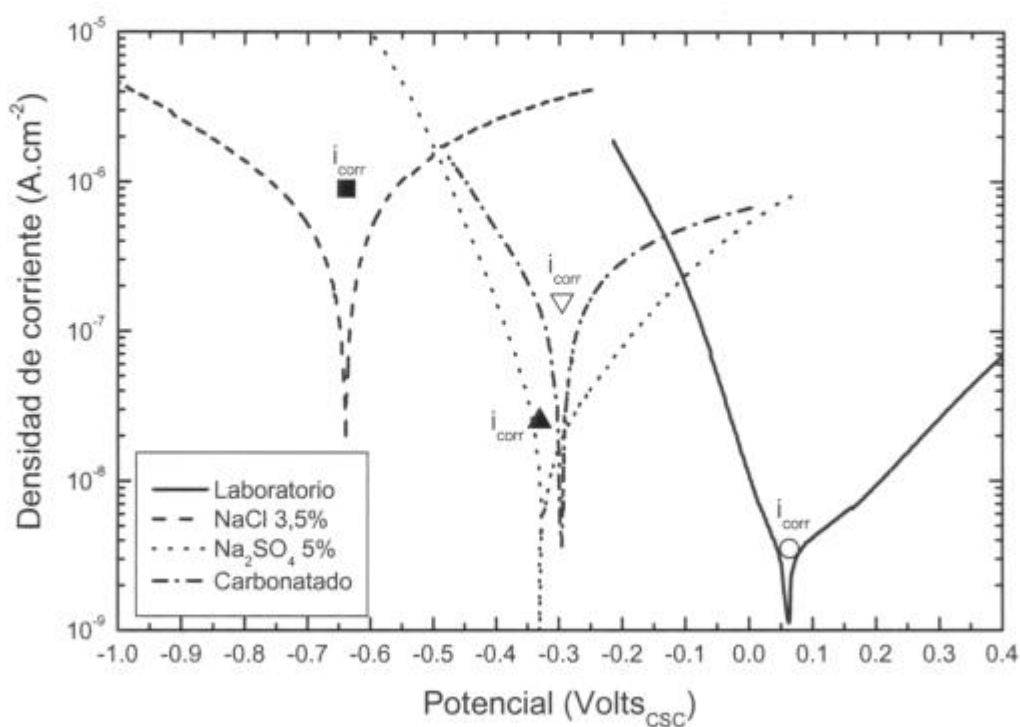


Figura 3.4. Curvas de polarización anódicas y catódicas para las barras de acero SAE 1040 empotradas en hormigones expuestos a las cuatro condiciones de ensayo.

Tabla 3.1 Valores medidos mediante el trazado de curvas de polarización (CP)

CONDICIÓN	β_a [Volt]	β_c [Volt]	B_{CP} [Volt]	$B_{LITERATURA}$ [Volt]	I_{corr} [A cm ⁻²]
Laboratorio	0,260	0,100	0,031	0,052	3.60 E-9
NaCl 3,5%	0,710	0,350	0,100	0,026	9.40 E-7
Na ₂ SO ₄ 5%	0,210	0,100	0,027	0,026	2.43 E-8
Carbonatadas	0,740	0,320	0,097	0,026	1.65 E-7

Sobre otra serie de barras de acero, a los 150 días de exposición también se efectuó la determinación de la resistencia de polarización, pero empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los valores promedio de $1/R_p$ medidos por esta técnica son aproximadamente un orden de magnitud menores a los mostrados en la fig. 3.2 correspondientes a 150 días de exposición y se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Valores de $1/R_p$ obtenidos por la técnica de EIS
para barras de acero SAE 1040

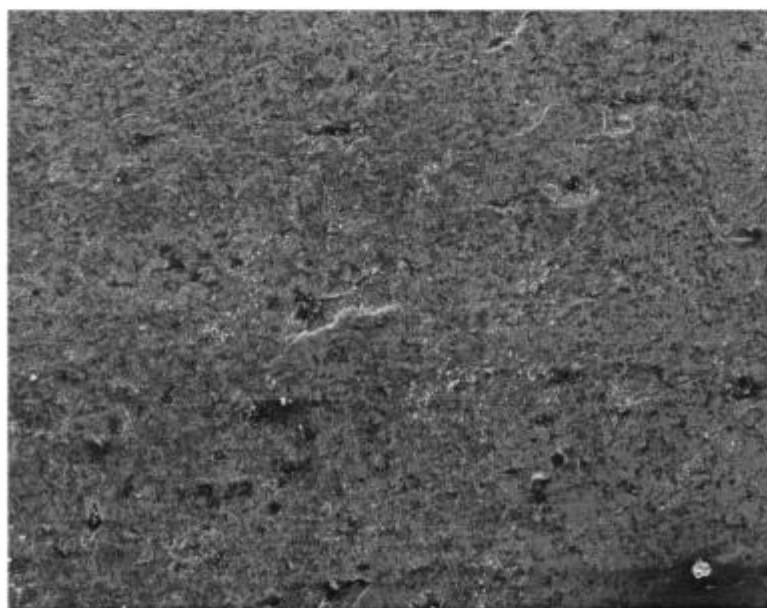
CONDICION	$1/R_p$ [$\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-2}$]
Laboratorio	3,53 E-8
NaCl 3,5%	1,56 E-5
Na ₂ SO ₄ 5%	5,97 E-7
Carbonatadas	1,75 E-6

Finalmente, luego de 150 días de exposición, se desmontaron las barras de acero de las probetas preparadas para tal fin (Serie “C”), recibiendo un tratamiento de decapado y limpieza –de acuerdo a lo que establece la norma ASTM G1-90-, se determinó su pérdida de peso, y se transformó este valor en su correspondiente densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) utilizando la Ley de Faraday (Galvele, 1995) (ver Tabla 3.3).

Tabla 3.3 Valores de i_{corr} calculados a partir de la pérdida de peso
de las barras de acero SAE 1040

CONDICION	i_{corr} [A cm^{-2}]
Laboratorio	6,2 E-8
NaCl 3,5%	6,1 E-7
Na ₂ SO ₄ 5%	8,3 E-7
Carbonatadas	3,6 E-7

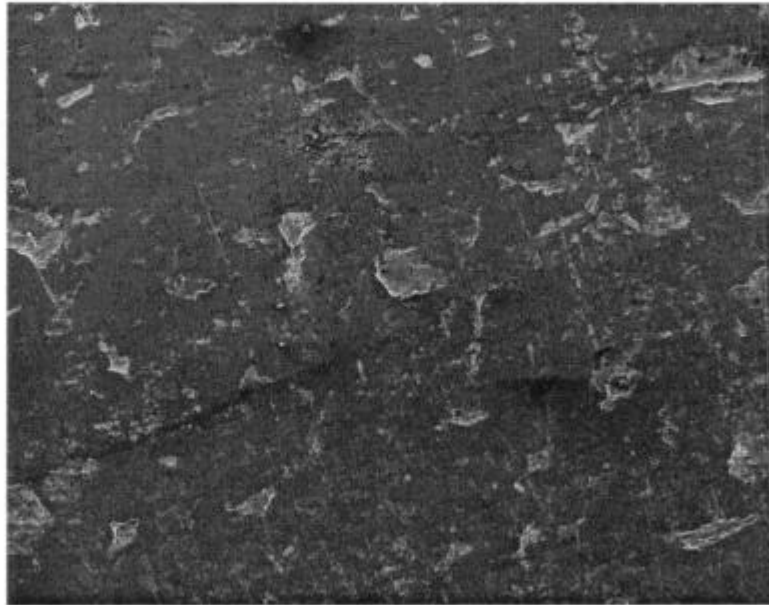
La observación al microscopio electrónico de barrido (SEM) de las barras provenientes de las probetas expuestas a las diferentes condiciones de ensayo mostró que las expuestas al ambiente de laboratorio (fig 3.5) se encuentran libres de ataque.



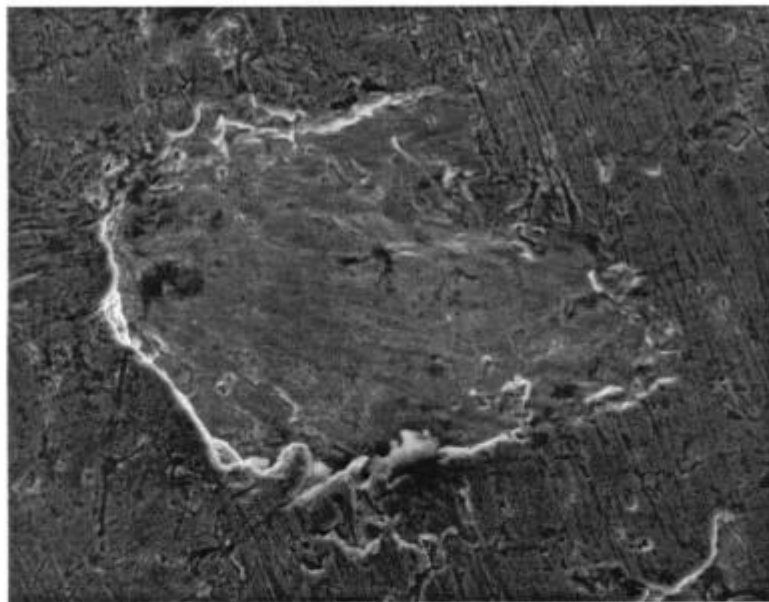
100X

Figura 3.5 Barra de acero SAE 1040 de probeta expuesta en ambiente de laboratorio

Las barras pertenecientes a las probetas parcialmente sumergidas en soluciones de Na_2SO_4 5% m/m (Fig. 3.6) y de NaCl 3,5% m/m (Fig.3.7) presentan picaduras extendidas sobre toda la superficie; mientras que las expuestas a la cámara de carbonatación (Fig. 3.8) muestran un fuerte ataque corrosivo.

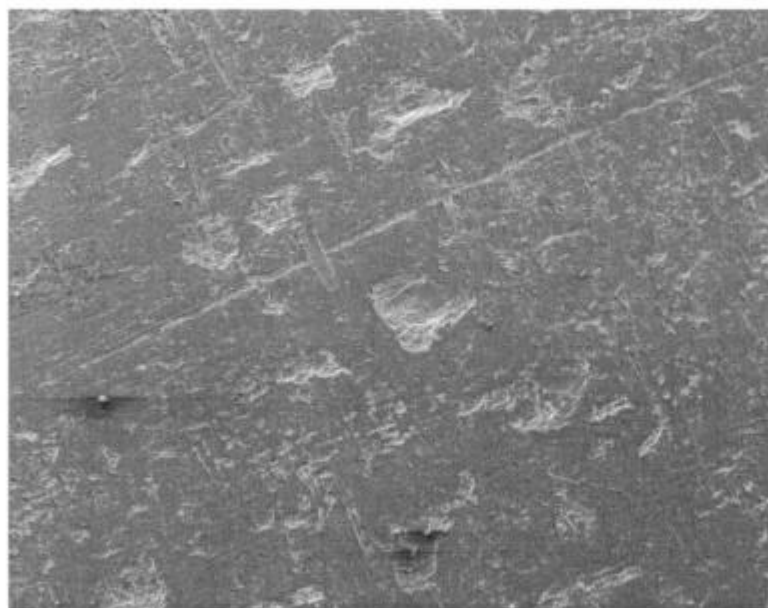


100X

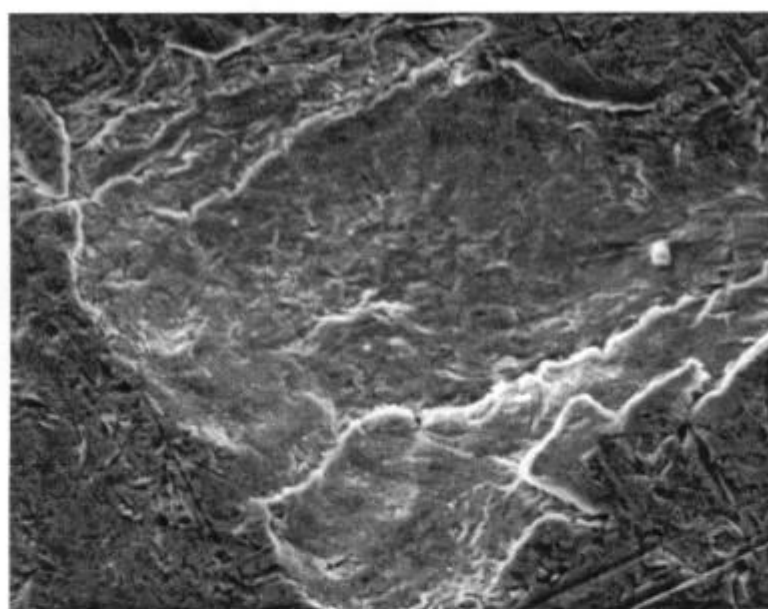


800X

Figura 3.6 Barra de acero SAE 1040 de probeta parcialmente sumergida en solución 5% m/m de Na_2SO_4



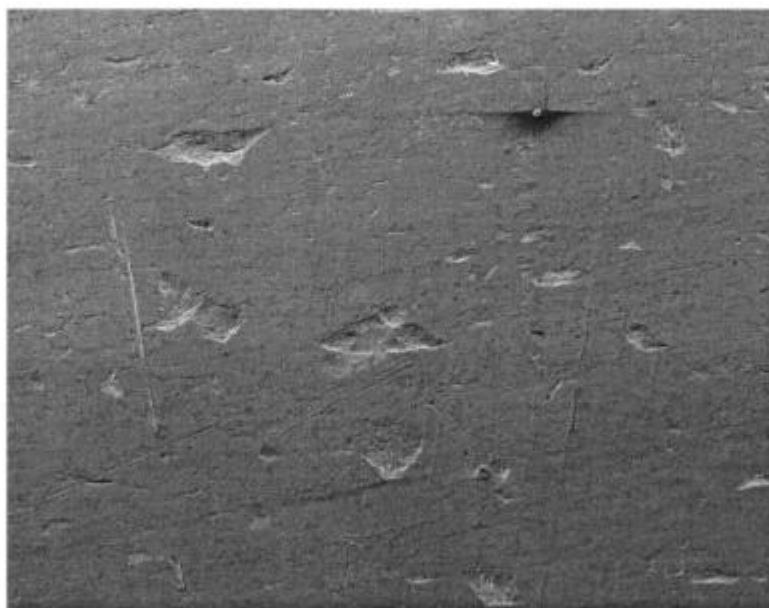
100X



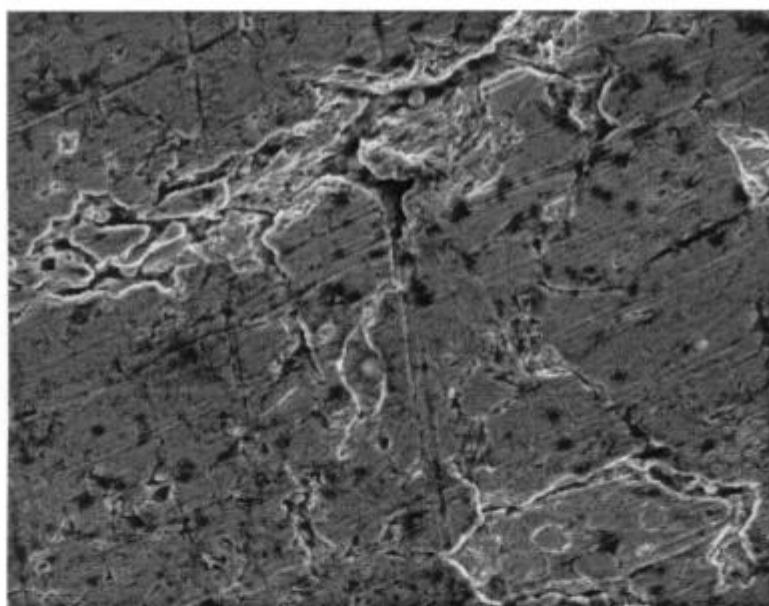
800X

Figura 3.7 Barra de acero SAE 1040 de probeta parcialmente sumergida en NaCl 3,5% m/m.





100X



800X

Figura 3.8 Barra de acero SAE 1040 de probeta expuesta en cámara de carbonatación.

3.2. Barras de acero AISI 304

Aquí también se emplearon las técnicas del trazado de curvas de polarización (CP), trazado de diagramas de impedancia (EIS), aplicación de la técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL) y medición de la resistencia eléctrica del hormigón (R_s), como fueron descritas anteriormente, para la determinación de la velocidad de corrosión de barras de acero AISI 304 empotradas en las probetas sometidas a las mismas condiciones de exposición.

En la Fig. 3.6 se muestra la evolución con el tiempo del potencial de corrosión (E_{corr}) de las barras de acero sometidas a las distintas condiciones de exposición durante 150 días.

