



GERENCIA DE PROTECCION RADIOLOGICA Y SEGURIDAD

REPO-20

07.87.49
CNEA-NT 16/87

USO DEL PLOMO EN CONTENEDORES DE
RESIDUOS RADIOACTIVOS DE ALTA
ACTIVIDAD: ESTUDIO DE RESISTENCIA
A LA CORROSION

De Micheli, S.M. de; Wexler, S.B. de
Cassibba, R.O.; Fernandez, S.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
BUENOS AIRES - ARGENTINA

1987



REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE PROTECCION RADIOLOGICA Y SEGURIDAD

REPO-20

07.87.49
CNEA-NT 16/87

USO DEL PLOMO EN CONTENEDORES DE
RESIDUOS RADIOACTIVOS DE ALTA
ACTIVIDAD: ESTUDIO DE RESISTENCIA
A LA CORROSION

De Micheli, S.M. de; Wexler, S.B. de
Cassibba, R.O.; Fernandez, S.

Este trabajo fue presentado en el Simposio International sobre "Siting, Design and Construction of Underground Repositories for Radioactive Wastes", realizado en Hannover, Rep. Fed. de Alemania, del 3 al 7 de marzo de 1986. (IAEA-SM-289/22).

BUENOS AIRES
1987

INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

E52.00

CONTAINERS
CORROSION RESISTANCE
GROUND WATER
HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTES
LEAD
MATERIALS TESTING
RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL
RADIOACTIVE WASTES MANAGEMENT
REPOSITORIES (*)
UNDERGROUND DISPOSAL

(*) Not shown in INIS Thesaurus 1985.

USO DEL PLOMO EN CONTENEDORES DE RESIDUOS RADIACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD: ESTUDIO DE RESISTENCIA A LA CORROSION

S.M. de De Micheli, S.B. de Wexler, R.O. Cassibba, S.Fernández

RESUMEN

Se estudió el comportamiento del plomo frente a la corrosión en medios simulados de un repositorio subterráneo de residuos radiactivos de alta actividad. Se emplearon técnicas de polarización potencioestática y se determinaron las velocidades de corrosión por pérdida de peso, entre 18°C y 80°C. Los medios estudiados fueron: aguas subterráneas, suspensiones de bentonita y soluciones de cloruro, acetato y nitrato de sodio, cubriendo un rango apreciable de concentraciones. El aumento de la temperatura significó en un aumento de la corrosión, siendo especialmente notable en los medios que dan sales solubles de plomo. El efecto de la concentración fue más complejo. Para soluciones de cloruro, la corrosión disminuyó considerablemente con la concentración. Para acetato y nitrato no se encontraron diferencias apreciables entre 10^{-1} M y 10^{-4} M observándose siempre una corrosión muy elevada a 75°C. En aguas subterráneas y suspensiones de bentonita la corrosión fue relativamente baja, aún en las condiciones más agresivas (75°C y saturación con oxígeno). Se inició el estudio del efecto galvánico que podría ocasionarse por la exposición simultánea al medio del plomo y el material de la cubierta externa del contenedor. Se determinaron las velocidades de corrosión del ánodo por corriente galvánica y pérdida de peso, en agua subterránea a 75°C. Los materiales estudiados fueron el acero inoxidable austenítico, el titanio y el acero al carbono. Para los dos primeros, el plomo actuó como ánodo; para el tercero el plomo fue cátodo a temperatura ambiente y sufrió una inversión a 75°C pasando a ser ánodo. En este último por la corrosión del plomo fue algo menor que en los otros pares pero siempre considerablemente superior a la del plomo desacoplado.

1. INTRODUCCION

Las bases conceptuales para un repositorio de residuos radiactivos de alta actividad en la Argentina (1) contemplan la utilización del plomo como uno de los principales componentes del contenedor. Este deberá actuar como una barrera de ingeniería, asegurado la aislación de los radio-nucleidos por un período de aproximadamente 1000 años. Se hace por lo tanto imprescindible el conocimiento del comportamiento frente a la corrosión del contenedor en el medio del repositorio.

La información sobre el comportamiento del plomo en estos medios es escasa (2,3,4,5,6) y la mayoría de los trabajos se basan en datos obtenidos en otros medios naturales (agua de mar, atmósfera, suelos) o en el estudio de piezas arqueológicas (7,8), sin considerar las condiciones particulares de este sistema, como la temperatura, presión, flujo de agua, variación de la concentración de sales, suministros de oxidantes, etc.

El efecto de la concentración de sales es muy complejo, el plomo se pasiva por la formación de una capa salina superficial cuya composición y poder pasivante depende fuertemente de la concentración relativa de especies pasivantes y agresivas. Por otra parte la temperatura juega también un papel importante ya que influye directamente en la solubilidad de la capa salina.

En el presente trabajo se inició el estudio sistemático del comportamiento del plomo en medios simulados del repositorio, utilizando técnicas de polarización potenciostática y determinando la velocidad de corrosión por pérdida de peso. La temperatura máxima de estudio fue de 80°C, correspondiendo a la mayor temperatura esperada en el repositorio. En todos los casos se encontró que al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de corrosión del plomo, siendo este efecto más notable en medios que dan sales solubles de plomo como productos de corrosión. El contenedor de plomo, de 10 cm de espesor, será protegido exteriormente por una lámina metálica de un material aún no establecido. Para predecir la vida útil del contenedor será necesario conocer el efecto galvánico. Se inició el estudio del comportamiento galvánico del plomo en agua subterránea en relación al acero inoxidable AISI 304, Titanio Gr 2 y acero SAE 1010.

2. EXPERIMENTAL

2.1. ENSAYOS DE POLARIZACION

Las probetas de plomo fueron obtenidas por laminación de una barra de 8 mm de diámetro de plomo de alta pureza (99,999%). La secuencia de pulido fue: papel 600, dos segundos en el reactivo ácido acético glacial-agua oxigenada y diamante (un cuarto de micrón). Antes de cada ensayo se las dejó 24 horas en solución saturada de acetato de amonio, para remover la película de óxido. Se las polarizó catódicamente a -2,0 V(ECS) durante 20 minutos, previo al trazado de la curva de polarización.

