

IS/T - 117/09



**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**

**EVALUACIÓN DE BARRERAS
INGENIERILES PARA LA
CONSTRUCCIÓN DEL REPOSITORIO
DE RESIDUOS RADIACTIVOS
DE MEDIA ACTIVIDAD**

Fátima M. Schulz Rodríguez

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"

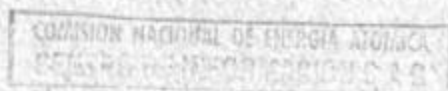
**"EVALUACIÓN DE BARRERAS INGENIERILES
PARA LA CONSTRUCCIÓN DEL REPOSITORIO DE
RESIDUOS RADIATIVOS DE MEDIA ACTIVIDAD"**

Presentado por:
Ing. Fátima M. Schulz Rodríguez

Director:
Dr. Gustavo S. Duffó

Co-Director:
Mag. Alejandro Arva

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



República Argentina
- Año 2009-

AGRADECIMIENTOS

- A Gustavo Duffó, por sus enseñanzas, consejos, dedicación y paciencia que lo hacen excelente persona y Director de trabajo.
 - A la República Argentina, a la Comisión Nacional de Energía Atómica, a los profesores y personal administrativo que conforman el Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato, por la valiosa oportunidad brindada para realizar esta Maestría.
 - A Silvia Farina, por sus consejos y calidez humana.
 - A Alejandro Arva, por su constante contribución y colaboración.
 - A Claudio Lafont, por todos los favores para preparar probetas.
 - A los de metalografía, Ricardo, Ramón y Guillermo, por sus asesoramientos.
 - A Guillermo Anteri por su aporte de conocimientos.
 - A Arturo Burkart, Ana, Jesús, Sebastián, por sus ayudas y compañía en el lugar de trabajo.
 - A Bochi y Claudia, del Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales (UNaM), por los estímulos y enseñanzas.
 - A todos mis amigos y compañeros, por compartir todos los días.
 - A mis padres y hermano, por el apoyo y contención.
-

RESUMEN

La Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) de la República Argentina tiene a su cargo el diseño y construcción del repositorio de residuos radiactivos de media actividad. Para el mismo, fue seleccionado el modelo de superficie, similar al instalado en El Cabril (España), cuyo diseño consiste en emplear barreras múltiples, redundantes e independientes. La instalación deberá alcanzar una vida útil de 300 años para evitar daños radiológicos al hombre y a su ambiente. El principal componente estructural de la instalación es el hormigón armado; y este trabajo tiene como objetivo determinar parámetros que permitan evaluar su durabilidad identificando a la corrosión como la principal causa de su deterioro. Para ello, se realizaron medidas en ensayos de laboratorio como también en un prototipo de una parte del repositorio. Los hormigones ensayados fueron propuestos por el Centro de Investigaciones y Desarrollo en Construcciones del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) y corresponden a los hormigones formulados con los siguientes cementos: Cemento Pórtland Normal (CPN), Cemento con Escoria de Alto Horno (CAH) y Cemento con Humo de Sílice (CAH+SF). Por su parte, las armaduras metálicas corresponden a mallas electrosoldadas del tipo Sima[®], fabricadas por Acindar.

En los ensayos de laboratorio, a través de la medición de ciertos parámetros electroquímicos (potencial y velocidad de corrosión) se determinó que la mayor susceptibilidad a la corrosión de las armaduras embebidas en el hormigón, se produce en medios acuosos contaminados con cloruro. Este resultado se acentúa aún más en el caso de las barras con soldadura, efecto que fue confirmado a través del estudio del comportamiento electroquímico de barras lisas y soldadas. Por metalografía, se reveló una apreciable diferencia en la microestructura y microdureza del material base de la barra lisa respecto a la zona del cordón de soldadura, atribuyéndose a este hecho la causa del peor comportamiento de la soldadura frente a la corrosión. Los principales parámetros de transporte determinados, coeficiente de difusión de cloruro y velocidad de carbonatación, muestran que el cemento adicionado con humo de sílice tiene el

mejor comportamiento, con un coeficiente de difusión de cloruro del orden de 10^{-8} $\text{cm}^2.\text{seg}^{-1}$ y una velocidad de carbonatación menor a $0,58 \text{ mm.año}^{-1/2}$ lo que lo hace apto para el fin previsto.