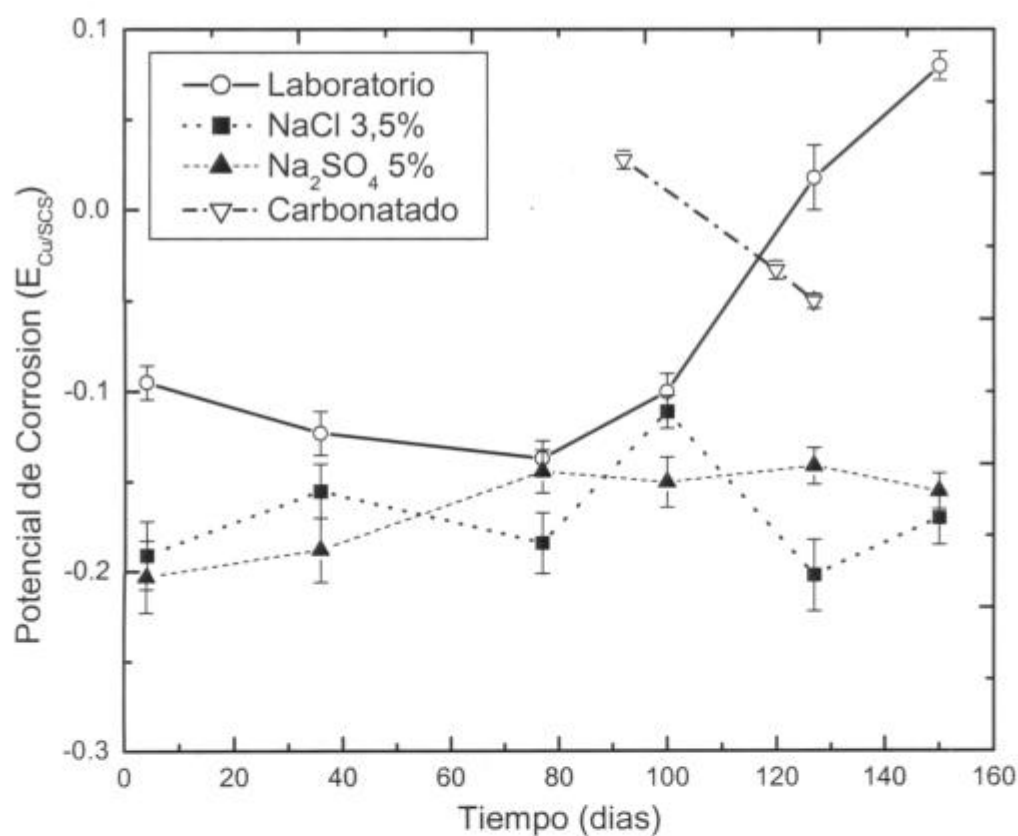


Figura 3.6. Evolución del Potencial de Corrosión (E_{corr}) durante 150 días de exposición a las distintas condiciones de ensayo para acero AISI 304.

Para el caso de exposición al ambiente de laboratorio, E_{corr} parte de aproximadamente $-0.1 V_{\text{Cu/SCS}}$ y aumenta lentamente con el tiempo hasta alcanzar un valor de $+0.05 V_{\text{Cu/SCS}}$. Para el caso de las probetas parcialmente sumergidas en solución de NaCl 3,5%, el E_{corr} parte de $-0,20 V_{\text{Cu/SCS}}$ y se mantiene dentro de la banda entre -0.1 y $-0.2 V_{\text{Cu/SCS}}$. Por su parte, el comportamiento de las probetas parcialmente sumergidas en solución de Na_2SO_4 5% muestra que el E_{corr} parte de un valor cercano al obtenido en las parcialmente sumergidas en solución conteniendo iones cloruro ($-0,250 V_{\text{Cu/SCS}}$) y que luego crece lentamente con el tiempo hasta estabilizarse en un valor cercano a $-0,150 V_{\text{Cu/SCS}}$, lo cual indicaría un proceso de pasivación del acero. Finalmente, los E_{corr} medidos sobre las probetas sometidas a la cámara de carbonatación, muestran que a partir de 90 días (tiempo que tarda el frente de carbonatación en llegar a las barras de acero) éste decrece lentamente desde $+0.150 V_{\text{Cu/SCS}}$ hasta $-0,050 V_{\text{Cu/SCS}}$.

Simultáneamente con los valores de los E_{corr} , se midió la resistencia de polarización lineal de las barras de acero (R_p) mediante la técnica de RPL, y los resultados (expresados como $1/R_p$, cuyo valor es proporcional a la densidad de corriente de corrosión) se muestran en la Fig. 3.7.

Para el caso de las probetas expuestas al ambiente de laboratorio, $1/R_p$ permanece *cuasi* constante a lo largo de los 150 días de ensayo, con valores cercanos a $10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Para las probetas parcialmente sumergidas en solución de NaCl 3,5%, $1/R_p$ parte de un valor cercano al obtenido en el ambiente de laboratorio y a partir de 130 días sufre un incremento (consistente con la disminución observada en el E_{corr}) que llega hasta aproximadamente $10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Las probetas parcialmente sumergidas en la solución de Na_2SO_4 5%, presentan un valor de $1/R_p$ similares a los obtenidos en el ambiente de laboratorio cercanos a $10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Por último, las probetas sometidas a carbonatación acelerada, presentan a partir de los 92 días, valores de $1/R_p$ del orden de $10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, similares a los obtenidos en probetas parcialmente sumergidas en solución de Na_2SO_4 5% y las sometidas a ambiente de laboratorio. Todos estos valores son consistentes con los valores obtenidos para E_{corr} .

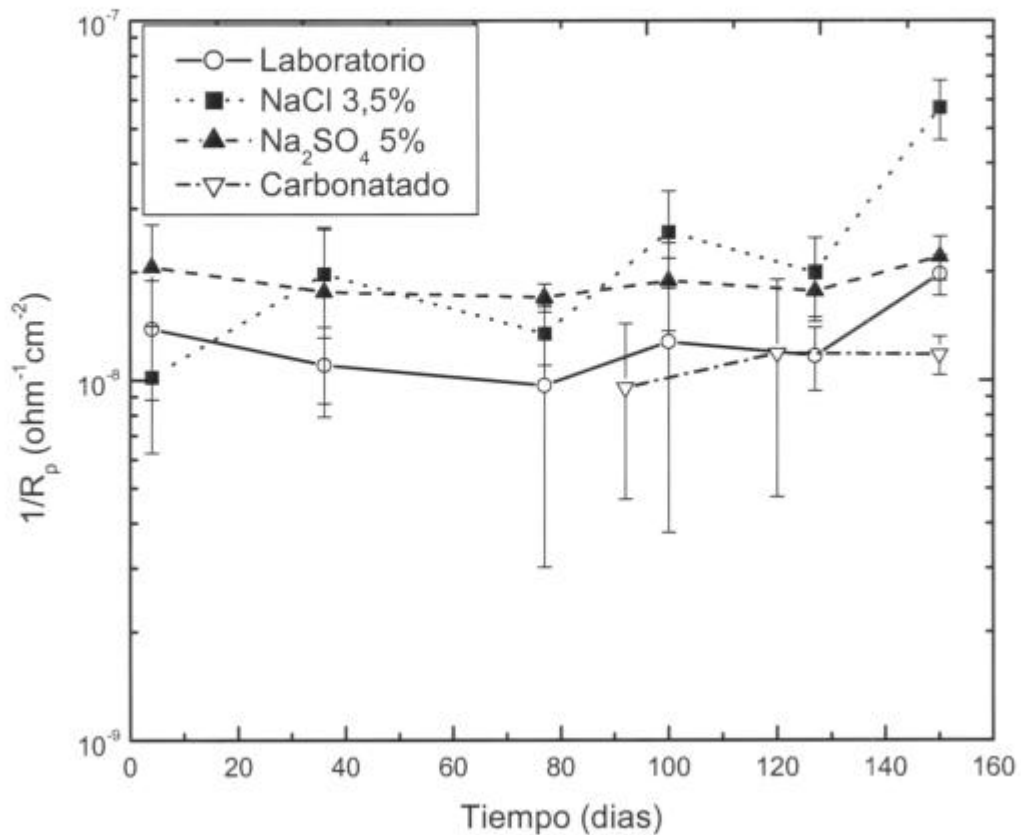


Figura 3.7. Evolución de $1/R_p$ durante los 150 días de exposición para acero AISI 304

La evolución de la resistividad del hormigón seguida periódicamente durante 150 días se muestra en la figura 3.8. Como puede verse la resistividad presenta la misma tendencia para todas las condiciones de ensayo y en especial para las probetas parcialmente inmersas en solución de cloruros y sulfatos ambas curvas son prácticamente coincidentes.

La Fig. 3.9 muestra las curvas de polarización de las barras de acero AISI 304 embebidas en hormigones expuestos a las diferentes condiciones, luego de 150 días de exposición y las correspondientes densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) obtenidas a partir de la extrapolación de las pendientes de Tafel.

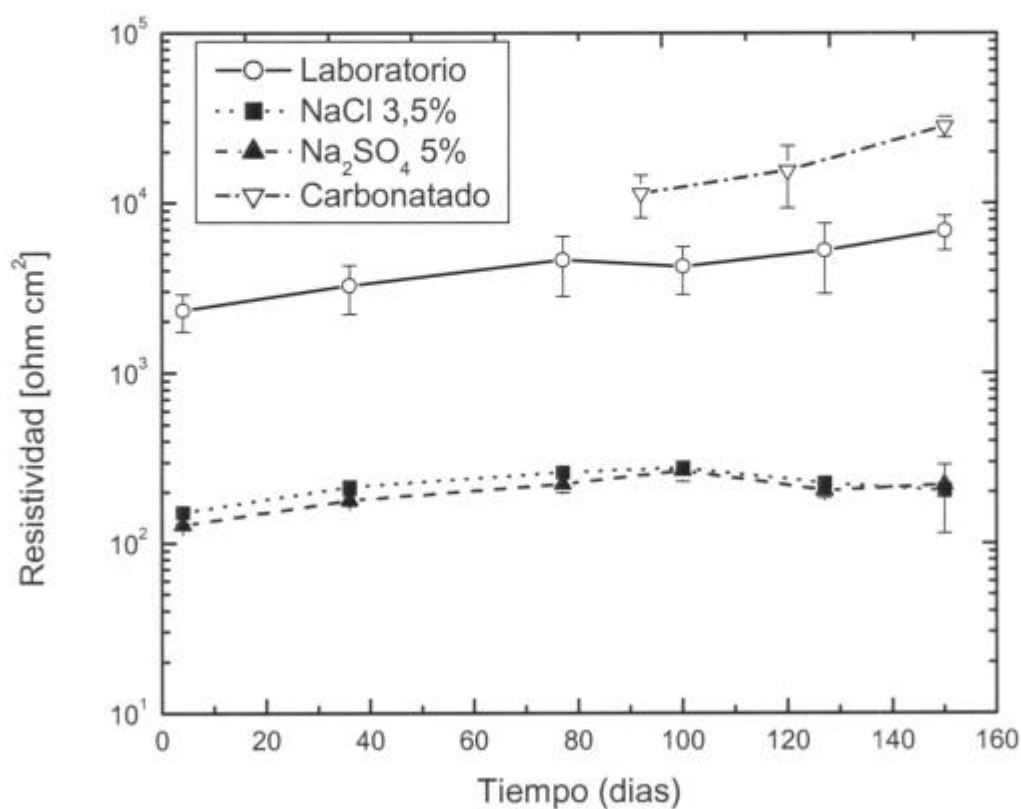


Figura 3.8 Evolución de la resistividad eléctrica del hormigón durante los 150 días de ensayo para barras de acero AISI 304.

Los valores de las pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c), el valor de la constante B calculado mediante la ecuación (4) $-B_{CP}$, y densidad de corriente para cada condición de exposición calculados gráficamente mediante la extrapolación de las pendientes de Tafel, se muestran en la Tabla 3.3.

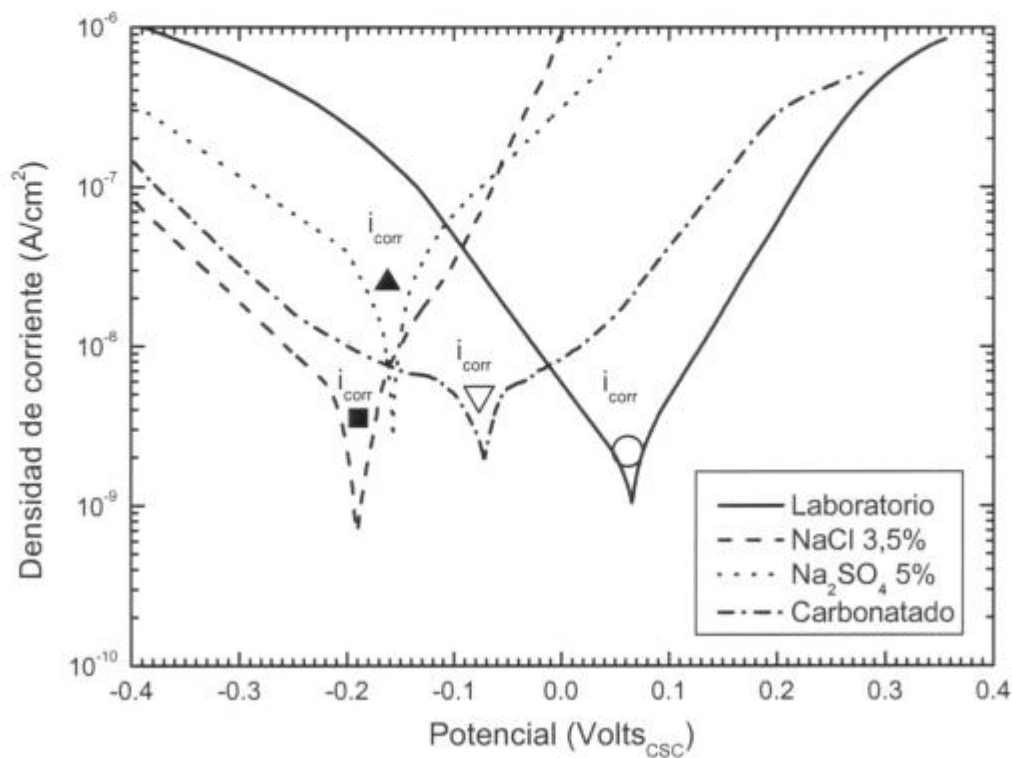


Figura 3.9. Curvas de polarización anódicas y catódicas para las barras de acero AISI 304 empotradas en hormigones expuestos a las cuatro condiciones de ensayo.

Tabla 3.3 Valores de medidos mediante trazado de curvas de polarización (CP)

CONDICIÓN	β_a [Volt]	β_c [Volt]	B_{CP} [Volt]	i_{corr} [A cm ⁻²]
Laboratorio	0,092	0,108	0,022	1,90E-9
NaCl 3,5%	0,167	0,283	0,046	3,50E-9
Na ₂ SO ₄ 5%	0,075	0,142	0,021	2,50E-8
Carbonatadas	0,325	0,425	0,080	5,00E-9

Sobre otra serie de barras de acero AISI 304, transcurridos 150 días de exposición también se efectuó la determinación de la resistencia de polarización, pero empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los valores promedio de $1/R_p$ en $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ medidos por esta técnica se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Valores promedio de $1/R_p$ en $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-2}$ medidos por EIS para barras de acero AISI 304

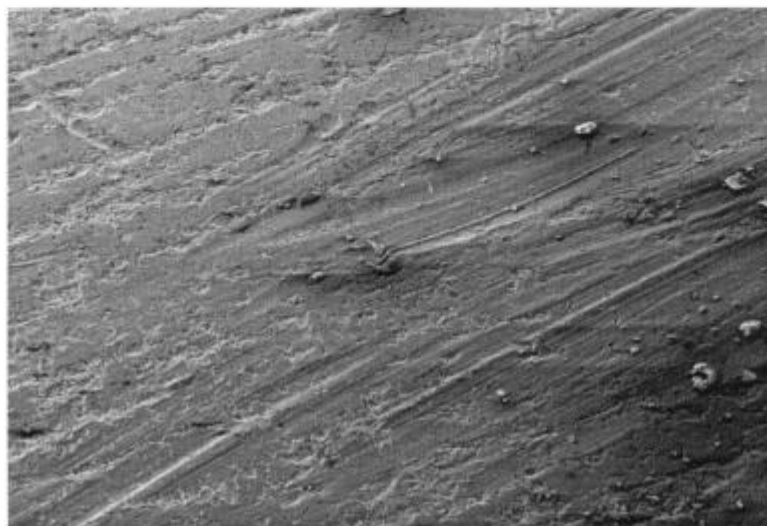
CONDICION	$1/R_p [\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-2}]$
Laboratorio	7,0 E-8
NaCl 3,5%	2 ,0 E-6
Na ₂ SO ₄ 5%	3,5 E-7
Carbonatadas	4,5 E-7

Finalmente, luego de 150 días de exposición, se desmontaron las barras de acero de las probetas preparadas para tal fin (Serie "C"), se determinó su pérdida de peso, y se transformó este valor en su correspondiente densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) utilizando la Ley de Faraday (Galvele, 1995). Los valores medios así determinados se resumen en la Tabla 3.4

Tabla 3.4 Valores de i_{corr} obtenidos por ensayo de pérdida de peso para barras de acero AISI 304

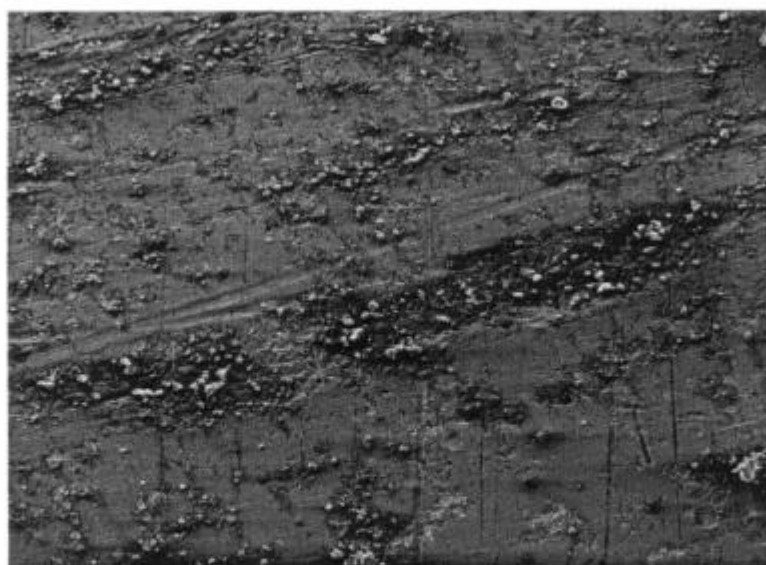
CONDICION	$i_{\text{corr}} [\text{A cm}^{-2}]$
Laboratorio	1,4E-8
NaCl 3,5%	1,7E-9
Na ₂ SO ₄ 5%	3,1E-8
Carbonatadas	2,6E-8

La observación en el microscopio electrónico de barrido (SEM) mostró la ausencia de ataque para las barras sometidas a todas las condiciones de exposición. Estas se muestran para ambiente de laboratorio en la figura 3.10, para probetas parcialmente inmersas en solución 3,5% de NaCl en la figura 3.11, para probetas parcialmente inmersas en solución 5% de Na_2SO_4 en la figura 3.12, y para las probetas sometidas a carbonatación acelerada en la figura 3.13.