Las probetas de acero al carbono SAE 1010, acero inoxidable AISI 304 y titanio Gr2 solamente fueron sometidas a pulido químico, a temperatura ambiente. Para el acero se usó el reactivo oxálico-sulfúrico-agua oxigenada, durante 60 minutos; para el inoxidable, nítrico-fluorhídrico durante 20 minutos y para el titanio fluorhídrico-agua oxigenada 30 a 60 segundos. Estas probetas fueron polarizadas catódicamente durante 20 minutos antes del trazado de las curvas de polarización.

La velocidad de barrido del potencial fue de 0,1 mVs⁻¹ y se usó un equipo PARC modelo 331-3. La celda electroquímica del equipo fue adaptada para los ensayos a temperatura elevada (80°C) usando un manto calefactor y un sistema de reflujo. La temperatura se mantuvo constante durante la experiencia con $\pm 2^\circ\text{C}$ de variación.

Se realizaron ensayos a potencial constante, registrando la variación de la corriente hasta aproximadamente cuatro horas, usándose probetas diferentes para cada potencial aplicado.

En todos los casos se observaron las probetas al microscopio electrónico de barrido para ver el tipo de ataque y/o los productos de corrosión formados.

2.2 ENSAYOS DE PERDIDA DE PESO

Las probetas de 8 cm² de área aproximada y 1 mm de espesor, fueron obtenidas por laminación de las barras de plomo. Fueron desengrasadas con acetona, lavadas con agua, secadas, pulidas químicamente dos segundos en el reactivo acético-agua oxigenada y dejadas 24 horas en solución saturada de acetato de amonio. Después de lavadas y secadas cuidadosamente se mantuvieron en el desecador hasta su pesada y colocadas inmediatamente en el medio de estudio. Las celdas, de 1,5 litros de capacidad, alojaban dos probetas para ensayo de pérdida de peso y una probeta para medida del potencial. El potencial fue medido contra un electrodo de calomel saturado (E C S) conectado a la celda por un puente salino. Las celdas se mantuvieron en baño termostático durante todo el ensayo, que fue de 60 días. Cuando se requirió burbujear gases (argón u oxígeno), se lo hizo durante dos horas diarias llevándose a nivel con agua destilada. En los demás ensayos el nivel de la solución no varió ya que las celdas eran razonablemente herméticas. Finalizado el ensayo las probetas fueron dejadas 24 horas en la solución de acetato de amonio saturado y pesadas, siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Los valores de pérdida de peso fueron corregidos por la pérdida ocasionada por el ataque químico. Se midió el pH de las soluciones antes y después del ensayo, siempre a temperatura ambiente.

Las probetas de acero SAE 1010, de 10 cm² de área y 1 mm de espesor, fueron tratadas del mismo modo que para los ensayos de polarización. El procedimiento para determinar la pérdida de peso fue similar al descrito para el plomo, corrigiéndose este valor por la pérdida ocasionada por ataque de la solución de pulido químico. El potencial a circuito abierto fue medido durante 30 días.

No se realizaron ensayos de pérdida de peso para acero inoxidable AISI 304 y titanio Gr2 midiéndose solamente la variación del potencial a circuito abierto durante 30 días.

Las probetas fueron observadas al microscopio electrónico de barrido, determinándose el tipo de ataque. Se determinaron las composiciones de los productos de corrosión por rayos X.

2.3 ENSAYOS DE CORROSION GALVANICA

Se utilizaron las mismas celdas que para las medidas de pérdida de peso, usando un dispositivo de soporte de las probetas que permitió la conexión externa de los pares y el retiro de las mismas al finalizar el ensayo, para su pesada. Entre los terminales eléctricos externos se conectó un multímetro de resistencia nula que permitió realizar diariamente la medida del potencial del par y de la corriente galvánica.

Se ensayaron los pares Pb-AISI 304; Pb-TiGr2; Pb-SAE 1010 con relaciones de áreas 1:1 y 1:10.

Las probetas fueron preparadas y tratadas con el procedimiento descrito en el ítem 2.2.

2.4 SOLUCIONES

Los medios de estudio fueron: agua subterránea natural (ASN); agua subterránea sintética (ASS); suspensiones de bentonita 10%; NaCl entre 5.10^{-4} M y 5.10^{-1} M; NaNO_3 entre 10^{-3} M y 10^{-1} M; NaCH_3COO entre 10^{-4} M y 10^{-1} M; NaHCO_3 10^{-3} M, y mezclas de sales.

El agua subterránea natural provenía de la perforación a unos 500 m de profundidad de un macizo rocoso granítico de Gastre, Chubut. Su datación corresponde al Holoceno. El agua subterránea sintética se preparó a partir de agua destilada y reactivos analíticos p. a. En el Cuadro I se dan las composiciones químicas de las aguas subterráneas. Las suspensiones de bentonita se realizaron en agua destilada, solución 5.10^{-2} M de NaCl y agua subterránea sintética. La bentonita, de procedencia argentina, fue triturada y tamizada hasta malla 200. El análisis mineralógico indica que es predominantemente Montmorillonita con impurezas de Albita Oligoclasa y Cuarzo.

3. RESULTADOS

3.1 ENSAYOS DE POLARIZACION

Los ensayos se realizaron en el rango de temperatura de 20°C a 80°C , en medios aereados y deaereados. No se notó un efecto importante del deaerado en la rama anódica, existiendo apenas un pequeño corrimiento del potencial de corrosión hacia valores más nobles.

Para soluciones de cloruro de sodio el efecto de la concentración y de la temperatura fue especialmente notable. En soluciones 5.10^{-1} M, aparece un pico anódico a $-0,46$ V(ECS) seguido de una corriente límite cuya densidad depende fuertemente de la temperatura. Se calculó una energía aparente de activación de aproximadamente 10 Kcal/mol para esta región de pasividad. Las probetas mostraron, al microscopio electrónico de barrido, una capa de productos de corrosión cristalinos, menos compactos al aumentar la temperatura de ensayo. Para soluciones 5.10^{-2} M el pico anódico a temperatura ambiente es ancho y desaparece a 80°C ; Las probetas mostraron, en este último caso, escasos productos de corrosión superficial. A mayores diluciones no se observaron picos anódicos ni pasivación y la corriente aumenta continuamente con el potencial.