Por su parte, con uno de los hormigones propuestos (hormigón formulado con CAH), se construyó un prototipo instrumentado con sensores para medir el potencial de corrosión, velocidad de corrosión, flujo de oxígeno y temperatura, entre otros parámetros, en condiciones reales de servicio. Se observó que el potencial de corrosión está acorde con los datos de las medidas de laboratorio, mientras que las velocidades de corrosión son mayores a las obtenidas en las barras de las probetas de laboratorio, fenómeno que puede ser debido al continuo proceso de mojado-secado que sufre el prototipo, y que amerita un análisis posterior.

Palabras claves: Residuos radiactivos, Hormigón Armado, Velocidad de corrosión.

ABSTRACT

The Argentine Atomic Energy Commission (CNEA) is responsible for developing the nuclear waste disposal management programme. This programme contemplates the design and construction of a facility for the final disposal of intermediate-level radioactive wastes. The proposed model is a near-surface monolithic repository similar to those in operation in El Cabril, Spain. The design of this type of repository is based on the use of multiple, independent and redundant barriers and the model foresees a period of 300 years of institutional post-closure control. Since the vault and cover are major components of the engineered barriers, the durability of these concrete structures is an important aspect for the facility integrity. This work presents laboratory investigations performed on the corrosion susceptibility of steel rebars embedded in three different types of high performance reinforced concretes, recently developed by the National Institute of Industrial Technology (Argentine). Concretes were made with Normal Portland Cement (CPN), cement with Blast Furnace Slag (CAH) and Sílica Fume cement (CAH + SF). The aim of this work is to predict the service life of the intermediate level radioactive waste disposal vaults from data obtained from electrochemical techniques. Besides, the diffusion coefficients of aggressive species, such as chloride and carbon dioxide, were also determined.

On the other hand, data obtained with corrosion sensors embedded in a vault prototype is also included. These sensors allow on-line measurements of several parameters related to the corrosion process such as rebar corrosion potential and corrosion current density; incoming oxygen flow that reaches the metal surface; concrete electrical resistivity; chloride concentration and internal concrete temperature. All the information obtained from both, laboratory tests and sensors will be used for the final design of the container in order to achieve a service life equal or higher than the foreseen durability for this type of facilities.

In laboratory tests, the electrochemical parameters measured (corrosion potential and corrosion rate) showed that the most aggressive environment is an aqueous solution contaminated with sodium chloride. This result is enhanced in the presence of welding bars. From metallographic tests, it was determined that this effect is due to the difference of microstructure and microhardness between the base material and the welded area. The transport parameters measured, chloride diffusion coefficient and carbonation rate, show that the concrete containing silica fume (CAH + SF) is the most resistant one, having a chloride diffusion coefficient of about $10^{-8} \text{ cm}^2.\text{seg}^{-1}$ and a carbonation rate of about $0.58 \text{ mm}.\text{year}^{-1/2}$.

As for the results obtained with the sensors embedded in a concrete vault prototype, it should be noted that the corrosion potential values are consistent with those obtained in laboratory, however, the corrosion current density values are higher than those predicted by laboratory measurements, a fact that deserves further investigations.

Keywords: Radioactive Waste, Reinforced Concrete, Corrosion Rate.