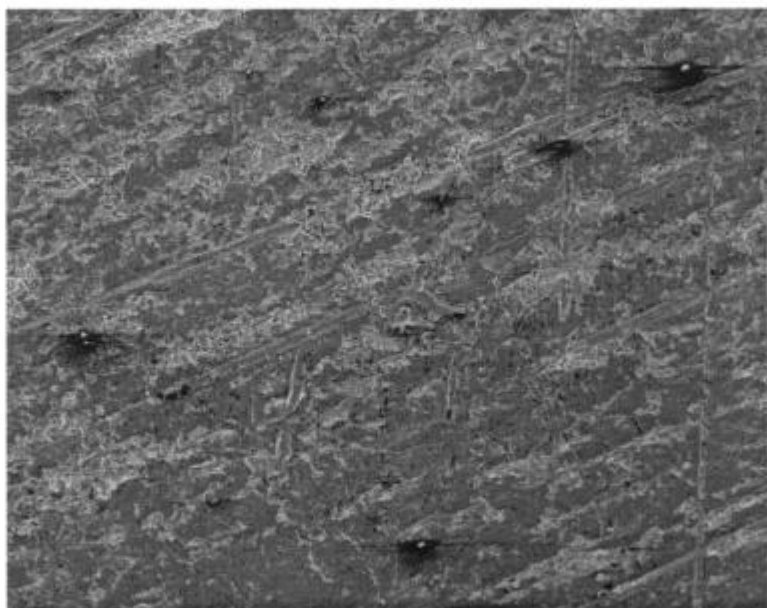
100X

Figura 3.10 Barra de AISI 304 de probeta expuesta a ambiente de laboratorio



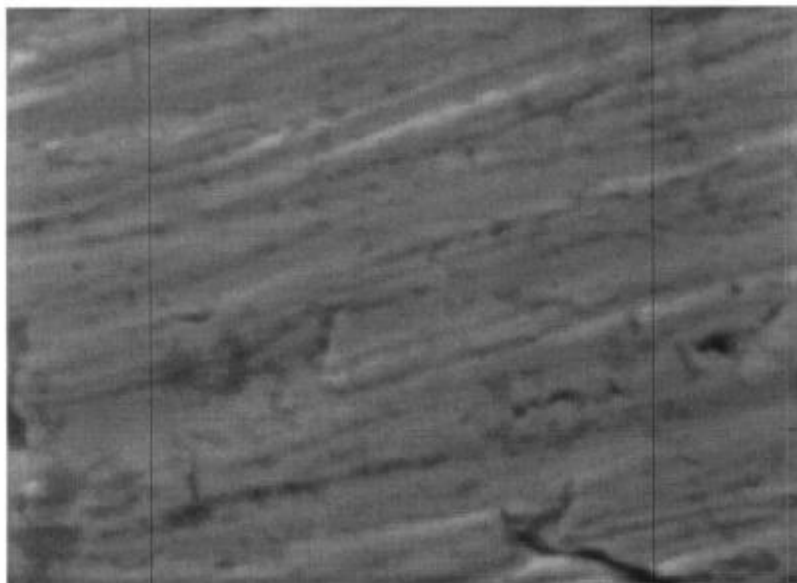
100X

Figura 3.11 Barra de AISI 304 de probeta parcialmente inmersa en solución 3,5% m/m de NaCl



100X

Figura 3.12 Barra de AISI 304 de probeta parcialmente inmersa en solución 5% m/m de Na_2SO_4 .



100X

Figura 3.13 Barra de AISI 304 de probeta sometida a cámara de carbonatación

CAPITULO 4

DISCUSIONES

4.1 Barras de acero SAE 1040

Al correlacionar los E_{corr} medidos en diferentes condiciones a lo largo del tiempo, con los correspondientes valores de $1/R_p$ (proporcional a i_{corr}) se encuentra que, excepto para el caso de las probetas carbonatadas, hay una relación lineal entre $1/R_p$ y los E_{corr} , comportamiento similar al encontrado oportunamente (figura 4.1) (Morris, 2001; Morris 2002).

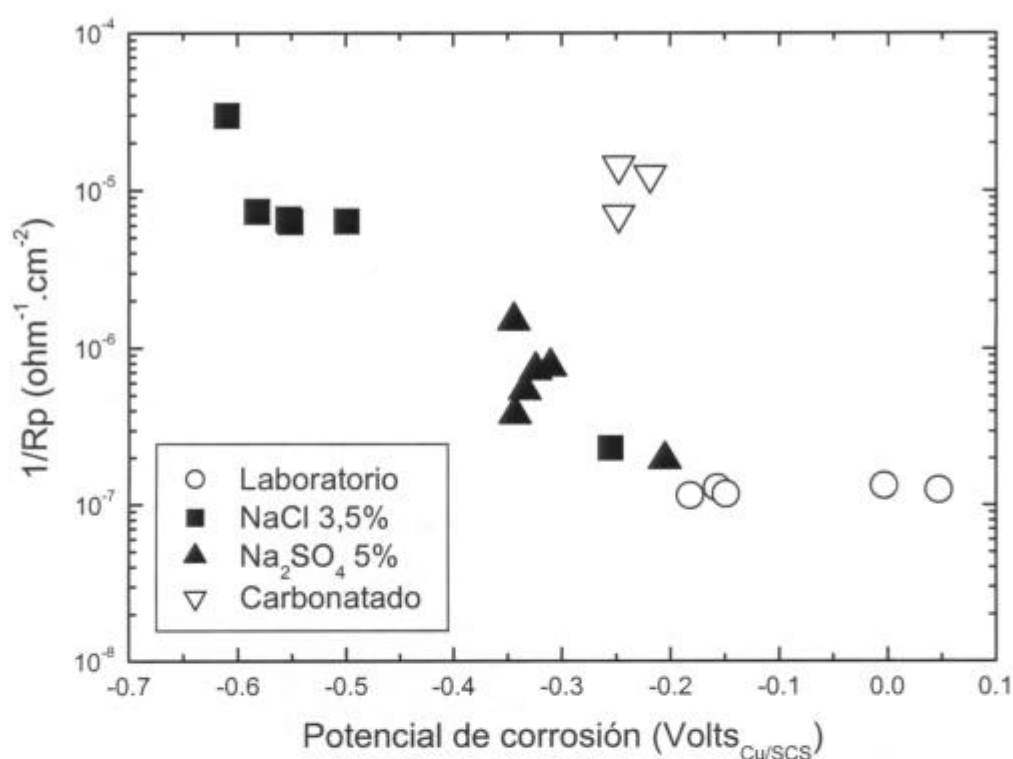


Figura 4.1 Relación entre $1/R_p$ y E_{corr} para barras de SAE 1040

A su vez, la relación entre $1/R_p$ y ρ , muestra que no existe ninguna correlación en particular, y que los resultados se agrupan en distintos sectores del gráfico dependiendo de las condiciones de exposición, a diferencia del comportamiento encontrado en la literatura (figura 4.2) (Morris 2001; Morris 2002).

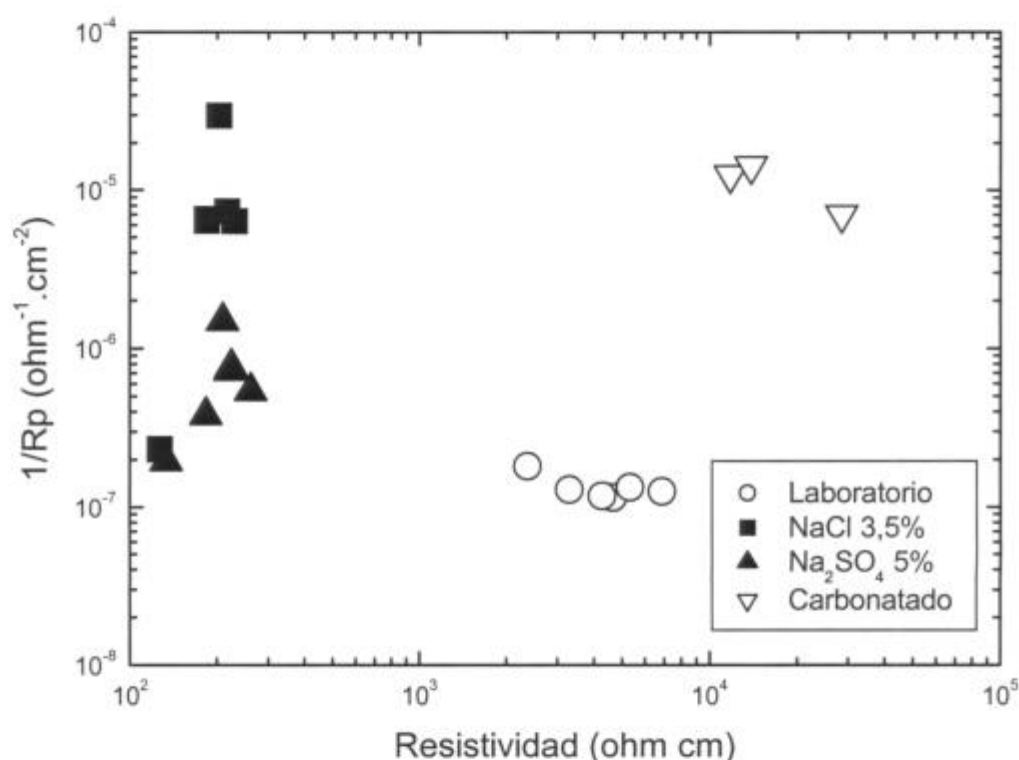


Figura 4.2 Relación entre $1/R_p$ y resistividad ρ .

A partir de las curvas de polarización se obtuvieron los valores de B para cada tipo de exposición empleando la ecuación $B = b_a b_c / 2,3 (b_a + b_c)$, y estos valores fueron comparados con los citados en la literatura, encontrándose una diferencia entre dichos valores de B hasta en un factor 4, valor que genera poca diferencia respecto de lo citado por

Stern-Geary (Andrade,1986) quienes indican que el error que se comete cuando se aplica el método de RPL es de un factor 2 ó 3.

Sin embargo, cuando se comparan los valores de i_{corr} obtenidos en ensayos de pérdida de peso, con los predichos empleando los valores de B propuestos en la literatura y con los calculados a partir de la constante B obtenida en este trabajo, utilizando el R_p integrado durante los 150 días de ensayo en la ecuación (figura 4.3) se observa que se encuentra un comportamiento que depende de las condiciones de exposición: mientras que las probetas sometidas a la cámara de carbonatación y las parcialmente sumergidas en solución de NaCl 3,5% muestran buena correlación entre los valores determinados por pérdida de peso y los predichos (los puntos caen dentro de la recta de pendiente 1), cuando se analizan los resultados provenientes de los ensayos en ambiente de laboratorio y en condiciones de inmersión parcial en Na₂SO₄ 5%, los valores predichos son hasta 1 orden de magnitud menor que los obtenidos por mediciones de pérdida de peso, diferencia que se incrementa aún más, si se utilizan los valores de R_p obtenidos por medio de la técnica de EIS.

Los valores de i_{corr} , medidos a partir de las técnicas de resistencia a la polarización lineal (RPL), curvas de polarización (CP) y espectrometría de impedancia electroquímica (EIS), a los 150 días para todas las condiciones de ensayo se muestran en la figura 4.4. Como puede verse los i_{corr} calculados mediante la extrapolación de Tafel, (CP) a partir del trazado de curvas de polarización y los calculados a partir de la constante B, obtenida a partir de las pendientes de Tafel y la R_p a los 150 días (RPL), están dentro del mismo orden de magnitud para todas las condiciones de exposición. Para los valores de i_{corr} calculados a partir de datos de R_p obtenidos mediante EIS vemos que hay una diferencia de hasta un orden de magnitud para todas las condiciones de exposición.

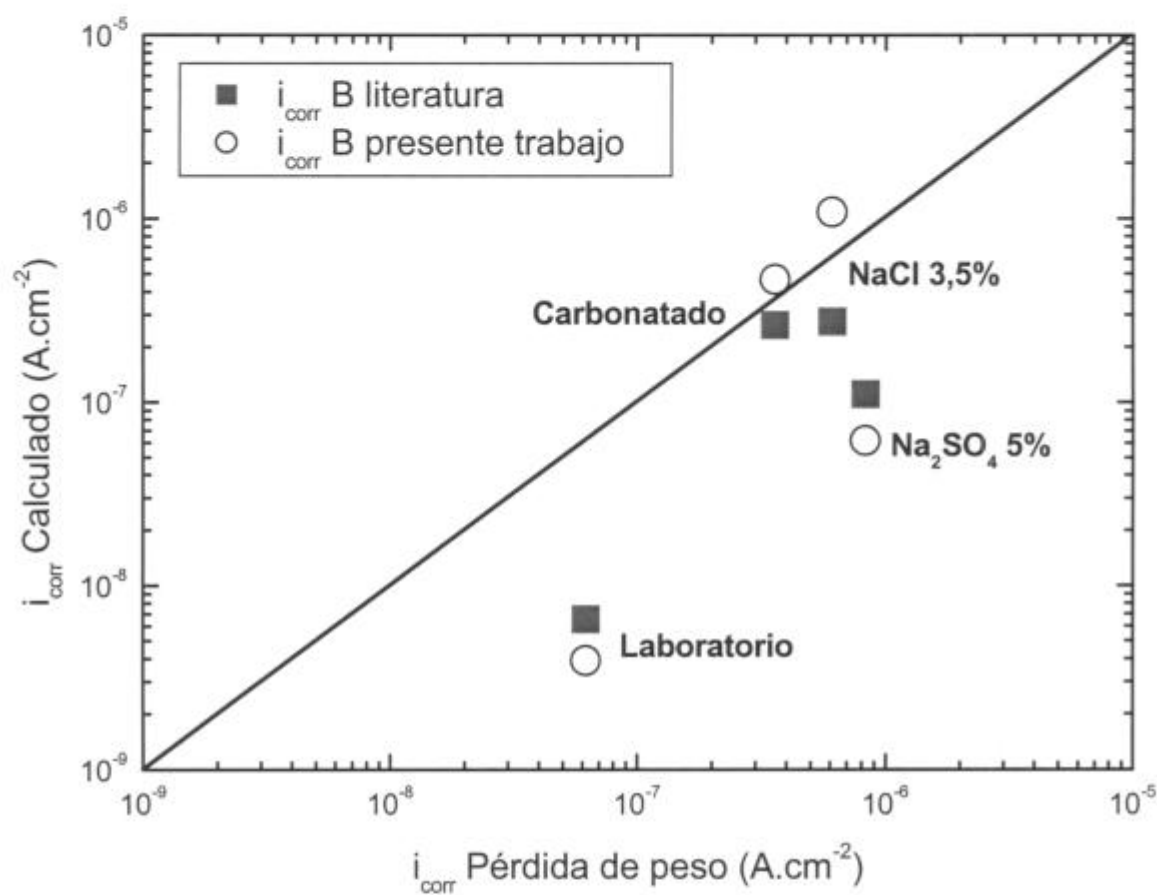


Figura 4.3 Comparación de los valores de la densidad de corriente i_{corr} obtenidos mediante las distintas técnicas contra las obtenidas mediante pérdida de peso para acero SAE 1040.