Para las soluciones de cloruro de sodio se realizaron también ensayos de voltametría cíclica a temperatura ambiente, variando el potencial entre -1 V (ECS) y $+2$ V(ECS), para diversas velocidades de barrido. En las soluciones 5.10^{-1} M se encontraron dos picos anódicos y uno catódico y no se observó evolución de oxígeno. Para la solución 5.10^{-2} M el pico anódico es ancho, seguido por un aumento importante de corriente y no aparece pico catódico. Al aumentar la velocidad de barrido el pico anódico se corre a valores más nobles y la corriente del pico presenta dependencia lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Para soluciones de nitrato de sodio, las curvas de polarización mostraron para todo el rango de concentraciones estudiadas, un ataque activo. Al aumentar la temperatura se encontró un aumento de la corriente anódica. Las probetas mostraron ataque generalizado con algunas regiones de picado geométrico.

En acetato de sodio el comportamiento fue similar a las soluciones de nitrato. En aguas subterráneas natural y sintética y en bicarbonato de sodio existe un rango importante de pasividad observándose poca influencia de la temperatura. Las probetas mostraban en estos medios una capa bastante compacta de productos de corrosión.

En la FIG. 1 se muestran las ramas anódicas de las curvas de polarización del plomo en diversas soluciones, a 80°C, notándose la mayor pasividad en las aguas subterráneas y en la solución de bicarbonato, con corrientes límites del orden de 10^{-4} Acm⁻².

En la FIG. 2 se muestran curvas de polarización del plomo, acero inoxidable AISI 304, acero SAE 1010 y titanio Gr2 en agua subterránea sintética a 80°C. En la misma figura se representan con cruces los valores de corrientes obtenidos a potencial constante para el plomo en este medio.

3.2 ENSAYOS DE PERDIDA DE PESO

Las velocidades de corrosión del plomo, obtenidas a partir de datos de pérdida de peso, se muestran en el Cuadro II, indicándose en cada caso el medio de estudio y la temperatura de ensayo. En la última columna se indica el tipo de ataque observado, una vez retirados los productos de corrosión. Se entiende como ataque generalizado superficial (G.S.) un ataque incipiente y uniforme de la superficie, como ataque generalizado intenso (G.I.) el revelado de la microestructura que corresponde a la estructura de solidificación deformada por laminación. El ataque localizado (L) comprende el ataque intergranular, picado o revelación de microestructura, sólo en parte de la probeta. No se incluyeron en este cuadro los valores de velocidad de corrosión obtenidos en medios deaereados con argón ya que los mismos no fueron reproducibles. En todos los casos se notó un incremento en los valores de pH al finalizar los ensayos; este incremento fue muy elevado en soluciones muy diluidas de sales y en agua destilada. En el caso de las suspensiones de bentonita no se notó cambio en el pH, confirmando así su efecto tampón. Los productos de corrosión, analizados por rayos X, indicaron un predominio de carbonato básico de plomo, en las aguas subterráneas y en las suspensiones de bentonita. En los otros medios se encontraron óxidos de plomo y mezclas de sales difíciles de identificar.

La variación del potencial del plomo a circuito abierto con el tiempo indicó que, para los medios más agresivos, el potencial de corrosión se corre a valores más catódicos mientras que el efecto es inverso para los medios pasivantes. Para el cloruro se nota que, al aumentar la concentración de la sal, aumenta el potencial de corrosión, indicando la formación de una capa salina más protectora.

Los ensayos de pérdida de peso del acero SAE 1010, en agua subterránea sintética a 75°C dieron una velocidad de corrosión de 0,051 mm a⁻¹; se notó que la corrosión es importante en los primeros días y disminuye considerablemente con el tiempo. Las probetas se cubrieron con una pátina oscura y brillante. El potencial a circuito abierto se inició a -0,7 V(ECS), a los dos días alcanzó valores de -0,4 V(ECS), y a los 30 días se ubicó aproximadamente a -0,3 V(ECS), indicando la formación de una capa protectora superficial.

3.3 ENSAYOS DE CORROSION GALVANICA

En la FIG.3 se representan las variaciones con el tiempo de las corrientes galvánicas y del potencial de los pares, en agua subterránea sintética a 75°C. Las corrientes galvánicas fueron consideradas positivas cuando el plomo actuó como ánodo. Se observó que los pares Pb-AISI 304 y Pb-Ti Gr2 se comportaron en forma similar, actuado el plomo siempre como ánodo. Los potenciales del par se ubicaron entre -0,35 V(ECS) y -0,30 V(ECS). En el caso del par Pb-SAE 1010, el plomo, inicialmente cátodo, se vuelve ánodo a los pocos días y el potencial del par pasa de -0,75 V(ECS) a -0,4 V(ECS) al finalizar el ensayo. A temperatura ambiente el acero SAE 1010 actuó como ánodo, mientras que para los otros pares lo fue el plomo.

En el cuadro III se tabularon los valores de velocidad de corrosión obtenidos por transformación faradaica de la carga que circuló por corriente galvánica y por medida de pérdida de peso. No se obtuvieron variaciones de peso por el AISI 304 y el Ti Gr2. En el cuadro se incluyeron las velocidades de corrosión de plomo y SAE 1010 desacoplados. Las velocidades de corrosión del plomo y SAE 1010 desacoplados. Las velocidades de corrosión del plomo obtenidas por pérdida de peso dieron valores mayores que las obtenidas por corriente galvánica, indicando autocorrosión. El efecto de la relación de áreas fue estudiado en el par Pb-AISI 304. Se observó que para la relación 1:1 la velocidad de corrosión del plomo fue cinco veces menor que para 1:10 en las mismas condiciones de ensayo.

4. DISCUSION

A partir de los resultados obtenidos por polarización anódica podemos inferir que las aguas subterráneas se comportan de un modo similar a una solución de bicarbonato de sodio, con formación de una capa pasivante de carbonato básico de plomo, aún a la temperatura relativamente elevada del repositorio. Se notó que el agua subterránea natural es más pasivante que la sintética, lo cual puede deberse al efecto sinérgico de los demás componentes de las aguas naturales.