ÍNDICE

Capítulo I. Introducción

1.1 Residuos Radiactivos-----	1
1.1.1 Definición-----	1
1.1.2 Origen y Clasificación-----	2
1.1.3 Disposición de los Residuos Radiactivos-----	4
1.2 Objetivos del presente trabajo-----	7

Capítulo II. El Hormigón Armado y su deterioro

2.1 Conceptos Generales-----	9
2.2 Durabilidad-----	14
2.3 Daño por corrosión-----	16
2.3.1 Definición-----	16
2.3.2 Corrosión en el Hormigón Armado-----	19
2.3.2.1 Factores involucrados en la corrosión de las armaduras-----	22
2.3.3 Vida Útil-----	28
2.3.4 Tipos de corrosión en estructuras de hormigón armado-----	29
2.3.5 Parámetros del proceso-----	30
2.3.5.1 Parámetros de Transporte-----	30
2.3.5.2 Parámetros Electroquímicos-----	33

Capítulo III. Técnicas Experimentales

3.1 Evaluación de parámetros electroquímicos del hormigón armado en ensayos de laboratorio-----	39
3.1.1 Probetas de Hormigón Armado-----	39
3.1.2 Medios de Ensayo-----	41
3.1.3 Procedimientos Experimentales-----	42
3.2 Caracterización electroquímica de barras lisas y soldadas-----	49
3.2.1 Curvas de Polarización-----	49

3.2.2 Celda, probetas y soluciones-----	50
3.2.3 Equipo y condiciones experimentales-----	51
3.3 Determinación de parámetros de transporte del hormigón en ensayos de laboratorio-----	51
3.3.1 Coeficiente de Difusión de Cloruros-----	51
3.3.2 Velocidad de Carbonatación-----	53
3.4 Medición de parámetros electroquímicos del hormigón armado en un prototipo-----	55
3.4.1 Sensores y Parámetros-----	56
Capítulo IV. Resultados y Discusión	
4.1 Evaluación de parámetros electroquímicos del hormigón armado en ensayos a escala laboratorio-----	62
4.1.1 Potencial de corrosión (E_{corr})-----	63
4.1.2 Resistividad (ρ)-----	66
4.1.3 Velocidad de corrosión-----	70
4.2 Caracterización de barras lisas y soldadas-----	76
4.3 Determinación de parámetros de transporte del hormigón en ensayos de laboratorio-----	82
4.3.1 Coeficiente de Difusión de cloruros (D_{ef})-----	82
4.3.2 Coeficiente de carbonatación-----	88
4.4 Medición de parámetros electroquímicos del hormigón armado en un prototipo-----	92
Capítulo V. Conclusiones-----	
97	
VI. Referencias Bibliográfica-----	
101	

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Residuos Radiactivos

1.1.1 Definición

Se define como residuo radiactivo todo material conteniendo o contaminado con radionucleídos, con valores de actividad tales que exceden las restricciones establecidas por la Autoridad Regulatoria Nuclear para su descarga en el ambiente y para el cual no se prevé ningún uso ulterior [1].

Una especie dada de átomos se denomina nucleído y está caracterizada por el número de masa, el número atómico y la energía, los que pueden ser estables o inestables. Los nucleídos inestables o *radionucleídos* se transforman espontáneamente, liberando un exceso de energía y se estabilizan emitiendo radiaciones constituidas básicamente por las partículas alfa (α), beta (β) y los fotones gamma (γ). Tradicionalmente se conocen como radiaciones alfa, beta y gamma [2].

Las partículas α consisten en núcleos de Helio. Son partículas dotadas de alta energía cinética y su alcance (longitud máxima alcanzada) en aire es aproximadamente 8 cm. Son frenadas por la piel o por una simple hoja de papel.

Las partículas β , pueden ser β^- , identificados como electrones o β^+ , identificados como electrones positivos o positrones. En general son de menor energía que las radiaciones alfa pero de mayor alcance, pudiendo atravesar la piel humana. Para ser detenidos se necesita una lámina metálica.

En lo que se refiere a la radiación o fotón γ , es la emisión de un cuanto de energía electromagnética, con velocidad en el vacío igual a la velocidad de la luz (c). Tienen

mayor alcance, atraviesan la piel humana y sustancias orgánicas, necesitándose altos espesores de plomo u otro material como hormigón para detenerlas [2].