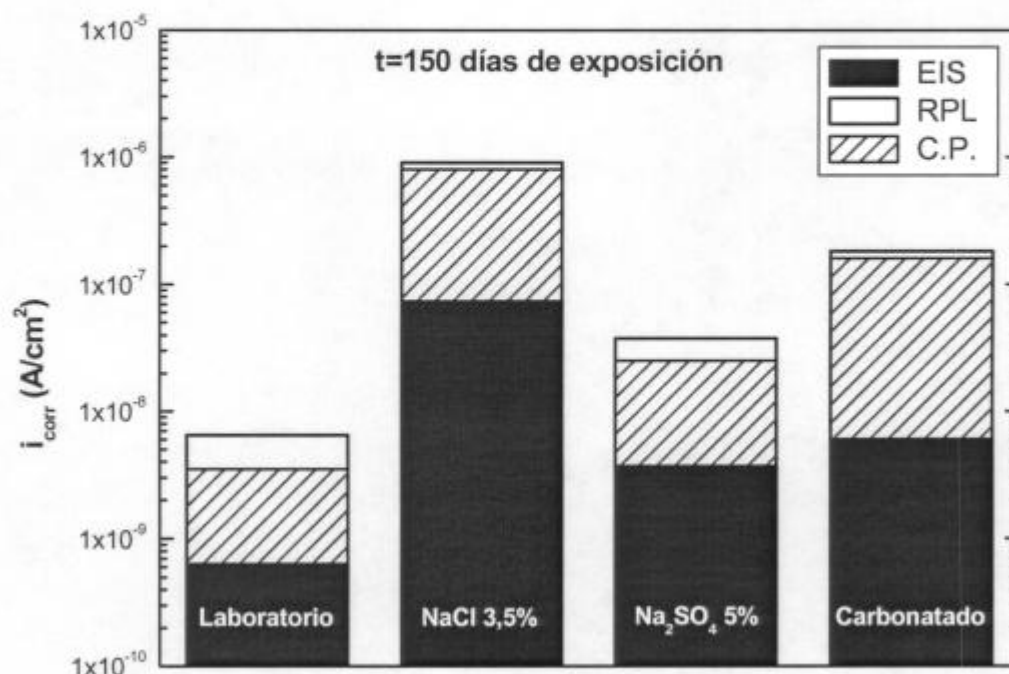


Figura 4.2 Valores de i_{corr} , medidos a partir de las técnicas de resistencia a la polarización lineal (RPL), curvas de polarización (CP) y espectrometría de impedancia electroquímica (EIS) a los 150 días, para todas las condiciones de ensayo en barras de acero SAE 1040

4.2 Barras de acero AISI 304

Aquí es necesario e importante destacar que prácticamente no hay valores de mediciones electroquímicas (de la constante B por ejemplo) –al menos medidos de manera sistemática como en el presente trabajo- en la bibliografía, ni criterios de evaluación de valores (i_{corr} , ρ , E_{corr}) que indiquen corrosión o pasividad, debido a lo reciente del inicio de la utilización del acero inoxidable como material para barras de refuerzo en hormigón armado. No existe aún en la República Argentina ningún fabricante de barras para construcción de acero AISI 304, ni ningún otro acero inoxidable.

En el resto del mundo existen varios fabricantes capaces de proveer barras de acero de construcción en acero inoxidable de distinto tipo (AISI 304, AISI 316, AISI 304L, etc.) en los diámetros más usuales. En las conclusiones de la presente Tesis se mencionarán algunas de las ventajas de utilizar acero inoxidable como material para las barras de refuerzo en estructuras de hormigón armado.

De lo anteriormente expuesto, entonces, solo podremos aquí comparar los valores obtenidos por las diferentes técnicas empleadas.

4.2.1 Valores de E_{corr} , R_p y R_s

Respecto al potencial de corrosión E_{corr} diremos que al no tener criterios de evaluación para el sistema AISI 304-hormigón sólo nos limitaremos a los comentarios realizados en el capítulo anterior.

En lo que concierne a $1/R_p$, vemos acorde a la figura 3.7 que éste permanece cuasi-constante para todas las condiciones de ensayo. Este dato es muy importante, ya que al ser $1/R_p$ proporcional a i_{corr} , según la ecuación de Stern-Geary, estaremos en condiciones de decir que ésta última deberá ser también cuasi-constante a lo largo de los 150 días de ensayo.

En la figura 4.5 se muestra la comparación entre los valores de i_{corr} obtenidos mediante pérdida de peso de las barras con los predichos a partir de la constante B obtenida en las curvas de polarización y el R_p integrado durante los 150 días de ensayo, se observa una buena correlación para las probetas parcialmente inmersas en solución de Na_2SO_4 , ya que caen justo sobre la recta de pendiente 1. Para las demás condiciones los valores de i_{corr} no muestran una buena correlación.

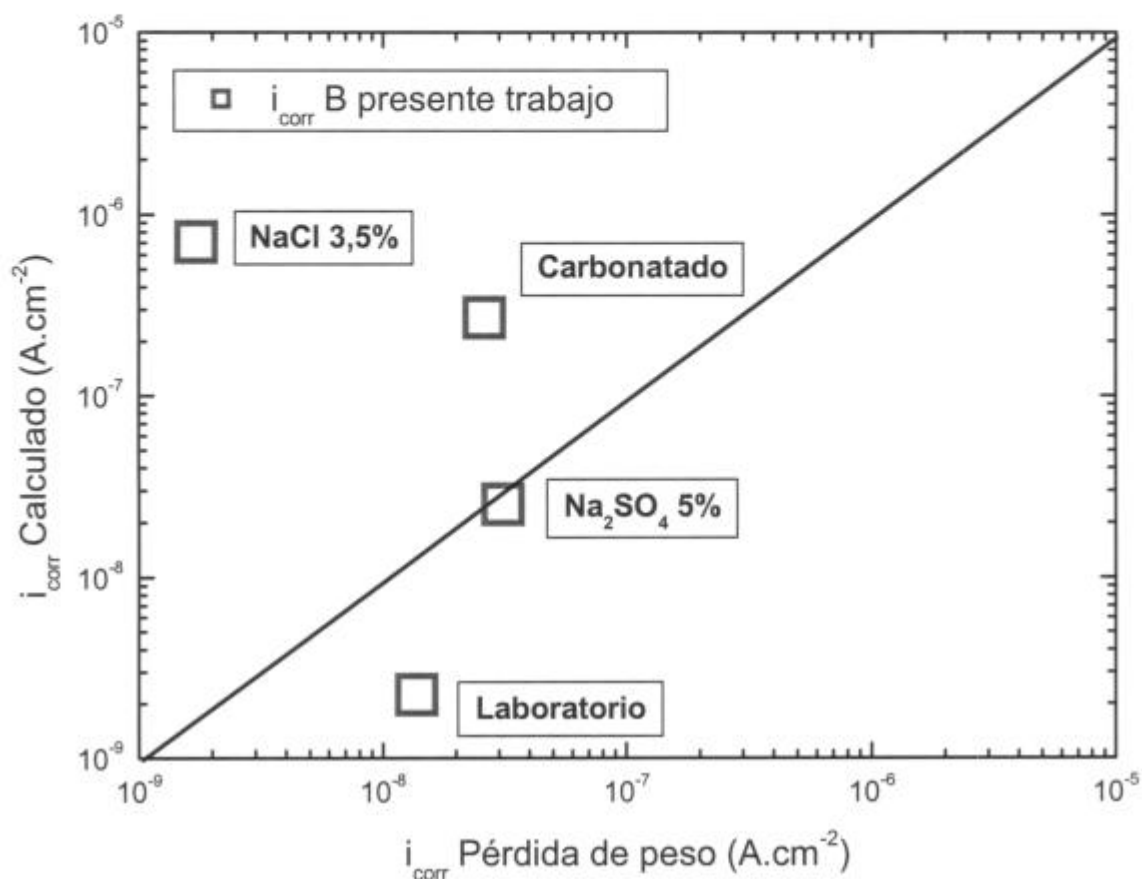


Figura 4.5 Comparación de los valores de la densidad de corriente i_{corr} obtenidos mediante B(CP) y Rp integrado durante 150 días, contra las obtenidas mediante pérdida de peso para barras de acero AISI 304.

Los valores de i_{corr} , medidos a partir de las técnicas de resistencia a la polarización lineal (RPL), curvas de polarización (CP) y espectrometría de impedancia electroquímica (EIS), para un tiempo de exposición de 150 días para todas las condiciones de ensayo se muestran en la figura 4.6 Se puede observar que para las probetas expuestas al ambiente de laboratorio los valores de i_{corr} medidos por las 3 técnicas están en el mismo orden de magnitud y para las demás condiciones hay una diferencia apreciable de hasta un orden de magnitud.

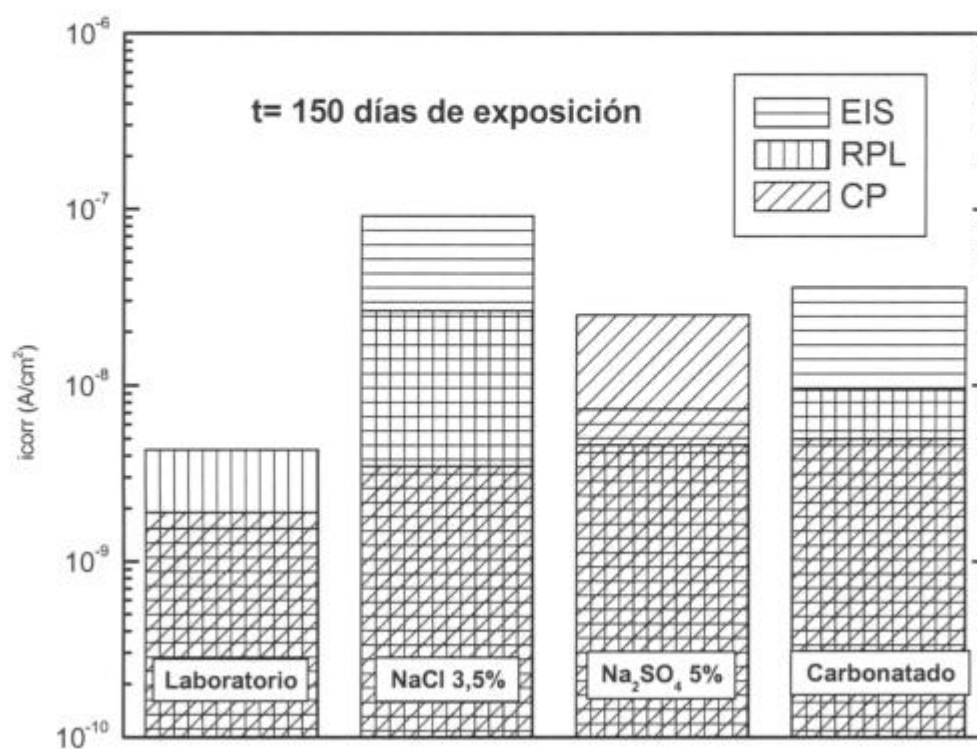


Figura 4.6 Comparación de los valores de i_{corr} obtenidos mediante las técnicas de EIS, RPL y CP para las diferentes condiciones de ensayo en barras de acero AISI 304.

CAPITULO 5

PREDICCIÓN DE LA VIDA ÚTIL DEL CONTENEDOR DE RESIDUOS

RADIATIVOS DE MEDIA ACTIVIDAD

5.1. Gestión de Residuos Radiactivos

Desde sus orígenes, el hombre está rodeado en su medio ambiente por fuentes de radiactividad natural cuyos efectos son muy difíciles de evaluar. Además, gracias a su evolución tecnológica, la humanidad aprovecha desde hace unas décadas los efectos benéficos de fuentes de radiactividad artificial tanto para la generación de energía en centrales nucleares como para aplicaciones médicas, industriales y de investigación (www.cnea.gov.ar/residuos)

Basándose en la filosofía de protección radiológica del hombre y su medio ambiente, esencialmente humanística, es posible limitar tanto como la sociedad lo decida, los efectos perjudiciales que pudieran generarse en esta actividad. En particular la gestión de los residuos radiactivos, que es la última etapa de la actividad nuclear, también tiene como marco de referencia los principios de protección radiológica.

En razón de ello su objetivo es procesar los residuos radiactivos de forma que su manipulación, transporte, almacenamiento y disposición final en repositorios, no impliquen riesgos innecesarios para esta generación y las futuras.

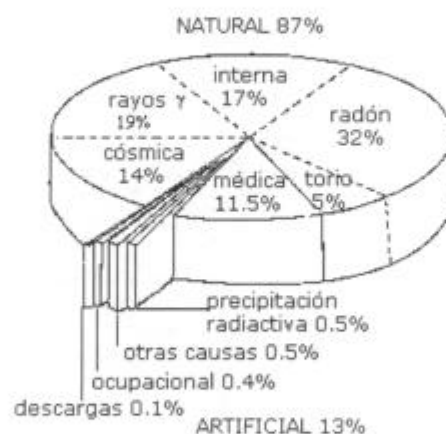


Figura 5.1 Distribución de las distintas fuentes de emisión radiactiva

El riesgo que implica la exposición a las fuentes de radiactividad natural es casi siete veces mayor que el debido a las fuentes de radiactividad artificial cuyos efectos benéficos son aprovechados por la humanidad en la generación de energía en centrales nucleares, en aplicaciones médicas, industriales y de investigación.

5.1.1 Aplicaciones de la tecnología nuclear

En la producción de energía se emplea el uranio, producto radiactivo natural, como combustible nuclear. Bombardeado por neutrones y mediante el fenómeno de fisión se libera energía, generándose además productos radiactivos artificiales de alto nivel de radiactividad, que quedan atrapados en las vainas de los elementos combustibles hasta su reprocesamiento o gestión como residuos radiactivos.

En las instalaciones nucleares se producen también otras fuentes radiactivas con fines médicos, industriales y de investigación. En medicina dichas fuentes se utilizan para diagnóstico y tratamiento y en la industria con fines de medición y control, como en el radiografiado de piezas metálicas, en la determinación de niveles de líquidos, etc.

Estas son sólo algunas de las múltiples aplicaciones que a través de la tecnología nuclear brinda beneficios al hombre y a la comunidad.

5.1.2 Residuos radiactivos

Como en cualquier actividad humana, en la nuclear se generan desechos de distinto tipo que se diferencian de los convencionales por la calidad y cantidad de material radiactivo que contienen. Podemos definir al residuo radiactivo como todo material radiactivo, combinado o no con material no radiactivo, para el cual no se prevén usos posteriores y cuya naturaleza y nivel de radiactividad son tales que su inmediata dispersión en la biosfera no

cumpliría requisitos de seguridad. A grandes rasgos podemos clasificarlos en dos grandes clases.

Los residuos de baja y media actividad y período corto: son aquéllos que contienen material radiactivo con períodos de semidesintegración relativamente corto (menores de 30 años) y con una radiactividad baja o media.

Estas características hacen que el máximo tiempo que deba asegurarse el control de su liberación al medio ambiente sea de unos 50 o 60 años para los residuos de baja actividad y de unos 300 años para los de media actividad, que corresponde a 10 períodos de semidesintegración, lapso compatible con la experiencia humana y su historia.

Los residuos de alta actividad y período largo son los que contienen material radiactivo con períodos de semidesintegración mayores a 30 años y que superan en algunos casos los miles de años. Ello obliga a asegurar el control de su dispersión en el medio ambiente durante centenas de miles de años, lo que constituye un gran desafío tecnológico.

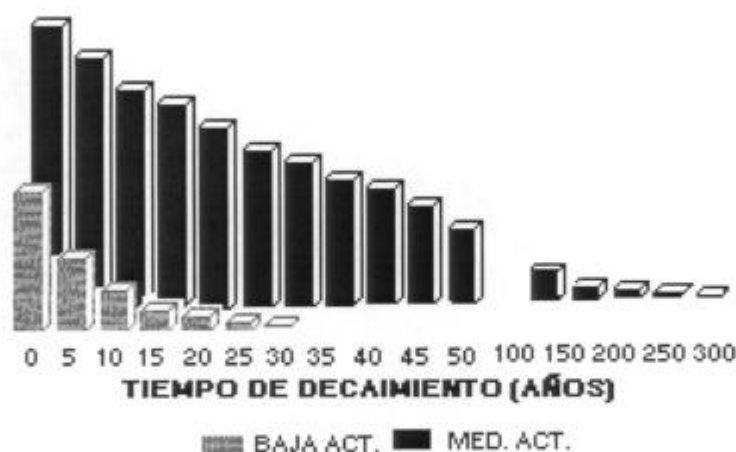


Figura 5.2 Disminución del nivel de radiactividad de los residuos de baja y media actividad con el tiempo de decaimiento

La mayor cantidad de residuos radiactivos se produce en las distintas etapas del ciclo del combustible nuclear, siendo la mayor proporción en volumen, de casi un 90%, la correspondiente a los de baja y media actividad. En general se trata de los provenientes de la operación de centrales nucleares, como vestimenta, papeles, material descartable, etc.

Los residuos de alta actividad constituyen un volumen muchísimo menor pero concentran el mayor porcentaje de la radiactividad total. Son los residuos resultantes del reprocesamiento de los combustibles nucleares y desmantelamiento de reactores e instalaciones nucleares.