Resultados similares se encontraron en las medidas de pérdida de peso, Cuadro II, donde la mínima velocidad de corrosión, a 75°C, se observó en el agua subterránea natural. La velocidad de corrosión de $1,3 \mu\text{m a}^{-1}$ es del mismo orden que las encontradas en otros medios naturales (7,9). Esta velocidad de corrosión extrapolada a 1000 años, indicaría que solamente un centésimo del contenedor de plomo sería atacado por el proceso corrosivo en estas condiciones. La saturación con oxígeno aumenta la corrosión pero la misma sigue siendo relativamente baja. La presencia de $\text{NaNO}_3 \ 10^{-2} \text{ M}$ en agua subterránea produce un efecto similar al del oxígeno, dando velocidades de corrosión del mismo orden y localizando el ataque. Por otra parte $\text{NaCl} \ 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en agua subterránea no parece tener mayor influencia sobre la velocidad de corrosión y tipo de ataque. Los ensayos realizados con suspensiones de bentonita mostraron que ésta actúa como un verdadero tampón manteniendo la velocidad de corrosión a niveles aceptables aún en las condiciones más agresivas, como sería la suspensión en agua destilada. La menor corrosión corresponde a la suspensión en agua subterránea.

Considerando la influencia de la concentración de sales podemos distinguir dos tipos de comportamientos. Para medios que dan sales muy solubles, como son las sales del plomo con nitrato y acetato, las velocidades de corrosión son siempre elevadas a 75°C y prácticamente independientes de la concentración. Se nota una influencia importante de la temperatura, Cuadro II, pasándose de $1,6 \mu\text{m a}^{-1}$ para 18°C a $516 \mu\text{m a}^{-1}$ a 75°C, para

soluciones 10^{-2} M de NaNO_3 . Este hecho está directamente relacionado a la variación de la solubilidad de las sales de plomo con la temperatura (10). Así el $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$ presenta una solubilidad de 19,4 gr/100 cm^3 a 19°C y es totalmente soluble en agua caliente.

En las soluciones de cloruro el efecto es diferente. El PbCl_2 tiene una solubilidad de 0,99 gr/100 cm^3 a 20°C y de 3,34 gr/100 cm^3 a 100°C (10). Si se consigue sobresaturación de la sal de plomo en la interfase electrodo-solución, el plomo retardará su disolución. La sobresaturación depende de la concentración del cloruro en el medio corrosivo y de la temperatura. Así, para soluciones muy diluidas, $5 \cdot 10^{-4}$ M, el comportamiento es similar al del agua destilada y al de las soluciones de aniones agresivos, Cuadro II. Un aumento de la concentración de cloruro traerá una disminución de la velocidad de corrosión, obteniéndose velocidades de apenas $5 \mu\text{m a}^{-1}$ para una solución 0,5 M de NaCl . Los resultados de voltametría y la energía de activación aparente calculada en este trabajo indican que el proceso de disolución del plomo en este medio es controlado por difusión a través de una película salina, confirmando así, para estas soluciones neutras, el mecanismo propuesto para la pasivación del plomo en ácido clorhídrico (11,12).

El cloruro actúa así como una especie inhibidora de corrosión para concentraciones entre el logaritmo $5 \cdot 10^{-3}$ y $5 \cdot 10^{-1}$ M a 75°C obteniéndose una relación lineal entre el logaritmo de la velocidad de corrosión y el logaritmo concentración de cloruro; resultados similares fueron encontrados a 25°C para otros rangos de concentraciones (13). La presencia de nitrato en soluciones de cloruro aumenta la velocidad de corrosión del plomo y localiza el ataque, Cuadro II, no habiéndose aún determinado para qué relación de concentraciones esto es válido.

Considerando las curvas de polarización en agua subterránea sintética a 75°C de los diversos metales estudiados en pares galvánico, FIG. 2, podríamos predecir que el plomo se comportaría como ánodo frente al titanio y al acero inoxidable, y como cátodo frente al acero y al carbono. Sin embargo, aunque se cumple lo predicho para los pares Pb-Ti Gr2 y Pb-AISI 304 , no ocurre lo mismo para el par Pb-SAE 1010 , Cuadro III. En este sistema el acero sólo se ataca durante los primeros días, existiendo buena coincidencia entre los datos de velocidad de corrosión por corriente galvánica y por pérdida de peso. El comportamiento del acero en este medio se debería a la formación de una pátina protectora que eleva su potencial a valores más nobles. Esto sólo ocurre a la temperatura de ensayo (75°C) ya que a temperatura ambiente el acero es siempre anódico, tal como ocurre en agua de mar (14). El plomo presenta en este par la menor velocidad de corrosión, siendo de todos modos aún demasiado elevada del punto de vista de la integridad del contenedor. Estas velocidades corresponden a los valores máximos de corrosión, ya que la corriente galvánica disminuye continuamente con el tiempo de ensayo y sólo el estudio de la cinética de corrosión permitirá hacer extrapolaciones realistas para 1000 años.

5. CONCLUSIONES

En las aguas subterráneas utilizadas en este trabajo, el plomo puro (99,999 %) presentó un buen comportamiento frente a la corrosión, hasta la temperatura de 80°C . En estos medios, naturalmente aereados, la velocidad de corrosión medida fue del orden de los micrones por año, coincidiendo con los datos provenientes de estudios en agua de mar y de piezas arqueológicas.

En aguas subterráneas saturadas con oxígeno o impurificadas con NaNO_3 10^{-2} M la velocidad de corrosión aumentó diez veces. Estos valores son aún aceptables para el diseño del contenedor propuesto.

La corrosión del plomo se vió afectada principalmente por la concentración y tipos de sales presentes en el medio. En medios de muy baja salinidad o en presencia de sales que dan productos de corrosión solubles de plomo, la velocidad de corrosión es muy elevada e inaceptable para el sistema propuesto.

La presencia de bentonita en suspensión es benéfica ya que limita considerablemente la corrosión del plomo aún en medios de alta agresividad. Existe sin embargo en estos sistemas el peligro de la localización del ataque.

Los pares galvánicos Pb-AISI 304 y Pb-Ti Gr2 mostraron un comportamiento similar en agua subterránea. En ambos casos el plomo se comporta como ánodo tanto para temperatura ambiente como a 75°C . La velocidad de corrosión del plomo es considerable y depende fuertemente de la relación de áreas. El par Pb-SAE 1010 tuvo un comportamiento diferente. A temperatura ambiente el plomo se mantuvo cátodo mientras que a 75°C sufre una inversión a los pocos días y se vuelve ánodo. Este último par es el más promisorio ya que es el que presenta la menor velocidad de corrosión del plomo.