Una fuente radiactiva se denomina a cualquier porción prácticamente continua de sustancia radiactiva. En todos los procesos radiactivos se define la *actividad* A de una determinada fuente en un dado instante como el número de transformaciones nucleares por unidad de tiempo en esa fuente y en ese instante. La unidad de medida en el sistema internacional es el becquerel (Bq) y expresa una transformación o desexcitación por segundo. Es común utilizar los múltiplos kilobecquerelio (kBq) y megabecquerelio (MBq). Para que la *actividad* radiactiva se reduzca a la mitad de su valor inicial, es necesario que transcurra un determinado tiempo. El tiempo que tardan en transformarse o desintegrarse la mitad de los átomos radiactivos es llamado *período de semidesintegración* (T o $t_{1/2}$) [2].

1.1.2 Origen y Clasificación

En la República Argentina, los residuos de tipo radiactivo se generan en diversas actividades vinculadas a la producción de energía eléctrica en las centrales nucleares Atucha I (CNA) y Embalse (CNE), como lo son las comprendidas dentro del ciclo del combustible nuclear, desde el proceso de refinación y conversión del uranio, operación de las centrales y el desmantelamiento de las mismas. También en las actividades llevadas a cabo en los Centros Atómicos (Ezeiza, Constituyentes y Bariloche), en los reactores experimentales de investigación, en aplicaciones de medicina nuclear y la producción de radioisótopos [1].

Las características radiactivas hacen que estos residuos se diferencien de los convencionales y, en consecuencia, no pueden ser gestionados de igual manera debido al riesgo radiológico que puedan significar dichos residuos para el hombre, su medio ambiente y las generaciones futuras. Por lo tanto, la disposición final de los mismos debe realizarse bajo una correcta gestión y para ello es factible clasificarlos de acuerdo al tiempo que requieran ser contenidos y aislados [2].

Clase B, Nivel bajo de actividad: Requieren un tiempo de aislamiento de 50 años, corresponden a los materiales que contienen emisores beta-gamma de actividad resultante inferior a 37 GBq/t (GigaBecquerel por tonelada), con períodos de semidesintegración de hasta 30 años y de concentraciones menores que 370 MBq/t de emisores alfa. Esta clase corresponde a la mayoría de los residuos sólidos que se producen durante la operación de las instalaciones nucleares y por usuarios de radioisótopos (por ejemplo material descartable, papeles, plásticos, telas, etc.)

Clase M, Nivel medio de actividad: Son los residuos con emisión beta-gamma media, con períodos de semidesintegración de hasta 30 años, de una actividad resultante superior a 37 GBq/t y concentraciones menores que 370 MBq/t de emisiones alfa. Requieren un almacenamiento de 300 años. Los mayores volúmenes de residuos de clase M proceden de las centrales nucleares y corresponden a filtros gastados y resinas de intercambio iónico del circuito primario de centrales nucleares y las fuentes de uso médico en general. También provienen del desmantelamiento y descontaminación de centrales nucleares. De manera más general, se puede mencionar que los residuos de nivel bajo y medio de actividad tienen como características comunes que no generan calor, que son de actividad específica por elemento radiactivo baja y que presentan emisores beta-gamma con períodos de semidesintegración inferiores a 30 años. Ejemplos de este tipo de radionucleidos son el ^{137}Cs , el ^{90}Sr y el ^{60}Co , contenidos en los residuos de resinas de intercambio iónico utilizadas en las centrales nucleares.

Clase A, Nivel alto de actividad: Necesitan un tiempo de aislamiento superior a 300 años. Son los materiales con emisión beta-gamma de alta actividad, superior a los 3,7 TBq/t, con período de semidesintegración mayor a 30 años y con emisiones alfa de actividad superior a los 370 MBq/t. Estos residuos son los que provienen principalmente de la parte final del ciclo del combustible nuclear [1, 2].