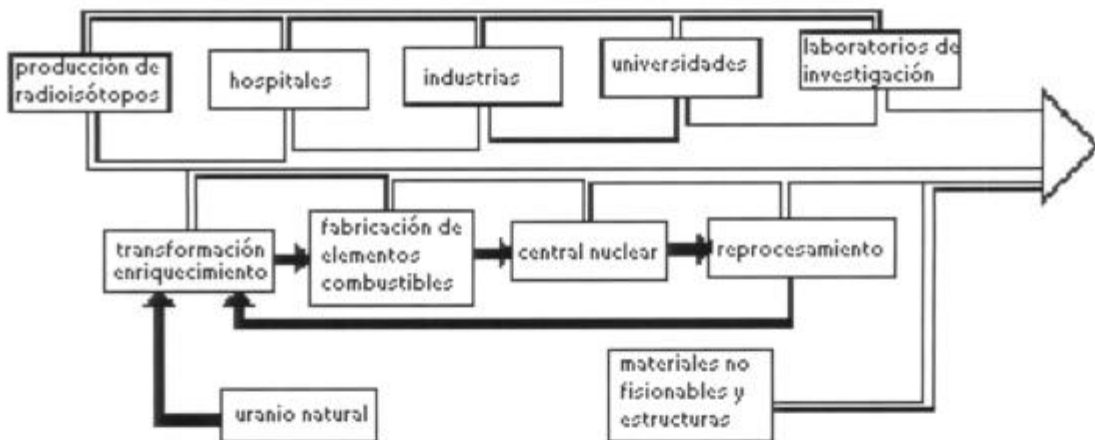


Figura 5.3 Esquema del procesamiento de los residuos radiactivos.

Origen de los residuos radiactivos: la mayor cantidad de los residuos radiactivos se produce en las distintas etapas del ciclo del combustible nuclear (líneas negras), siendo la mayor proporción en volumen, de casi un 90%, la correspondiente a los de baja y media actividad.

5.1.3 Gestión de los residuos radiactivos

Si los períodos de semidesintegración de los radioisótopos que contiene el residuo son del orden de algunas semanas, como ocurre habitualmente en las aplicaciones médicas, estos radioisótopos en pocas semanas o meses habrán decaído a niveles inofensivos desde el punto de vista radiológico y podrán ser tratados como residuos convencionales. Esta es la forma más sencilla de gestión de residuos radiactivos.

Cuando los períodos de semidesintegración son más largos debe aplicarse una serie de operaciones para su aislamiento hasta que pueda permitirse su liberación al medio ambiente sin que impliquen un riesgo innecesario. Esta serie de operaciones a que son sometidos constituye su **gestión**.

La finalidad de la gestión de los residuos radiactivos es prevenir la liberación de cantidades inaceptables de radioisótopos de los residuos al medio ambiente durante la manipulación, almacenamiento intermedio, transporte y disposición final.

El principal objetivo de los programas de gestión de residuos radiactivos es proteger a esta generación y a las futuras de escapes innecesarios y potencialmente riesgosos de residuos radiactivos y sus efluentes al medio ambiente.

5.1.4 Etapas de la gestión de los residuos radiactivos

Los pasos a seguir en la gestión de los residuos radiactivos son: (a) Recolección y clasificación; (b) Acondicionamiento y (c) Disposición final en un repositorio, a los que se deben agregar transporte, almacenamientos intermedios entre las distintas etapas, estudios de caracterización, etc.

Recolección

El primer paso de la gestión de los residuos radiactivos es generalmente la recolección de los mismos en los centros de producción (residuos líquidos en tanques, bidones o botellas, residuos sólidos en bolsas plásticas, tambores, etc.).

Acondicionamiento

Después de su recolección los residuos son clasificados y acondicionados para su disposición final en repositorios adecuados mediante distintos tratamientos que los llevan a una forma que asegure que se cumplan los objetivos de la gestión.

Dado que los residuos se presentan en distintas formas físicas, líquidos, sólidos y gaseosos, los tratamientos aplicados son variados. Se elige una combinación de métodos que reduzcan su volumen y los transformen en productos sólidos, difícilmente dispersables, resistentes al calor, los agentes mecánicos, la radiación y la lixiviación durante el tiempo que se deba impedir su dispersión.

Los residuos generalmente se concentran por: evaporación, precipitación química o pasaje por resinas de intercambio iónico y posteriormente se inmovilizan por inclusión en cemento, asfalto o plásticos. Los residuos sólidos pueden ser compactados, triturados o incinerados y luego inmovilizados.

En el caso de los residuos de períodos largos (mayores de 30 años) y alta actividad, la forma de inmovilización debe asegurar una estabilidad a muy largo plazo, por lo que distintos países han elegido la vitrificación como el método más adecuado para ese fin.

En resumen, el acondicionamiento los lleva a una forma adecuada para su disposición final en repositorios construidos con ese fin y que constituyen la última barrera que se le opone a los residuos, ya tratados, para impedir su dispersión incontrolada a la biosfera.

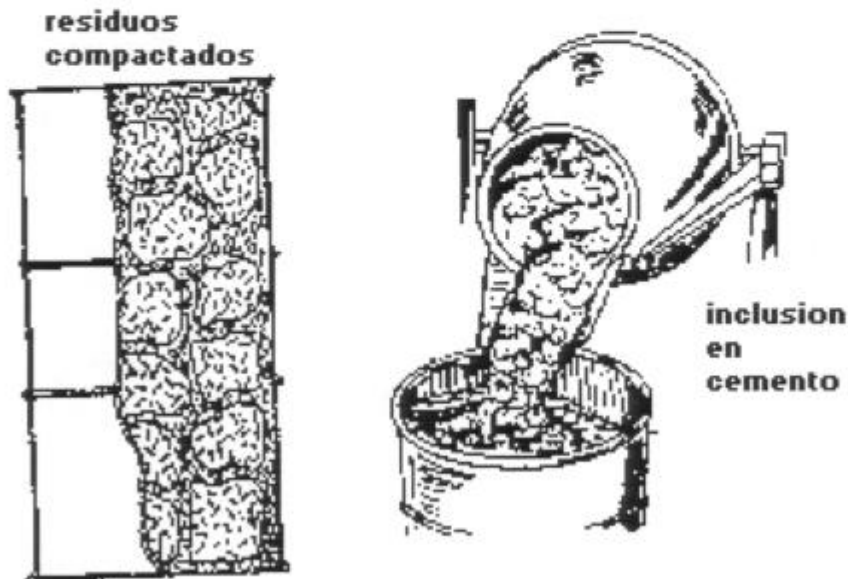


Figura 5.4 Acondicionamiento de los residuos radiactivos.

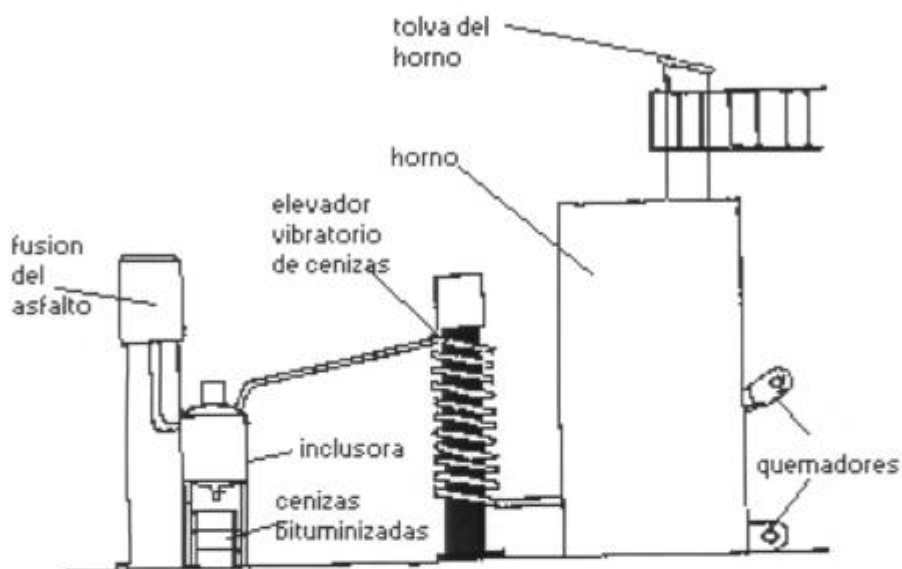


Figura 5.5 Equipo de incineración e inclusión en asfalto de la planta de tratamiento de residuos sólidos de baja actividad que la CNEA posee en el Centro Atómico Ezeiza

Disposición final

Existen diversas opciones para la disposición final de los residuos radiactivos en instalaciones construidas para ese fin. El tipo y ubicación de dichas instalaciones o repositorios depende de diferentes razones, pero fundamentalmente del tipo de residuos que en ellos se dispongan, ya que, como vimos, eso definirá el tiempo de deba asegurarse la efectividad de dicha "barrera física" para "controlar" el pasaje de material radiactivo al medio ambiente.

Por supuesto en dicha elección influirán también condiciones locales y políticas nacionales por citar los factores más importantes.

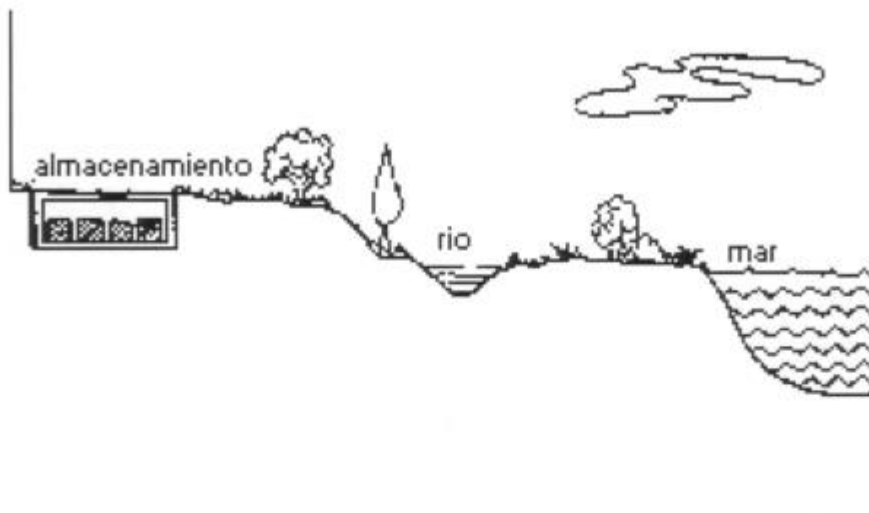


Figura 5.6(a) Almacenamiento a poca profundidad para residuos de baja y media actividad.



Figura 5.6(b). Almacenamiento en formación geológica profunda para residuos de alta actividad.

Si se trata de residuos de baja y media actividad las opciones más utilizadas a nivel internacional son los repositorios monolíticos enterrados a baja profundidad en terrenos arcillosos que constituyen una barrera geológica complementaria; aquellos ubicados en cavidades rocosas o las instalaciones en minas de sal

En el caso de los residuos de alta actividad la opción más estudiada son los repositorios subterráneos profundos en formaciones geológicas de tipo granítico o sedimentario, lo que asegura una estabilidad a muy largo plazo, del orden de los centenares de miles de años. En varios países se encuentra adelantado el estudio de emplazamiento y de la ingeniería de este tipo de repositorios pero todavía no hay ninguno en operación.

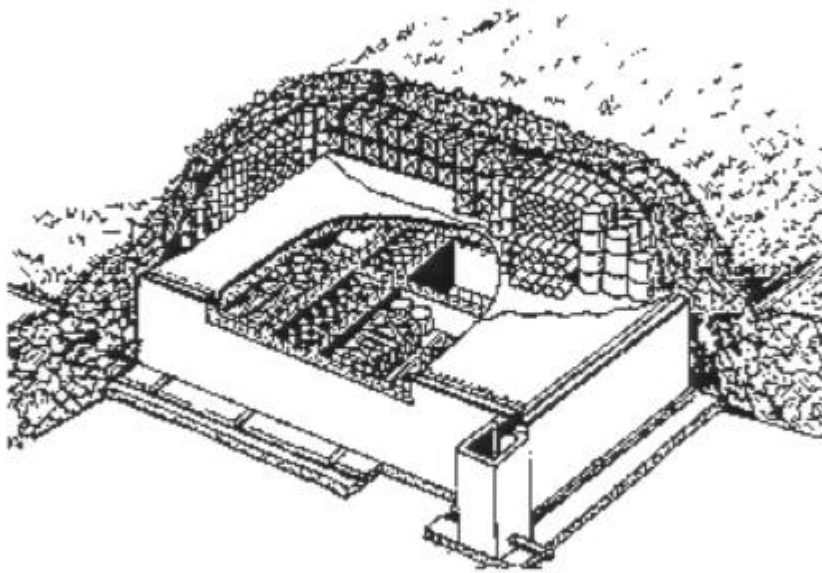


Figura 5.7 Modelo de repositorio para la disposición final de residuos radiactivos de media y baja actividad.

5.2 Ensayos sobre probetas de hormigón armado

Como parte del presente trabajo se continuó con el estudio del comportamiento de hormigones de altas prestaciones elaborados empleando tres tipos de cementos (Portland normal, alta resistencia a sulfatos y con escoria de alto horno) frente a la corrosión del acero empleado como refuerzo iniciado hace mas de 2 años (Moreno, 2000). Los resultados son empleados para evaluar la durabilidad de contenedores de residuos radiactivos de media actividad. El estudio combina ensayos electroquímicos no destructivos realizados sobre probetas de hormigón con barras de acero, con mediciones realizadas en un contenedor a escala real instrumentado para tal fin (ambos construidos dentro de un convenio entre CNEA e INTI)

Se evaluó la incidencia de los iones cloruros, sulfatos y la carbonatación del hormigón en el proceso de corrosión de las armaduras. Los parámetros electroquímicos que caracterizan al proceso de corrosión del acero en el hormigón (potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia de

polarización (R_p) y resistividad eléctrica del hormigón (ρ) fueron determinados regularmente durante un período de 750 días.

El empleo de hormigones de altas prestaciones ha tenido un gran crecimiento en la última década debido a sus excelentes propiedades mecánicas, su prolongada durabilidad y bajo costo comparativo (Hoff, 1991; Giaccio 1991). Si bien este material es empleado fundamentalmente en construcciones civiles y viales modernas, en los últimos años se ha considerado su utilización para ciertas aplicaciones específicas como ser la construcción de contenedores para almacenar residuos radiactivos de media actividad (CRMA) (Andrade, 1994). La durabilidad de los materiales empleados para la construcción de contenedores de residuos radiactivos es de fundamental importancia para preservar la seguridad de las personas y del medio ambiente. Debido a que el período de decaimiento de los radioisótopos contenidos en los residuos de media actividad puede demorar hasta 300 años, los materiales empleados para la construcción de los contenedores deben asegurar una vida útil superior a este plazo.

Existen numerosos estudios tendientes a evaluar la durabilidad de los hormigones de altas prestaciones empleados para construcciones civiles y viales (Nepper, 1994; Isaia, 1999).

Sin embargo, los requerimientos extremos de vida útil asociados a los CRMA hacen necesario evaluar en forma detallada el comportamiento de los materiales empleados en su construcción sometidos a condiciones de servicio extremas. El principal mecanismo de deterioro de las estructuras de hormigón armado es la corrosión del acero empleado como refuerzo. Si bien el carácter alcalino del hormigón proporciona al acero de un estado pasivo en el cual la velocidad de corrosión es considerada despreciable, el ingreso de ciertos agentes agresivos existentes en el medio ambiente puede alterar esta condición (Schiesl 1999). Los iones cloruro, los sulfatos y la carbonatación del hormigón son los principales desencadenantes de la corrosión activa de las armaduras.

El objetivo de este estudio es evaluar el comportamiento de tres tipos de hormigones de altas prestaciones elaborados con distintos tipos de cemento, Portland normal (CPN), alta resistencia a sulfatos (ARS) y con escoria de alto horno (EAH) frente a la corrosión de los

refuerzos de acero. Los resultados de este estudio serán empleados para evaluar la durabilidad de los contenedores de residuos radiactivos de media actividad (CRMA).

5.2.1 Parte Experimental

El estudio se efectuó empleando probetas de hormigón con forma de paralelepípedos de 20 cm de alto y sección cuadrada de 10 cm de lado (figura 5.8). Cada probeta contiene tres barras de acero, dos rectas y la restante curvada en "U". La figura 1 muestra esquemáticamente la geometría y las dimensiones de las probetas. El espesor de recubrimiento de las barras es de 20 mm.

Las barras son de acero conformado en caliente de dureza natural (IRAM-IAS U 500-26), tienen un diámetro de 8 mm y presentan un área expuesta de 30 cm². La composición química de las barras corresponde a las de un acero SAE 1040. La incorporación de la barra curva tiene por finalidad evaluar el efecto de la deformación en frío al cual es sometido el acero durante el conformado en obra. Cada probeta tiene en su centro un electrodo interno de referencia (ERI) que está constituido por una barra de titanio activado (Ti/TiO₂) de 3,8 mm de diámetro y 50 mm de longitud el cual es empleado para facilitar las mediciones electroquímicas realizadas a las barras de acero.