CUADRO I: COMPOSICION QUIMICA DE LAS AGUAS SUBTERRANEAS

	A.S.N.	A.S.S.
pH	7,8	8,0
Calcio	8,20 mg. L ⁻¹	8,28 mg.L ⁻¹
Magnesio	4,40 mg. L ⁻¹	2,05 mg.L ⁻¹
Sodio	95,00 mg. L ⁻¹	80,20 mg.L ⁻¹
Potasio	2,70 mg. L ⁻¹	0,80 mg.L ⁻¹
Carbonato	0 mg. L ⁻¹	--
Bicarbonato	250,00 mg. L ⁻¹	199,00 mg.L ⁻¹
Sulfato	11,00 mg. L ⁻¹	18,80 mg L ⁻¹
Cloruro	21,00 mg. L ⁻¹	14,50 mg.L ⁻¹
Fluoruro	2,30 mg. L ⁻¹	0,39 mg.L ⁻¹
Nitrato	5,10 mg. L ⁻¹	--
Anhídrido carbónico libre	2,00 mg. L ⁻¹	--
Sulfuro	0,25 mg. L ⁻¹	--
Boro	0,08 mg. L ⁻¹	--

No detectado: hierro- manganeso- arsénico- litio- cobre- plomo- vana
dio- zinc- fosfato- amonio- nitrito- sílice.

A.S.N.: Agua Subterránea Natural

A.S.S.: Agua Subterránea Sintética

CUADRO II: VELOCIDAD DE CORROSION DEL PLOMO 99,999% EN DIVERSOS MEDIOS

MEDIO	T(°C)	V _C (mm.a ⁻¹)	TIPO DE ATAQUE
Agua destilada	75	0.5647	GI
A.S.N.	75	0.0013	GS
A.S.N. saturada en O ₂	75	0.0075	GS + L
A.S.S.	75	0.0034	GS
10 % Bentonita en agua dest.	75	0.0108	GS + L
10 % Bent.en NaCl 5.10 ⁻² <u>M</u>	75	0.0088	GS + L
10 % Bentonita en A.S.S.	75	0.0070	GS
NaCl 5.10 ⁻¹ <u>M</u>	75	0.0053	GS
NaCl 5.10 ⁻² <u>M</u>	75	0.0083	GS
NaCl 5.10 ⁻³ <u>M</u>	75	0.0237	GS + L
NaCl 5.10 ⁻⁴ <u>M</u>	75	0.4335	GI
NaCl 5.10 ⁻² <u>M</u>	20	0.0049	GS
NaNO ₃ 1.10 ⁻¹ <u>M</u>	75	0.4931	L
NaNO ₃ 1.10 ⁻² <u>M</u>	75	0.5169	L
NaNO ₃ 1.10 ⁻³ <u>M</u>	75	0.3859	GI
NaNO ₃ 1.10 ⁻² <u>M</u>	18	0.0016	GS
NaNO ₃ 1.10 ⁻² <u>M</u> +NaCl 5.10 ⁻² <u>M</u>	75	0.0307	GS + L
NaCH ₃ COO 1.10 ⁻¹ <u>M</u>	75	0.6640	GI
NaCH ₃ COO 1.10 ⁻² <u>M</u>	75	0.0221	GS + L
NaCH ₃ COO 1.10 ⁻³ <u>M</u>	75	0.5643	GI
NaCH ₃ COO 1.10 ⁻⁴ <u>M</u>	75	0.6139	GI
NaHCO ₃ 6,6 . 10 ⁻³ <u>M</u>	75	0.0104	GS
NaHCO ₃ 3,3 . 10 ⁻³ <u>M</u>	75	0.0112	GS
NaCl 5.10 ⁻² <u>M</u> en A.S.S.	75	0.0035	GS
NaNO ₃ 10 ⁻² <u>M</u> en A.S.S.	75	0.0075	GS + L
NaCH ₃ COO 1.10 ⁻² <u>M</u> en A.S.S.	75	0.0039	GS + L

GI: Generalizado intenso

GS: Generalizado superficial

L: Localizado

CUADRO III: VELOCIDAD DE CORROSION DE PARES GALVANICOS CON RELACION DE AREAS 1:10 EN A.S.S. A 75°C

PAR	VELOCIDAD DE CORROSION (mm.a ⁻¹)	
	Por corriente galvánica	Por pérdida de peso
Pb	0,0696	0,128
AISI 304	-	-
Pb	0,0747	0,091
TiGr2	-	-
Pb	0,0675	0,085
SAE 1010	0,213	0,201
Pb desacoplado	-	0,003
SAE 1010	-	0,051
desacoplado	-	

REFERENCIAS

- (1) Palacios, E. et al. "Bases conceptuales para la construcción de un repositorio en la Argentina". Internacional Conference on radioactive waste management. Seattle, Washington, may 16-20, 1983. Proceedings series. STI/PUB/649. vol 3: 179-190. REPO-09 . CNEA-NT 38/85.
- (2) Kärnbränslesäkerhet. "Corrosion resistance of titanium canisters lined with lead for final disposal of reprocessed and vitrified waste from nuclear reactors". Stockholm, KBS, 1978. KBS TR 107.
- (3) Mattson, E. "Canister materials proposed for final disposal of high level nuclear waste. A review with respect to corrosion resistance. Stockholm, KBS, 1981. KBS TR 81-05.
- (4) Gurnwell, W.E. "A survey of matrix materials for solidified radioactive high level wastes". Richland, Washington, Battelle Pacific Northwest Labs, 1981. PNL-UC-70.
- (5) Wei-Chen, I. "The use of lead for applications in nuclear waste disposal". New York, International Lead Zinc Research Organization Inc., 1982. LM-324.
- (6) Zanznica, A. "The use of lead in the containment system for the disposal of nuclear waste. Lead quality criteria and containment technology". Pb.80, 7th International Lead Conference. Madrid, 1980.
- (7) Tylecote, R.F. "The behavior of lead as a corrosion resistant medium undersea and in soils". London, British Nuclear Fuels Ltd., 1980.
- (8) Krisko, W.W. "Lead as a material for atomic waste containers". Metall; vol. 34, n°5, p. 433, (1980).
- (9) Wexler, S.B. de. "Resistencia a la corrosión del plomo en medios naturales. Revisión bibliográfica". Buenos Aires, CNEA, 1984. CNEA-DI 6/84. PMTM/R-14 (1984).
- (10) Weast, R.C. "Handbook of chemistry and physics". 5ta. edit. Cleveland, The Chemical Rubber Co., 1974.
- (11) Abd El-Rehim, S.S.; Abd El-Halim, A.M.; Foad, E.E. "Potentiodynamic and cyclic voltametric behaviour of the lead electrode in HCl solutions". Surface Technology; vol 18: p.313, 1983.
- (12) Ambrose, J. et al. "Reactions at the lead electrode/hydrochloric acid interface". J. Colloid Interf. Sci.; vol. 47, n°2, p. 441, (1974).
- (13) Abdul Azim, A.A. et al. "Corrosion behaviour of lead in salt solutions. I. Uncoupled lead electrodes". British Corros. J.; vol. 8, n° 3, p.76, (1973).