1.1.3 Disposición final

La gestión de los residuos radiactivos en la República Argentina está a cargo de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). El marco legal corresponde a las

Leyes Nacionales N° 24.804 que regula la Actividad Nuclear, y la Ley N° 25.018 que establece el Régimen de Gestión de los Residuos Radiactivos. En cumplimiento a la ley 25.018 la CNEA creó en el año 2003 el "Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos" (PNGRR), cuyo objetivo es diseñar las estrategias para la gestión de los residuos radiactivos y lugares sometidos a su jurisdicción [1].

De acuerdo con los objetivos del PNGRR y en base a la clasificación de los residuos citada anteriormente, se elige cuál será la disposición final más adecuada de los mismos. Los residuos de nivel bajo de actividad podrían ser acondicionados dentro de tambores metálicos y dispuestos en un sistema superficial con mejoras de ingeniería y barreras que impidan el acceso del público durante el control institucional. Para los residuos de nivel medio de actividad se considera la inclusión en matriz estable (cemento, polímeros, etc.) y dispuestos finalmente en un repositorio monolítico superficial o cercano a la superficie, con barreras de ingeniería apropiadas, emplazados en formaciones geológicas que aseguren que no se produzca liberación de material radiactivo. Para el tratamiento de los residuos de nivel alto de actividad se consideran la inclusión en una matriz estable, contenedores de varios materiales que garanticen el aislamiento absoluto por más de 300 años, disposición en una formación geológica estable en profundidad (más de 500 metros) y el relleno de las excavaciones con materiales arcillosos que son de elevada capacidad de retención de radionucleídos [1, 2, 3].

El presente trabajo se aboca específicamente al estudio de los materiales involucrados en el repositorio monolítico cercano a la superficie para los residuos de nivel medio de actividad que será construido en Argentina y que deberá cumplir con el requisito de una vida útil de 300 años, tiempo considerado como el necesario para que los átomos hayan decaído a un nivel de radiación o su actividad sea tal que no produzca daños radiológicos. La Comisión Nacional de Energía Atómica deberá ejercer el control institucional durante los 300 años de operación del repositorio.

El modelo y diseño seleccionado es similar a los que se encuentran instalados en El Cabril (España) y en L`Aube (Francia), consistente en un sistema de barreras múltiples redundantes e independientes, constituidas por barreras ingenieriles de hormigón armado y por la formación geológica del emplazamiento de la estructura. El

asesoramiento en cuanto a los detalles técnicos y de diseño está siendo realizado por la Empresa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos S.A. (ENRESA) del Reino de España.

El diseño del repositorio, como ya se mencionó, es un sistema multibarrera que para mayor claridad se lo puede dividir en tres partes. En primer lugar los residuos, por lo general cementados o compactados, que se colocan dentro de tambores metálicos de 200 litros y que van ubicados dentro de contenedores de hormigón armado [1]. Como segunda barrera se tienen las celdas, también de hormigón armado, de mayor volumen, donde se almacenan los contenedores, **Figuras 1.1 y 1.2**. Por último las celdas se cubren con material geológico, de distinta granulometría, cumpliendo el rol de una tercer barrera. Un esquema general de la facilidad puede verse en la **Figura 1.3**.

Este sistema de múltiples barreras tiene la ventaja de que en caso de falla de alguna de las barreras, las otras mantienen su independencia estructural, conservando a los residuos aislados del medio ambiente y a la población libre de la contaminación de los radionucleídos [4].