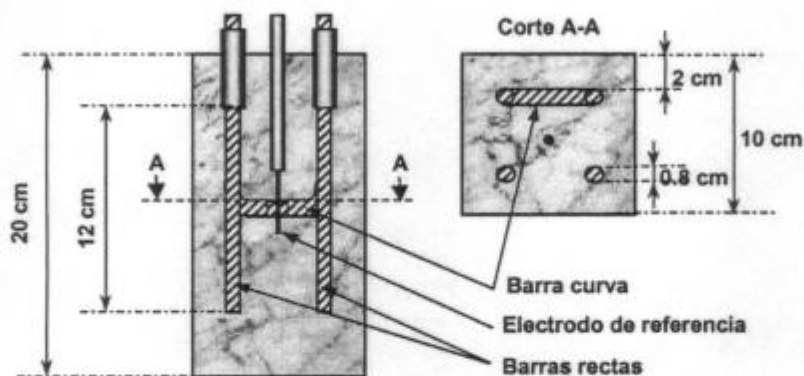


Figura 5.8. Esquema de las probetas de hormigón con barras de acero empleadas en el estudio.

El diseño de mezcla empleado para elaborar el hormigón fue seleccionado en base a criterios de resistencia, permeabilidad y trabajabilidad (Ramallo, 1995). Posteriormente se procedió a evaluar la durabilidad del hormigón armado desde el punto de vista de la corrosión del acero de refuerzo. Los hormigones estudiados fueron elaborados con tres tipos de cemento fabricados en el país: alta resistencia a sulfatos (ARS), escoria de alto horno (EAH) y cemento Portland normal (CPN). La relación agua/cemento empleada fue de 0,34 y el contenido de cemento (cemento + material cementíceo) de 410 Kg/m^3 . El agregado fino empleado fue una mezcla de arena oriental (440 kg.m^{-3}) y argentina (365 kg.m^{-3}), mientras que el agregado grueso consistió de material granítico (1040 kg.m^{-3}) triturado con un tamaño máximo de 19 mm. Para lograr una adecuada trabajabilidad se incorporó a la mezcla entre 1 y 2,5 % de superplastificante del tipo naftaleno sulfonado. Estos hormigones presentaron una resistencia a la compresión evaluada a los 28 días que varió entre 50 y 54 MPa.

El hormigón fresco empleado para el moldeo fue tamizado empleando una malla de 6,35 mm (1/4"). Las probetas fueron curadas por 7 días previos a ser desmoldadas cubriendo su superficie con Nylon. Se prepararon un total de 18 probetas (6 probetas por cada tipo de cemento). Luego de un período de acondicionamiento de aproximadamente 100 días de exposición en ambiente de laboratorio, las probetas fueron reagrupadas en conjuntos de 6 (2 probetas por cada tipo de cemento) y luego expuestas a las condiciones definitivas de ensayo: ambiente de laboratorio, parcialmente inmersas en una solución conteniendo 3,5 % de iones cloruro y parcialmente inmersas en una solución conteniendo 5 % de sulfato de sodio. De esta forma se evaluó la incidencia de los iones cloruro y sulfato.

Los principales parámetros electroquímicos que caracterizan al proceso de corrosión del acero en el hormigón: potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia de polarización (R_p) y resistividad eléctrica del hormigón (ρ), fueron medidos periódicamente. Las mediciones de E_{corr} fueron efectuadas empleando un multímetro de elevada impedancia interna conectado al electrodo interno de referencia. Estos valores fueron corregidos respecto al electrodo de $\text{Cu/Cu}_2\text{SO}_4$ saturado (CSC). Los resultados fueron interpretados de acuerdo a la norma ASTM C-876 (ASTM 1987). La resistencia a la polarización (R_p) fue evaluada como $\Delta V/\Delta i$, variando el potencial (V) en el intervalo $E_{\text{corr}} \pm 0,010 \text{ V}$ a una velocidad de barrido de 10^{-4} V.s^{-1} .

Los ensayos fueron efectuados utilizando un potencióstato Gamry Instruments Inc. CMS100. La densidad de corriente de corrosión de las barras (i_{corr}) fue determinada empleando la ecuación de Stern-Geary (Stern 1957), luego de efectuar la corrección por caída óhmica en los valores de R_p . Estos cálculos requieren el conocimiento de la constante cinética B que a su vez depende de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas (β_a y β_b). Andrade y colaboradores (Andrade 1990), publicaron valores típicos de B para acero en embebidos en mortero. De acuerdo a estas investigaciones, para el acero al estado pasivo ($E_{\text{corr}} > -0,2 V_{\text{CSC}}$), B presenta valores aproximadamente iguales a 0,052 V; mientras que el valor de B para las barras de acero en estado activo ($E_{\text{corr}} < -0,35 V_{\text{CSC}}$) es de 0,026 V.

Asumiendo que el proceso de corrosión del acero ocurre en forma uniforme, la velocidad de corrosión expresada en términos de pérdida de espesor ($\mu\text{m. año}^{-1}$) puede determinarse a partir de la ley de Faraday.

La resistividad eléctrica del hormigón (ρ) fue determinada a partir de ensayos de impedancia electroquímica efectuados a altas frecuencias (10 Hz a 100 KHz). Debido a que en este intervalo de frecuencia se pueden distinguir dos constantes de tiempo, una asociada a la interfase acero hormigón y la otra exclusivamente al hormigón, de ésta última puede establecerse el valor de la resistencia eléctrica del hormigón (R_s) medida entre los electrodos de trabajo y referencia. La resistividad eléctrica del hormigón es directamente proporcional a R_s tal que $\rho = K_c \times R_s$, donde K_c es la constante de celda, la cual depende de la geometría de la probeta, de su condición de inmersión y de la configuración de los electrodos (Morris, 1996).

El valor de K_r fue determinado mediante la celda de conductividad (2.3.3) y su valor es de 23,4 cm para las probetas expuestas al laboratorio y 27,5 cm para las probetas parcialmente inmersas.

5.2.2 Resultados Experimentales

Las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 muestran la evolución en el tiempo de los valores del potencial de corrosión medidos en las tres condiciones de exposición analizadas: laboratorio,

inmersión en soluciones conteniendo cloruros y sulfatos respectivamente. Luego de 750 días de exposición, se observa que los potenciales de corrosión de las barras de acero correspondientes a las probetas expuestas al laboratorio presentan valores propios de acero en estado pasivo de corrosión ($E_{\text{corr}} > -0,2 \text{ V}_{\text{CSC}}$) indicando un bajo riesgo de corrosión (ASTM C 876).

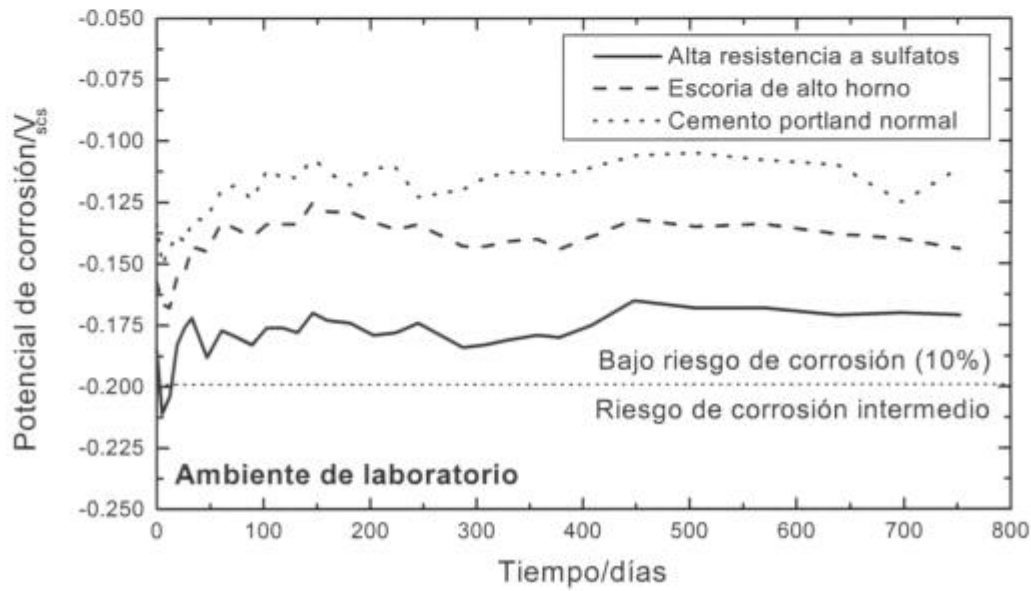


Figura 5.9. Evolución del potencial de corrosión en función del tiempo de las barras de acero correspondientes a las probetas expuestas al ambiente de laboratorio.

Las barras de acero de las probetas expuestas en inmersión, ya sea en la solución conteniendo iones cloruro como en la que contiene sulfatos, presentan tendencias crecientes con el tiempo y comparables entre sí. En estos casos, los valores de E_{corr} se ubican en el intervalo de potenciales comprendido entre $-0,125 \text{ V}_{\text{CSC}}$ y $-0,2 \text{ V}_{\text{CSC}}$.

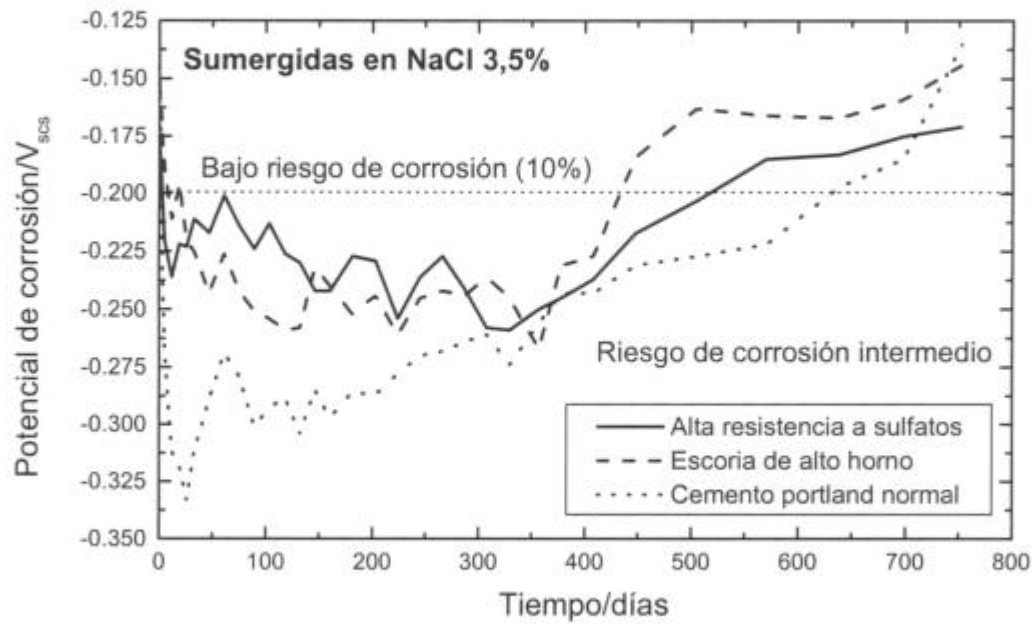


Figura 5.10 Evolución del potencial de corrosión en función del tiempo de las barras de acero correspondientes a las probetas sumergidas parcialmente en una solución de NaCl 3,5%.

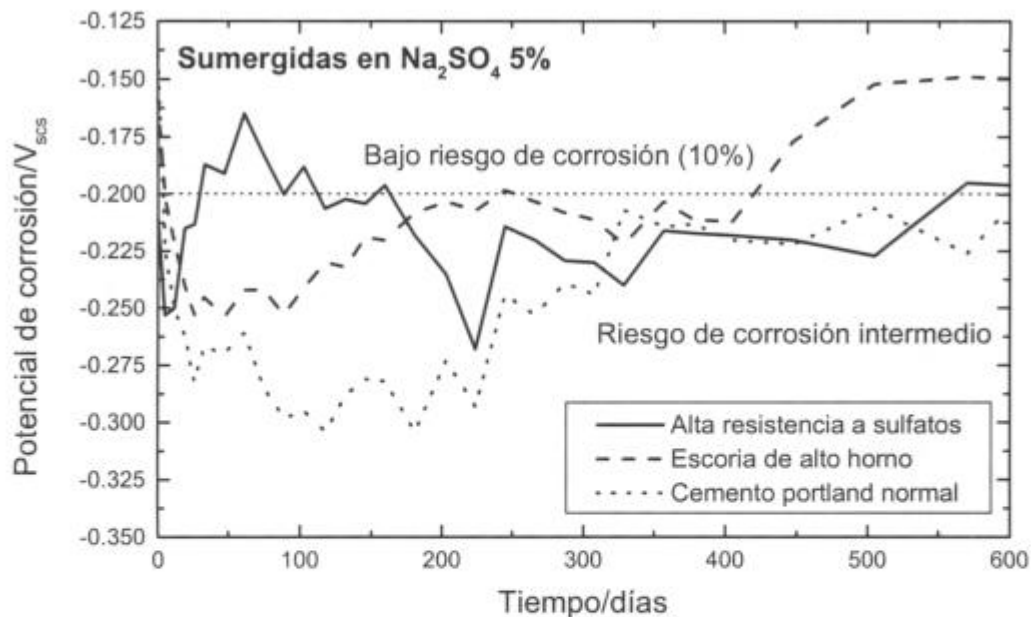


Figura 5.11 Evolución del potencial de corrosión en función del tiempo de las barras de acero correspondientes a las probetas sumergidas parcialmente en una solución de Na₂SO₄ 5%.

En las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 se muestran los resultados obtenidos de densidad de corriente de corrosión en función del tiempo, para las tres condiciones ensayadas. A excepción de las probetas CPN parcialmente inmersas en solución conteniendo cloruros y sulfatos, las barras de acero de las demás probetas presentan valores de i_{corr} que son aproximadamente iguales a $0,01 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ lo cual confirma que el acero se encuentra al estado pasivo. Estos valores son todavía menores al umbral comúnmente considerado para acero en estado pasivo de corrosión ($i_{\text{corr}} < 0,1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) (Andrade, 1990).

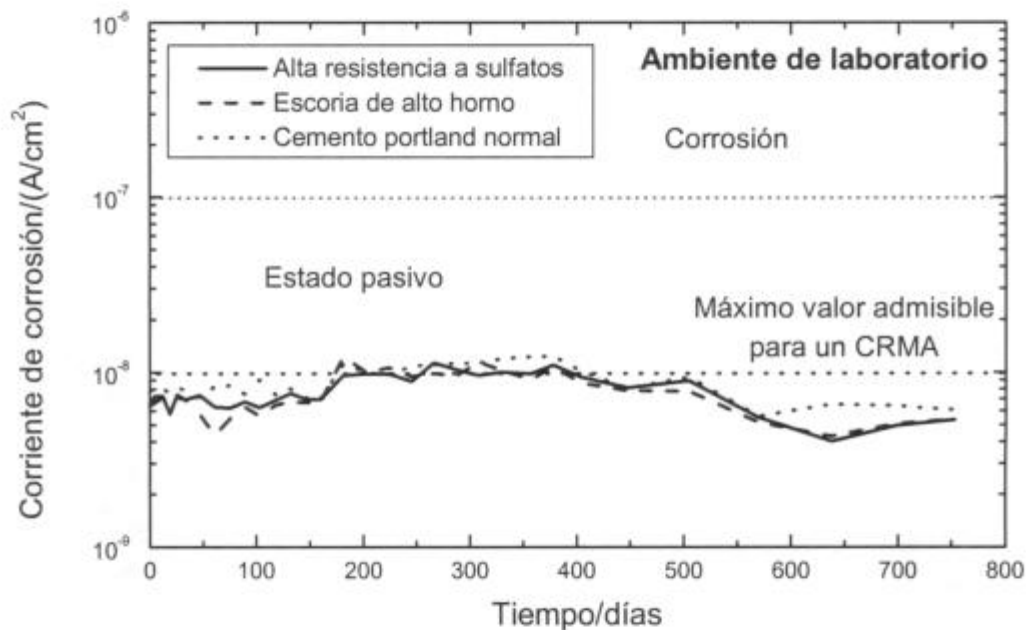


Figura 5.12 Evolución de la densidad de corriente de corrosión en función del tiempo de las barras de acero correspondientes a las probetas expuestas al ambiente de laboratorio

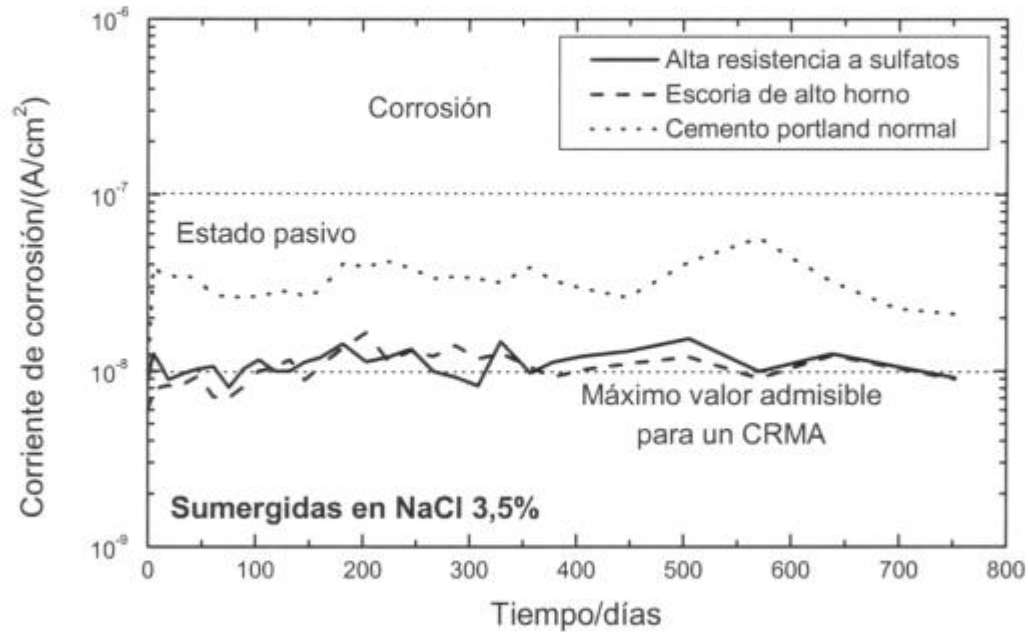


Figura 5.13 Evolución de la densidad de corriente de corrosión en función del tiempo de las barras de acero correspondientes a las probetas sumergidas parcialmente en solución NaCl 3,5%.