- (14) Gouda, V.K.; Shalaby, L.A. and Abdul Azim, A.A. "Corrosion behaviour of lead in salt solutions. II. Lead-steel coupled". British Corros. J. ; vol. 8, n°3, p.81, (1973).

LISTA DE FIGURAS

Fig.1. Curvas de polarización anódica del Pb 99,999 % a 80°C en diversos medios. Velocidad de barrido: 0.1 mVs⁻¹.

Fig.2. Curvas de polarización anódicas y catódicas en aguas subterráneas sintéticas a 80°C, aereada, velocidad de barrido: 0.1 mVs⁻¹. Los puntos marcados con (+) corresponden a la corriente anódica del Pb a potencial constante.

Fig.3. Variación de la corriente galvánica (símbolos vacíos) y del potencial de los pares galvánicos (símbolos llenos). Relación de áreas 1:10, en agua subterránea sintética a 75°C.

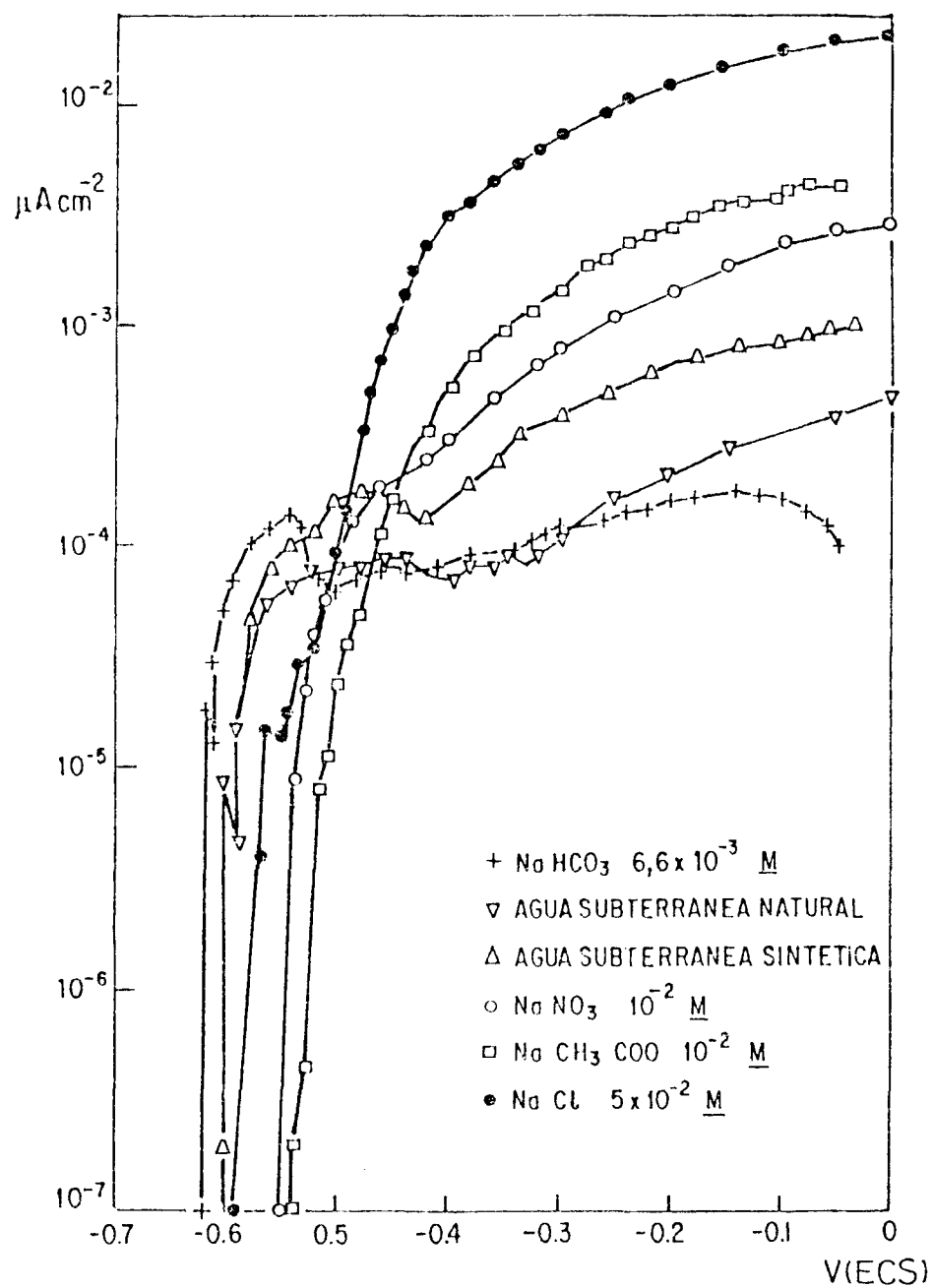


FIG.1- CURVAS DE POLARIZACION ANODICA DE
 Pb 99.999%, A 80°C EN DIVERSOS MEDIOS.
 VELOCIDAD DE BARRIDO: 0.1 mVs^{-1}

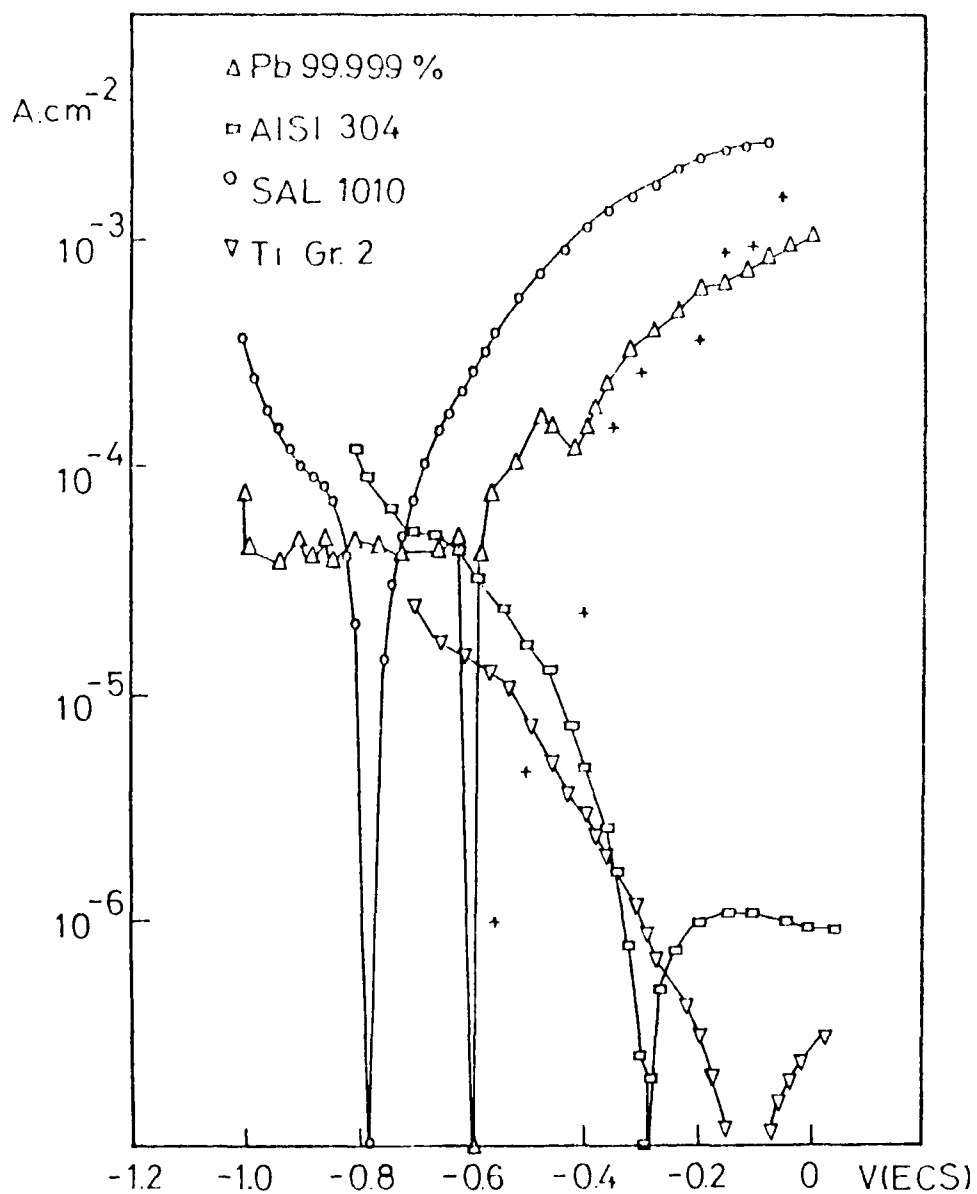


FIG. 2 - CURVAS DE POLARIZACION ANODICAS Y CATODICAS EN AGUAS SUBTERRANEAS SINTETICAS A 80°C, AEREADA, VELOCIDAD DE BARRIDO: 0.1 mVs⁻¹.

LOS PUNTOS MARCADOS CON (+) CORRESPONDEN A LA CORRIENTE ANODICA DEL Pb A POTENCIAL CONSTANTE.

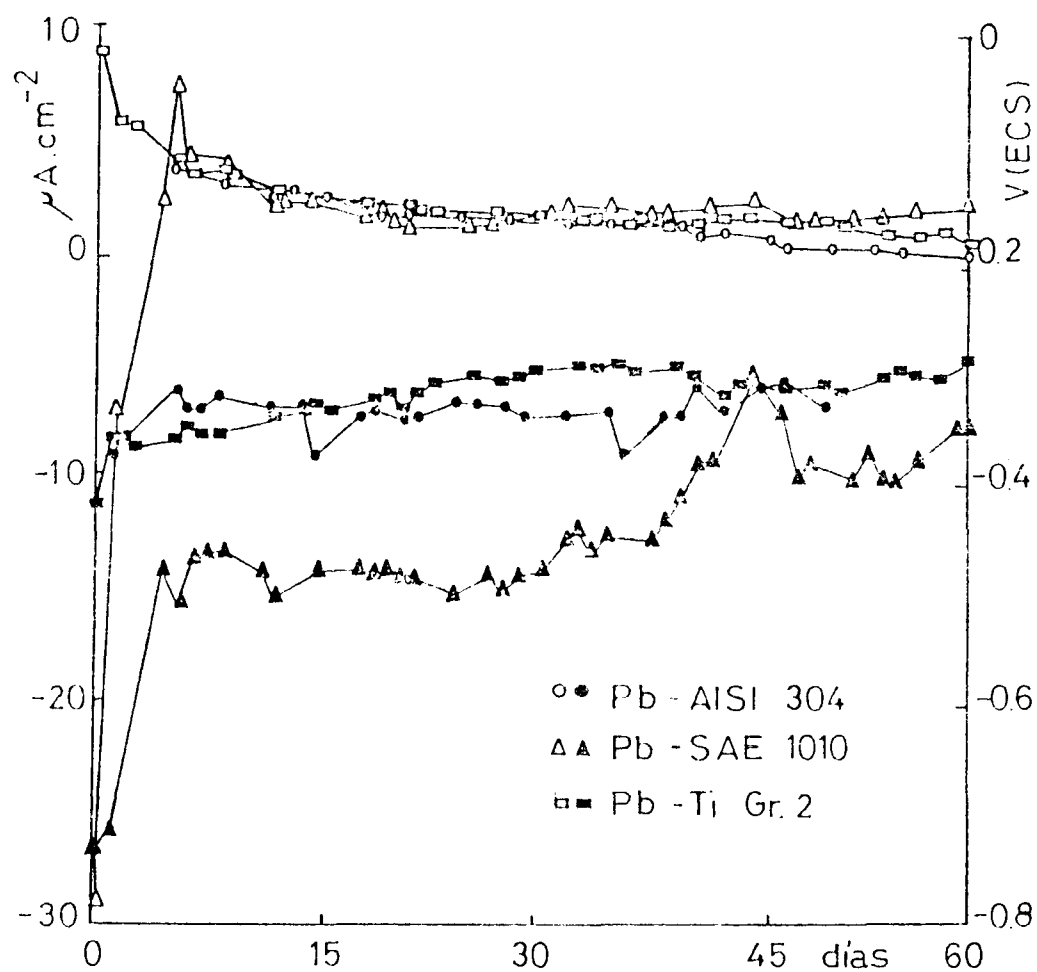


FIG.3 - VARIACION DE LA CORRIENTE GALVANICA (SIMBOLOS VACIOS) Y DEL POTENCIAL DE LOS PARES GALVANICOS (SIMBOLOS LLENOS). RELACION DE AREAS 1:10, EN AGUA SUBTERRANEA SINTETICA A 75°C.