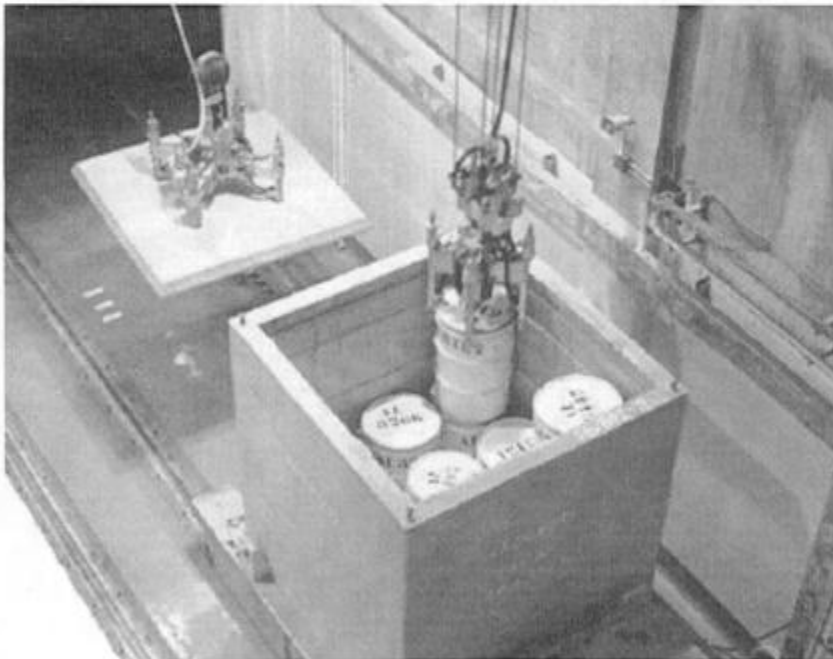


Figura 1.1. Tambores metálicos y contenedores de hormigón armado, constituyentes del sistema de barreras del repositorio.



Figura 1.2. Celdas de hormigón armado del repositorio de residuos radiactivos de El Cabril (España).

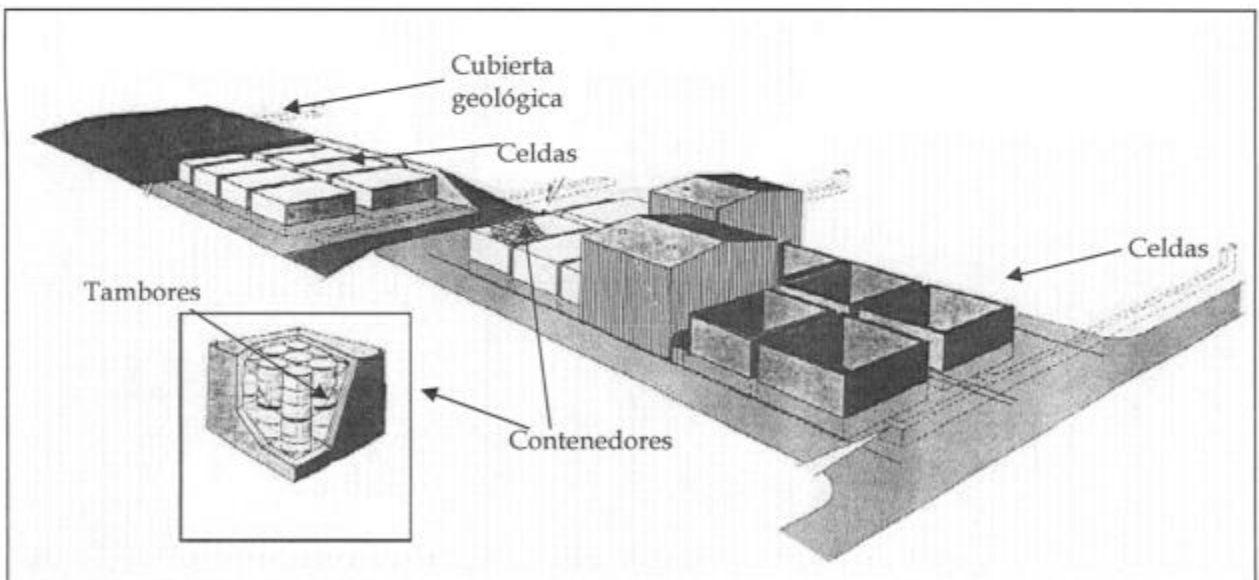


Figura 1.3. Esquema general del modelo de repositorio de residuos radiactivos de media actividad.