La figura 5.15 presenta la evolución en el tiempo de la resistividad eléctrica del hormigón (ρ) correspondiente al hormigón CPN sometido a las distintas condiciones de exposición (los hormigones ARS y EAH presentaron un comportamiento similar en el tiempo). La resistividad eléctrica de los hormigones presentó una tendencia creciente en el tiempo aún en las probetas expuestas en inmersión. El hormigón elaborado con cemento EAH, presentó los valores más elevados de ρ , alcanzando, al cabo de 750 días de exposición, valores de $\rho \approx 50 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ en las probetas expuestas al laboratorio y aproximadamente $18 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ en las probetas parcialmente inmersas.

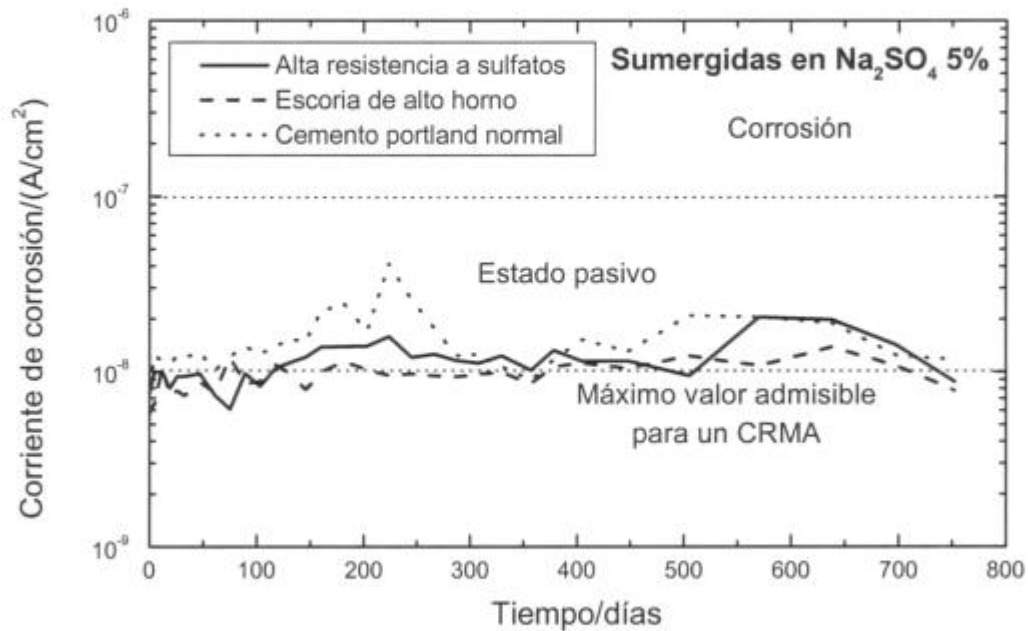


Figura 5.14. Evolución de la densidad de corriente de corrosión en función del tiempo de las barras de acero correspondientes a las probetas sumergidas parcialmente en solución Na_2SO_4 5%.

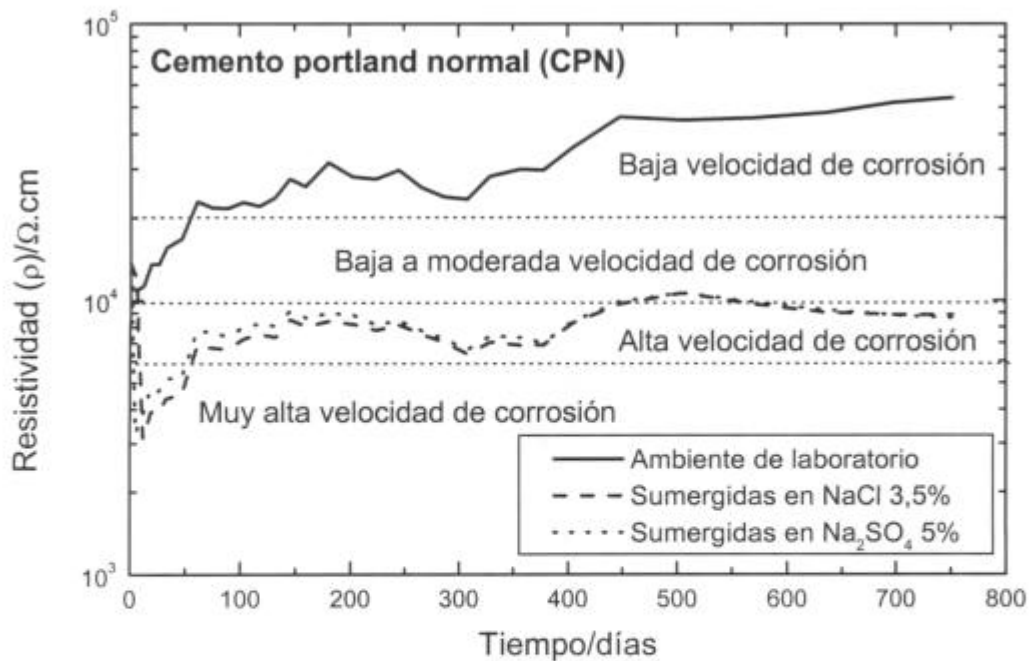


Figura 5.15. Evolución de la resistividad eléctrica con el tiempo del hormigón fabricado con cemento Portland normal (CPN) en las tres condiciones ensayadas.

Los hormigones ARS y CPN presentaron un comportamiento comparable entre sí, siendo sus valores de ρ un 35 % más bajos a los medidos en el hormigón EAH.

5.2.3 Discusión

Los resultados obtenidos hasta la fecha reflejan que, en las tres condiciones de exposición analizadas, las barras de acero se encuentran en estado pasivo. Si bien los potenciales de corrosión de las barras correspondientes a las probetas expuestas en inmersión presentan valores cercanos a $-0,2 V_{CSC}$, en ningún caso estos valores son menores a $-0,35 V_{CSC}$. Este valor es comúnmente considerado como límite por debajo del cual el acero se encuentra al estado activo (ASTM C 876) los valores de i_{corr} son, en todos los casos, inferiores al valor umbral de densidad de corriente ($i_{corr} = 0,1 \mu A.cm^{-2}$) por debajo del cual el acero es considerado pasivo debido a que su velocidad de corrosión es despreciable (Andrade, 1990) hay que tener en cuenta que una densidad de corriente de corrosión igual a $0,1 \mu A.cm^{-2}$ equivale a una pérdida de espesor de aproximadamente $1,1 \mu m/año$ (suponiendo que la corrosión del acero es uniforme). Esto representa al cabo de 300 años (vida útil estimada de los repositorios de media actividad) una disminución en el diámetro de la armadura que varía entre aproximadamente 300 a 600 μm . Resultados publicados en la bibliografía (Schiessl, 1975) revelan 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 a valores de aproximadamente 30 a 50 μm . Por consiguiente, el criterio de durabilidad basado en el valor de densidad de corriente crítica (i_{corr}) igual a $0,1 \mu A.cm^{-2}$ resulta ser inadecuado para este tipo de instalaciones. Investigaciones realizadas por Andrade y colaboradores (Andrade, 1994) sugieren que para el caso de los CRMA el valor crítico de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) debe ser un orden de magnitud menor al anteriormente indicado, es decir, $0,01 \mu A.cm^{-2}$. De acuerdo a este criterio de durabilidad, las barras de acero correspondientes a las probetas CPN parcialmente inmersas en las soluciones que contienen iones cloruro y sulfato presentan velocidades de corrosión levemente excesivas. Sin embargo, para arribar a conclusiones definitivas acerca del comportamiento de los hormigones ensayados se deberá esperar a ver como evolucionan las tendencias a mediano y largo plazo, ya que tal como se puede apreciar en la figura 9, la resistividad eléctrica de los hormigones (ρ) se incrementa en forma sostenida, lo cual refleja el continuo proceso de

curado que manifiesta el hormigón lo cual podría provocar una disminución de la velocidad de corrosión del acero (Alonso, 1988; Morris, 2002). Por otra parte, este proceso puede verse alterado por el progresivo incremento en la concentración de iones cloruro, sulfato o por la carbonatación del hormigón.

Sin embargo, en la predicción de la vida útil del hormigón armado para fabricar los repositorios de residuos radioactivos de media actividad (Andrade, 1994), un punto a tener en cuenta, es que de acuerdo con el Diagrama de Tuutti (figura 5.15) (Tuutti, 1982), en el diseño del mismo, no debe ser considerado ningún 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. Esto es debido a que una vez que el acero se ha despasivado por la llegada de los compuestos agresivos, el tiempo necesario para alcanzar un grado de deterioro inaceptable, es demasiado corto respecto del tiempo de vida estimado para el contenedor

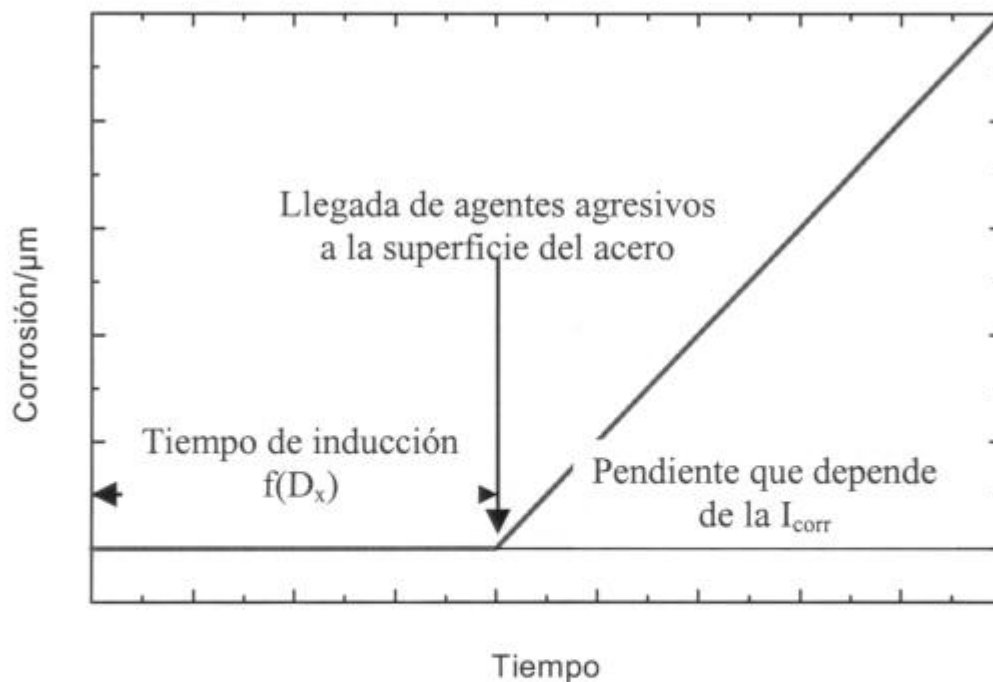


Figura 5.15 Diagrama de Tuutti

5.3 El Contenedor de Residuos de Media Actividad (CRMA)

A la fecha se han construido tres contenedores a escala real empleando un diseño de mezcla similar al ARS descrito anteriormente (dentro del convenio CNEA/INTI). Uno de estos contenedores ha sido instrumentado instalando durante su construcción un dispositivo de electrodos que permite monitorear la evolución en el tiempo de los parámetros electroquímicos. Dicho dispositivo consiste de una barra de acero de 8 mm de diámetro y 4 cm de longitud y un electrodo de referencia de titanio activado dispuestos de manera de obtener un espesor de recubrimiento de 20 mm. En la Figura 5.16 se presenta esquemáticamente las características del dispositivo de electrodos.

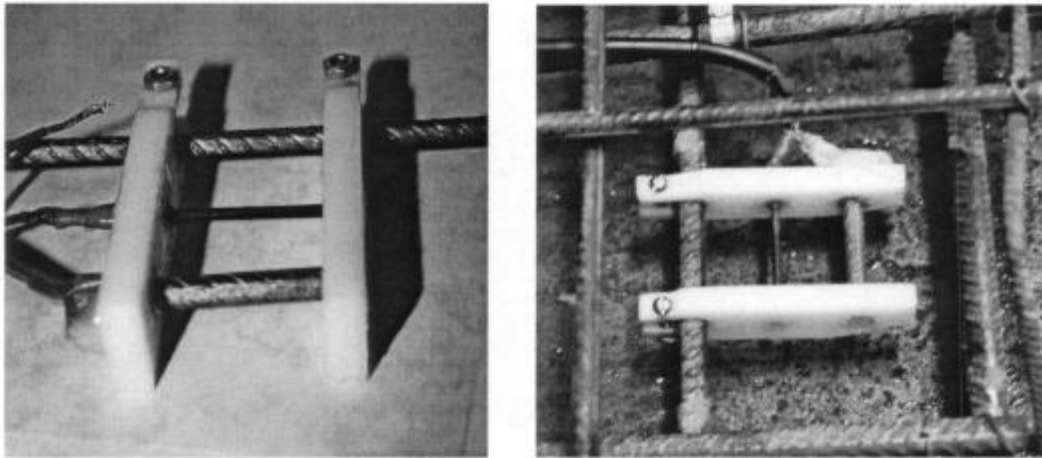


Figura 5.16. Dispositivo de electrodos utilizado para instrumentar el contenedor.

Se colocaron 4 dispositivos, dos sobre la cara exterior del contenedor y los restantes sobre la cara interior del mismo (figura 5.16 –derecha-). Los electrodos cuentan con conexiones eléctricas independientes y redundantes al exterior del contenedor.

El mencionado prototipo de contenedor a escala real se encuentra actualmente enterrado en terrenos del Centro Atómico Constituyentes (CNEA) para poder monitorear en campo las variables electroquímicas. En la figura 5.17 (a) puede verse el mencionado prototipo de contenedor en su actual emplazamiento y en la 5.17 (b) un mapa indicando su exacta orientación geográfica.



Figura 5.17 (a) Prototipo de contenedor instalado en el CAC



Figura 5.17(b) Ubicación geográfica del CRMA en el CAC

A la fecha se cuenta con resultados de E_{corr} medidos durante 900 días, tanto para los valores medidos en los sensores, como aquellos medidos en la armadura en 4 puntos del contenedor (figuras 5.18(a) y 5.18(b) respectivamente). Como puede verse los valores de E_{corr} medidos en el contenedor instrumentado, revelan que tanto las armaduras como los electrodos de acero (sensores), adquieren al cabo de aproximadamente 200 días de exposición un estado pasivo, presentando en todos los casos valores más positivos que $-0,2 V_{CS}$, y hasta los 900 días permanecen en la zona de pasividad.