- REPO-01 Beninson, D.; Migliori de Beninson, A.
"Radiological impact of radioactive waste management"
- REPO-02 Lucero Michaut, H.
"Aplicación de la geoestadística a la resolución de problemas estructurales en macizos rocosos homogéneos"
- REPO-03 Ventura, M.; Ferreri, J.C.
"Evolución temporal de un macizo granítico bajo cargas térmicas generadas por productos de fisión"
- REPO-04 Ventura, M.; Ferreri, J.C.
"Evolución temporal de un macizo granítico bajo cargas térmicas generadas por productos de fisión (estudio paramétrico)"
- REPO-05 Beninson, D.
"Radioactive emissions and radiation exposures resulting from nuclear power production"
- REPO-06 Beninson, D.; Lindell, B.
"Application of ICRP recommendations to radioactive waste isolation"
- REPO-07 Migliori de Beninson, A.; Cancio, D.
"Impacto radiológico de la gestión de residuos radiactivos del Programa Nuclear Argentino"
- REPO-08 Migliori de Beninson, A.; Palacios, E.
"Política en materia de gestión de desechos y su aplicación en Argentina"
- REPO-09 Palacios, E.; et al.
"Bases conceptuales para la construcción de un repositorio en la Argentina".
- REPO-10 Palacios, E.; et al.
"Estudios para la selección del emplazamiento de un repositorio en Argentina"
- REPO-11 Matar, J.A.; Girardi, J.P.; Matar de Sarquís, M.
"Aplicación de técnicas geoestadísticas al estudio de una formación granítica destinada a la construcción de un repositorio"
- REPO-12 Ferreri, J.C.; VENTURA, M.
"Numerical aspects of the study of the regional thermal impact of a radioactive waste repository"
- REPO-13 Ferreri, J.C.; Caballero, C.H.
"Difusión de calor a partir de una fuente plana rectangular finita"
- REPO-14 Beninson, D.; González, A.J.
"Radiological protection criteria for radioactive waste repositories"
- REPO-15 Palacios, E.; Ferreri, J.C.
"Marco conceptual para el desarrollo de los modelos de predicción de los efectos locales de un repositorio de residuos radiactivos de alta actividad"

- REPO-16 Ferreri, J.C.; Ventura, M.
"Aspectos numéricos del modelado de los efectos locales de un repositorio de residuos radiactivos de alta actividad"
- REPO-17 Beninson, D.
"Criterios de radioprotección en el caso de eventos disruptivos probabilísticos"
- REPO-18 Ferreri, J.C.; Grandi, G.
"Models for the study of the local effects produced by a high-level radioactive waste repository"
- REPO-19 Beninson, D.J.; et al.
"The argentine radioactive waste repository: basic criteria, preliminary siting and design conceptual basis"
- REPO-20 De Micheli, S.M. de; et al.
"Uso del plomo en contenedores de residuos radiactivos de alta actividad: estudio de resistencia a la corrosión"
- REPO-21 Peruca, J.C.; et al.
"Investigaciones geológicas e hidrológicas con procesamiento geoestadístico en la preselección del emplazamiento de un repositorio subterráneo para los residuos radiactivos de alta actividad del Programa Nuclear Argentino"
- REPO-22 Varani, J.L.; et al.
"Analysis of different vitreous matrices of the borosilicatype"
- REPO-23 Varani, J.L.; Petraitis, E.J.; Vazquez, A.
"Vitrificación de residuos radiactivos líquidos de alta actividad"
- REPO-24 Varani, J.L.; Petraitis, E.J.; Pasquali, R.C.
"Evaluación de matrices vitreas para inclusión de residuos radiactivos"
- REPO-25 Russo, D.; Messi de Bernasconi, N.; Audero, M.
"Fijación de residuos de alta actividad en matriz vítrea sinterizada"
- REPO-26 Wetten, C.; Grassi, J.I.
"Hydrogeological features of a rocky massif to be used as a nuclear repository"
- REPO-27 Girardi, J.P.; Matar de Sarquís, M.
"Selection of a minimum fracturation area by means of geostatistic for emplacement of subsurface civil works of a nuclear repository in crystalline rock"
- REPO-28 Matar, J.A.; et al.
"Geostatistical investigations of rock masses. The Sierra del Medio case (Argentina)"
- REPO-29 Perucca, J.C.; et al.
"Geological and geophysical investigations at Sierra del Medio Massif - Argentina"

- REPO-30 Russo, D.O.; Messi de Bernasconi, N.; Audero, M.A.
"Inmovilización de residuos de alta actividad en vidrios
sinterizados: 1) Proceso de prensado en caliente"
- REPO-31 Bevilacqua, A.M.; et al.
"Inmovilización de residuos de alta actividad en vidrios
sinterizados: II) Proceso de prensado a temperatura ambiente"
- REPO-32 Ventura, M.
"Predicción de la migración de radionucleídos en un medio
rocoso. Parte I"
- REPO-33 Ventura, M.
"Predicción en la migración de radionucleídos en un medio rocoso.
Parte II-Caso bidimensional"
- REPO-34 Palacios, E.
"Política argentina para la eliminación de residuos
radiactivos"
- REPO-35 Pahisa, M.; et al.
"Primeros ensayos vinculados a la vitrificación de residuos
líquidos de alta actividad".

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Gerencia Protección Radiológica y Seguridad

	Domicilio Postal Postal Address	Télex	Facsimil	Teléfono
Sede Central (Main Headquarters)	Av. Libertador 8250 1429 - Buenos Aires Argentina	21388 PREAT AR	701 - 2431 (int. 248) (ext. 248)	701 - 2431
Centro Atómico Ezeiza Ezeiza Atomic Center	Casilla de Correo 40 1802 - Aeropuerto Ezeiza Argentina	23462 CAE PRS AR	620 - 0480	620 - 0160