De todo el sistema de barreras propuesto para la construcción del repositorio, el hormigón armado es el componente ingenieril principal y, en consecuencia, es el más estudiado desde distintos enfoques con el fin de asegurar la durabilidad estructural. Si bien es cierto que existe abundante información sobre el hormigón utilizado en estructuras convencionales, no es así en el caso particular de las estructuras con vida útil prevista tan superior a la convencional. El lugar físico de emplazamiento de este repositorio a ser construido en Argentina, hasta el momento no ha sido decidido, constituyendo tema de interés y de investigación de numerosos trabajos en el marco del PNGRR.

1.2 Objetivos del presente trabajo

Como se mencionó anteriormente, el PNGRR abarca numerosos trabajos de investigación que buscan optimizar las condiciones para lograr una mejor gestión de los residuos, desde su origen hasta su disposición final. Entre ellos se enmarca la presente tesis, que evalúa la durabilidad de barreras ingenieriles utilizadas en los sistemas de almacenamiento para la disposición final de residuos radiactivos de baja y media actividad. Para esta finalidad se diseñaron ensayos empleando técnicas adecuadas sobre los materiales y en medios que simulan las condiciones más desfavorables. Con los resultados obtenidos se pretende predecir la vida útil de la facilidad teniendo en cuenta un mecanismo de daño, en este caso la corrosión.

Las estructuras convencionales de hormigón armado, por lo general, se diseñan para una vida útil de aproximadamente 50/100 años [5]. En el presente caso, la durabilidad de la estructura debe ser muy superior (300 años), por lo tanto es vital la correcta selección de materiales teniendo en cuenta criterios y parámetros, que permitan evaluar y asegurar la durabilidad del hormigón armado del repositorio.

Por lo tanto, el trabajo de investigación que se lleva a cabo tiene como *objetivo general* evaluar la durabilidad del hormigón armado propuesto para la construcción del repositorio de residuos radiactivos de nivel medio de actividad en la República Argentina, a fin de asegurar la vida útil de 300 años especificados como el tiempo necesario para la seguridad del hombre y su medio ambiente.

Como *objetivo particular*, se plantea medir parámetros de transporte y electroquímicos en el hormigón armado y realizar un seguimiento del comportamiento de estas estructuras en el tiempo, identificando como principal mecanismo de deterioro la corrosión de las armaduras metálicas. En los ensayos realizados se emplearon técnicas acordes con los avances tecnológicos y estado del arte, a fin de obtener datos fiables al momento de extrapolar resultados visto la vida útil requerida para el repositorio de residuos radiactivos de nivel medio de actividad.

CAPÍTULO II

2. EL HORMIGÓN ARMADO Y SU DETERIORO

2.1 Conceptos Generales

Desde hace siglos, el hombre busca las formas de dar estabilidad a las construcciones, y una de ellas, es unir correctamente los materiales constituyentes de las estructuras. Desde entonces se han probado diferentes mezclas de minerales, formando pastas que se endurecen pero que tienen poca resistencia y durabilidad, hasta alcanzar lo que hoy es de uso masivo y mundial conocido como hormigón. El francés B.F. Bélidor (1698-1761) utilizó por primera vez el término de hormigón, para denominar al lodo que se va espesando hasta la solidificación. La forma inglesa *concrete* es derivada del latín, con el significado de denso, compacto; mientras que en el idioma alemán se llama *beton*, de betún, ya que es la pasta negra que se endurece para la construcción de la capa asfáltica [5, 6].

Desde el enfoque de la Ciencia de los Materiales, se define al hormigón como un material compuesto, poroso y heterogéneo; formado por una pasta de cemento con partículas dispersas (agregados) y una red de capilares. Al hablar del hormigón armado, se suma la presencia de barras de acero [7]; es decir el hormigón armado es un material compuesto de la matriz cementicia más las fibras representadas por las armaduras de acero.

A continuación se hará una breve descripción de los componentes principales del hormigón armado.