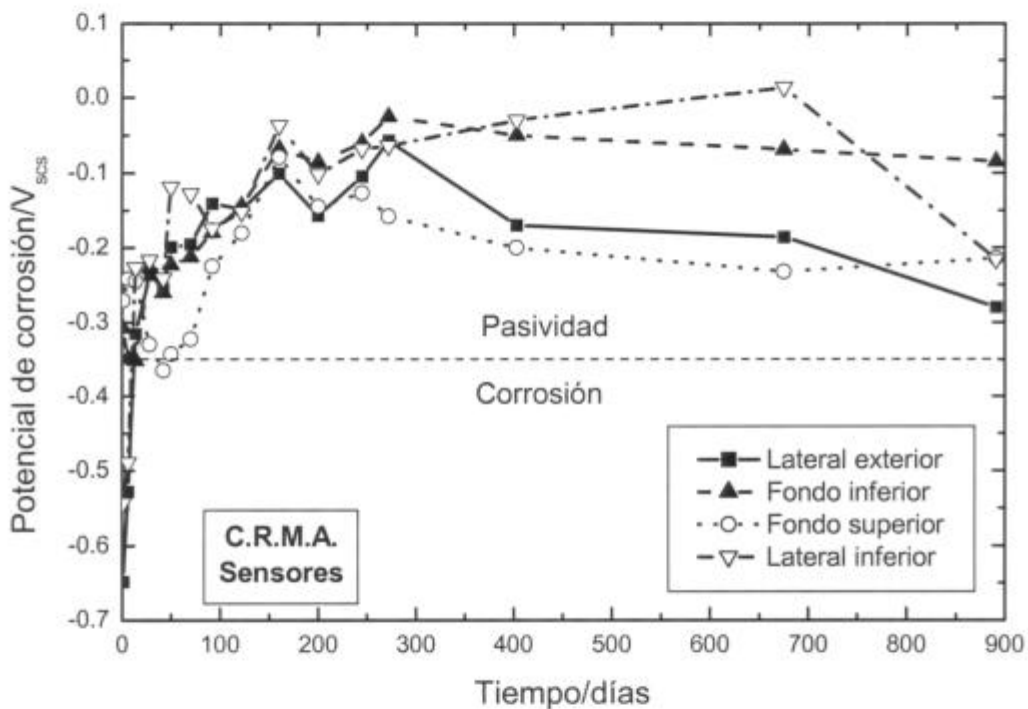


Figura 5.18(a) Potencial de corrosión en función del tiempo para los sensores medido en 4 posiciones dentro del CRMA

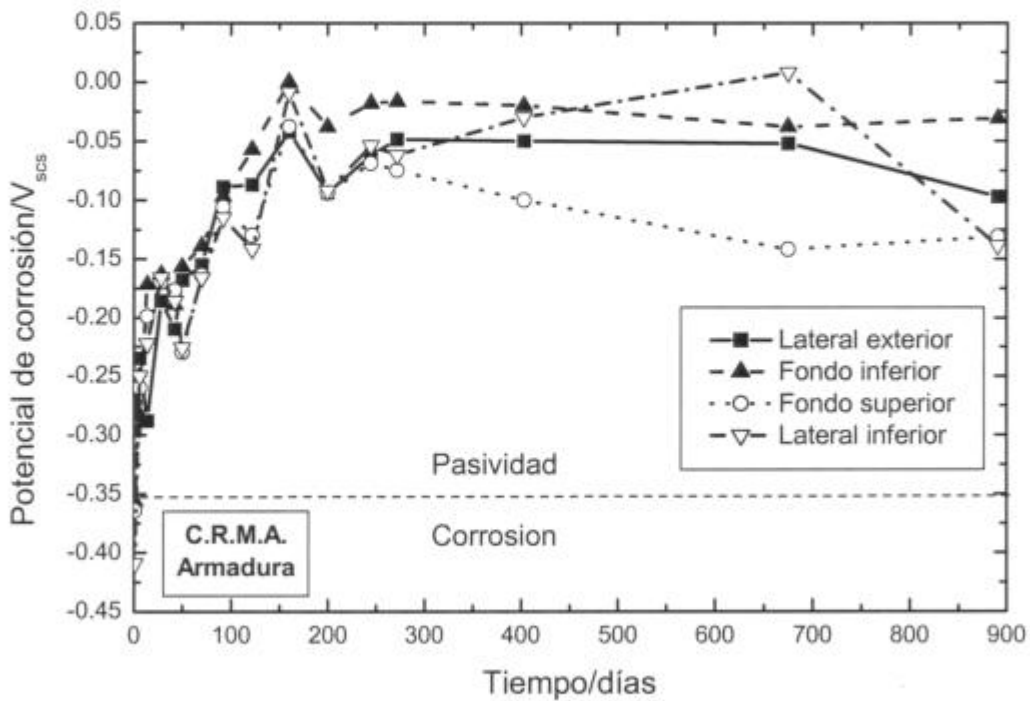


Figura 5.18(b) Potencial de corrosión en función del tiempo para la armadura medido en 4 posiciones dentro del CRMA

De aquí en más se seguirán las mediciones periódicas de E_{corr} y se medirán además R_p y R_s tanto por la técnica de LPR como de EIS, todo lo cual formará parte de futuros trabajos sobre este tema.

5.4 CONCLUSIONES

- Los hormigones en estudio proveen a las barras de acero de un estado pasivo de corrosión caracterizado por velocidades de corrosión inferiores a $0,1 \mu A \cdot cm^{-2}$ ($\approx 1 \mu m \cdot año^{-1}$).
- Para asegurar una vida útil de 300 años la velocidad de corrosión de las armaduras de los contenedores de residuos radiactivos de media actividad debe ser inferior a $0,01 \mu A \cdot cm^{-2}$ ($\approx 0,1 \mu m \cdot año^{-1}$). A excepción de las barras de acero contenidas en el hormigón CPN parcialmente inmerso en soluciones conteniendo cloruros y sulfatos, en los demás casos se cumple con este criterio de durabilidad.

- La resistividad eléctrica del hormigón presenta una tendencia creciente en el tiempo lo cual refleja el continuo proceso de curado que manifiesta el hormigón durante su etapa inicial.
- Para evaluar detalladamente el comportamiento de los hormigones ensayados frente a la corrosión del acero se deberá esperar a ver como evolucionan, a mediano y largo plazo, los distintos parámetros electroquímicos en estudio.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

A partir del presente trabajo, podemos extraer las siguientes conclusiones:

6.1 Barras de Acero SAE 1040

- Luego de 150 días de exposición, las barras de refuerzo de acero SAE 1040 de un hormigón armado sometido a ambiente de laboratorio permanecen en estado pasivo, mientras que las parcialmente sumergidas en soluciones de NaCl 3,5% y Na₂SO₄ 5%, y las sometidas a carbonatación acelerada presentan un comportamiento activo.
- Las mediciones de R_p por medio de la técnica de polarización lineal (RPL) o por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) producen valores que difieren entre sí en hasta un orden de magnitud.
- Los valores de B de la ecuación de Stern-Geary citados en la literatura para la corrosión de barras de acero de estructuras de hormigón, y los obtenidos en el presente trabajo a partir del trazado de las curvas de polarización presenta el algunos casos una diferencia de un factor 4.
- Para el caso de probetas expuestas a cloruro y a carbonatación acelerada, las i_{corr} medidas por pérdida de peso y las predichas con la ecuación de Stern-Geary son similares, mientras que en las probetas expuestas a ambiente de laboratorio y las parcialmente sumergidas en solución de sulfato, las i_{corr} predichas son 1 orden de magnitud menores.
- La predicción de i_{corr} a partir de las mediciones de R_p , sólo es factible con un error dentro del orden de magnitud dependiendo de las condiciones de exposición.
- El uso de técnicas electroquímicas para predecir la velocidad de corrosión de armaduras depende de las condiciones de exposición y acorde a ello se debe ser muy cuidadoso al elegir un valor de la constante B de la ecuación de Stern-Geary y no

debería usarse para cualquier condición de exposición un valor de B para “estado activo” y otro “estado pasivo” como generalmente se hace.

6.2 Acero AISI 304

- Los valores de i_{corr} obtenidos a partir de pérdida de peso de las barras tienen buena correlación con aquellos calculados a partir de la constante B obtenida mediante las pendientes de Tafel y el Rp integrado durante 150 días sólo para probetas sometidas a ataque por iones sulfato. Para aquellas expuestas a ambiente de laboratorio Para las otras tres condiciones (laboratorio, cloruros y carbonatadas) no hay una buena correlación de valores.
- Para valores de i_{corr} obtenidos a partir de mediciones de EIS, RPL, y CP existe una muy buena correlación para probetas expuestas en ambiente de laboratorio, los valores de i_{corr} obtenidos por CP e EIS son coincidentes y el obtenido por RPL esta en el mismo orden. Para las probetas sometidas a sulfatos, los valores de i_{corr} medidos a partir de RPL e EIS presentan una buena correlación entre sí, pero no con el valor obtenido por CP. Para hormigón carbonatado, hay buena correlación entre los valores de i_{corr} calculados a partir de RPL y CP, pero no con el obtenido por EIS. Para probetas sometidas a cloruros no hay una buena correlación entre valores de i_{corr} , ya que existe hasta un orden de magnitud entre los valores obtenidos por las 3 técnicas empleadas.
- Aquí sería útil profundizar el estudio para el acero inoxidable con el objetivo de poder contar con datos a largo plazo ya que posiblemente al no presentar las barras ataque corrosivo evidente, la técnica de pérdida de peso podría no conducir a resultados satisfactorios.
- Debido a la evidencia experimental sería recomendable el acero AISI 304 como material de refuerzo del hormigón armado independientemente del tipo de cemento utilizado ya que no ha presentado corrosión apreciable para ninguna de las condiciones de exposición durante el periodo de ensayo.

- Para estructuras críticas, una buena opción es utilizar un refuerzo con barras de acero SAE 1040 pero con un cemento de altas prestaciones, como por ejemplo el resistente a sulfatos (ARS) con el que se construyó el prototipo del CRMA. Pero otra opción interesante podría ser el uso de acero inoxidable como material de refuerzo con un cemento portland normal.

6.2.1 Ventajas del uso de acero AISI 304 para barras de refuerzo en estructuras de relevancia

Numerosos países experimentan problemas creados por una infraestructura en deterioro (www.stainless-rebar.org/economics). Esto frecuentemente necesita costosas reparaciones o reemplazo de estructuras importantes –muchas de ellas solo después de una relativamente corta vida útil. Enfrentadas a este problema las autoridades solicitan, se haga énfasis en costos de ciclos de vida útil para nuevos proyectos de construcción, en oposición a considerar solo los costos de capital inicial. Este enfoque permite centrar la atención en costos totales, incluyendo la frecuencia y costo de futuros trabajos de mantenimiento y reemplazos.

Una opción interesante sería usar barras de refuerzo construidas de acero AISI 304. Si bien su costo es mayor que las barras de acero SAE 1040 en la figura 6.1 se ve que si bien esto requiere de una más alta inversión inicial a un mediano y largo plazo esta se ve amortizada debido a que al usar barras de refuerzo de acero inoxidable no se requiere prácticamente intervenciones para reparaciones o reemplazos en la estructura al contrario de usar barras de acero al carbono ya que como se muestra en el gráfico pasado un cierto tiempo el costo se incrementa de manera significativa debido a costos de reparación y/o reemplazos.

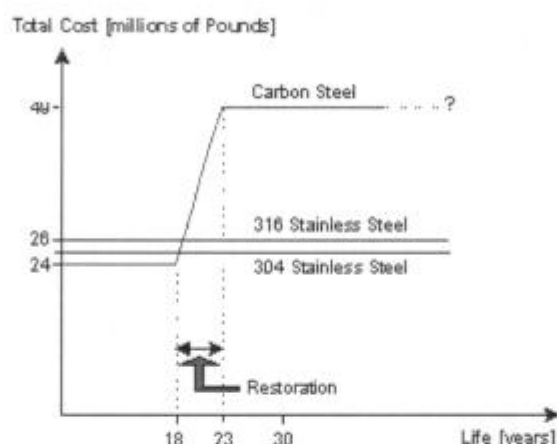


Figura 6.1 Costo total de una estructura en millones de libras (UK) vs tiempo de vida en años de una estructura de hormigón armado.

Otras de las ventajas de usar acero inoxidable como material de refuerzo en estructuras de hormigón armado se enumeran a continuación:

- Buena resistencia a la corrosión
- Reducido costo de vida útil para estructuras de hormigón armado.
- Buenas propiedades mecánicas (capaces de ser dobladas en “U”).
- Buena soldabilidad.
- Sin recubrimientos que puedan fisurarse o romperse.
- Sin daños de recubrimiento para reparar
- Sin extremos “libres” que haya que recubrir o tapar
- Magnético o no magnético de acuerdo a la aleación empleada
- Buenas propiedades mecánicas a altas y bajas temperaturas.

Como ya se mencionó anteriormente la aplicación es crítica y una situación como la que se ilustra en la figura 6.2 debido la necesidad de efectuar una reparación de la estructura de hormigón armado del CRMA por daño provocado por corrosión sería sencillamente impensable y es por ello se ha tenido en cuenta en el diseño, que no exista la posibilidad de daño por corrosión durante la vida útil del contenedor .



Figura 6.2 Reparación de la estructura de un CRMA debido a daños por corrosión, se evitará con estudios y un diseño apropiado.

Bibliografía

- Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón (AATH). “Durabilidad del hormigón estructural”, AATH, 2001.
- Alonso M. C., C. Andrade, J. A. Gonzales. “Relation between concrete resistivity and corrosion rate of the reinforcement in carbonated mortar made with several cement types”. *Cem. Concr. Res.*, 18, 687 (1988).
- Andrade C., J.A. González. “Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements”. *Werkstoffe und Korrosion*. 29 515-519 (1978).
- Andrade C., M. C. Alonso. Values of corrosion rate of steel in concrete to predict service life of concrete structures. Application of accelerated corrosion tests to service life prediction of materials. ASTM-STP 1194, G. Cragolino, N. Sridhar, Eds., Philadelphia, 282-295 (1994).
- Andrade C., M. C. Alonso and J. A. Gonzalez, “Corrosion Rates of Steel in Concrete”, ASTM STP 1065, N. S. Berke, V. Chaker, and W. D. Whiting Eds., American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 29 (1990).
- Andrade C., V.Castelo, M.C.Alonso, J.González. “The determination of the Concrete Rate of Steel Embedded in Concrete by the Polarization Resistance and AC Impedance Methods”, pp.43-63 en *Corrosion Effect of Stray Currents and the Techniques for Evaluating Corrosion of Rebars in Concrete*, ASTM STP 906, V.Chaker, Ed., ASTM, Philadelphia (USA), 1986.
- ASTM C 876, “Standard test method for half-cell potential for uncoated reinforcing steel in concrete”, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1987.

- ASTM G1-90 (Reapproved 1999), "Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens", American Society for Testing and materials, Philadelphia, 1999.
- Bentur A., S.Y. Diamond, N. Berke, "Steel corrosion in concrete. Fundamentals and civil engineering practice". E&FN Spon, Londres 1997, p. 53.
- Carranza R. "Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión" Instituto de Tecnología Prof. Jorge Sabato UNSAM/CNEA IT/A-157/94 (1994).
- Comité Euro-International Du Béton (CEB) "Durable Concrete Structures. Design Guide", Thomas Telford Publisher (1992)
- Galvele J; Duffó G. "Procesos de Corrosión". PMM/A-171/95 IT/A-51/95, Instituto de Tecnología "Prof. J. Sabato" (1995).
- Giaccio G., C. Rocco, R. Zerbino. "Hormigones de alta resistencia, microestructura y características de la matriz". *Rev. Hormigón*, 20, 33-42 (1991).
- Hoff C. "Durability of offshore and marine concrete structures. Proceedings 2nd International Conference of Durability of Concrete", Montreal, Canada, ACI-SP 126, 1, 33-64 (1991).
- IRAM-IAS Proyecto de norma Argentina U500-26 "Barras de acero conformadas de dureza natural, para armaduras de hormigón armado" (1989).
- Isaia G. C., A. L. Gastaldini. "The durability of high performance concrete. A material for sustainable and durable structures Proceedings" 5^{to} Congreso Iberoamericano de patología de las construcciones. Montevideo, Uruguay, 465-472 (1999)

- Moreno M., "Corrosión electroquímica del acero en hormigón. Simulación en soluciones". Tesis de Maestría. Instituto de Tecnología Prof. J. Sabato (2000).
- Morris W., A. Sagués, E. Moreno. "Practical evaluation of the resistivity of concrete using a Wenner array probe". *Cem. Concr. Res.*, 26, 1779 (1996).
- Morris W., A. Vico, M. Vazquez, S.R. de Sanchez, "Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements". *Corros. Sci.* 44 81-99 (2002).
- Morris W., "Procesos de corrosión en estructuras de hormigón armado expuestas al ambiente marino", Tesis Doctoral, UNMdP (Argentina), (2001).
- Nepper P., B. W. Kristensen. "Long-term durability of special high strength concrete. Proceedings" 3rd International Conference of Durability of Concrete. Nice, France, ACI SP-145, 173-190 (1994).
- Pourbaix M. "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" NACE (1974).
- Ramallo T. R., M. H. Pahissa, G. Mansilla, L. Checmarew, "Durable concrete for medium radioactive waste in a surface disposal facility". Proceedings Post Conference Seminar 10 on Waste Repository Technology and Management - ENRESA, Iguazú, Argentina, 41-65 (1995).
- Sagués A., "Lecture notes on Electrochemical Impedance Spectroscopy for corrosion testing". Department of Civil Engineering and Mechanics, University of South Florida, 1994.
- Sagués A. , "Critical issues in electrochemical corrosion measurement techniques for steel in concrete" p.p. 141, NACE ,1991.

- Sagües A., "Corrosion measurement techniques for steel in concrete" p.p. 153, NACE, 1993.
- Sagües A., "Scan rate on the determination of polarization diagrams: Application to steel in concrete". NACE ,1994.
- Schiesl P., M. Raupach, "Corrosion of Reinforcement in Concrete", C. L. Page, K. W. J. Treadaway and P. B. Bamforth Eds., Elsevier Applied Science, London (1990).
- Schiessl P.. "Relation between the crack width and the amount of corrosion at the reinforcement", Betonwerk+Fertigteile-Technik, 12, 534-598 (1975).
- Stern M. and A. L. Geary. "A theoretical analysis of the shape of polarization curves". *J. Electrochem. Soc.*, 104, 56 (1957).
- Tretiakov A., Rozhnenko M. "Trabajos de hormigón y de armadura" Editorial Mir (1986).
- Tuutti K., Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete Institute, Stockholm (1982).
- www.cnea.gov.ar/residuos, 20-03-02
- www.stainless-rebar.org, 25-03-02.