Cemento

En el área de la ingeniería civil, el cemento es considerado como un adhesivo o aglomerante hidráulico, que reacciona con el agua para formar silicatos y aluminatos, y es utilizado como medio para la unión de materiales áridos con el fin de obtener una mezcla sólida que, de acuerdo a los componentes, reciben el nombre de mortero u hormigón. Se habla de mortero cuando sólo se prepara una mezcla de cemento, arena (árido fino) y agua; mientras que el hormigón está compuesto de cemento, agua, áridos finos y gruesos [7]. La matriz de cemento tiene propiedades que evolucionan con el tiempo en función de la humedad relativa del ambiente y la temperatura.

Dentro de los tipos de cemento, el cemento Pórtland es el más importante por la cantidad producida. Es fabricado a partir de la molienda conjunta del clínquer (cocción hasta sinterización de arcilla y caliza) y de yeso que actúa como regulador del fraguado. Los compuestos típicos presentes en el cemento se citan en la **Tabla 2.1** [4].

Tabla 2.1. - Compuestos químicos presentes en el Cemento Pórtland Normal [5, 8, 9].

Nombre	Fórmula	Notación Corta	% en masa
Silicato tricálcico(*)	$3CaO.SiO_2$	C_3S	45 - 60
Silicato dicálcico(*)	$2CaO.SiO_2$	C_2S	5 - 30
Aluminato tricálcico(*)	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	6 - 15
Ferroaluminato tetracálcico(*)	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	6 - 8
Yeso	$CaSO_4.2H_2O$	CSH_2	3 - 5

(*) Constituyentes de las cuatro fases principales del clínquer.

La clasificación del cemento Pórtland se basa en la modificación de las proporciones de las fases presentes en la materia prima, el clínquer. Una clasificación de referencia, que es la utilizada en los Estados Unidos y regulada por la norma ASTM C150- 98 [9, 10], es la siguiente:

Tipo I: De uso general, es el cemento normal usado para construcciones que no estén expuestas a sulfatos.

Tipo II: De moderado calor de hidratación y moderada resistencia a sulfatos.

Tipo III: De rápida resistencia mecánica y mayor rapidez en el fraguado.

Tipo IV: De bajo calor de hidratación, para evitar la fisuración térmica en obras de gran envergadura donde el calor es difícil de disipar.

Tipo V: Resistente a los sulfatos, utilizado para estructuras en contacto con aguas subterráneas o suelos contaminados. La resistencia a los sulfatos se debe al bajo contenido de C_3A .

El cemento hidráulico fragua y endurece al mezclarlo con agua a temperatura ambiente. El fraguado se define como el espesamiento inicial o el cambio abrupto en la viscosidad que sucede normalmente en pocas horas, y ocurre por la hidratación de los componentes que se disuelven y reaccionan con el agua [8, 9]. Es decir, cada uno de los componentes citados más arriba reacciona con el agua dando productos hidratados. El endurecimiento, conocido como curado, es un proceso más lento y origina las propiedades mecánicas, donde continúan produciéndose reacciones de hidratación. Por lo tanto es importante mantener la humedad adecuada para que el curado se lleve a cabo correctamente.

Una característica distintiva del hormigón es que, por la hidratación, la estructura y las propiedades van cambiando en el tiempo, disminuyendo la porosidad y aumentando la resistencia mecánica. Este proceso depende de las características de los materiales utilizados en la elaboración de la pasta de cemento, de la relación agua/cemento, de las condiciones ambientales, de la temperatura (principalmente en los primeros tiempos), etc.

La pasta de cemento endurecida está compuesta por un sistema de sólidos (mayormente silicatos y aluminatos) y un sistema de poros interconectados, los que se encuentran parcial o totalmente saturados de solución alcalina, compuesta por hidróxido de calcio y otros álcalis, llevando el pH de la solución a alrededor de 12,5 a 14 [8].

Concluido el endurecimiento, la red de poros formada es muy importante porque define propiedades tales como la resistencia mecánica y la permeabilidad.

Además, los poros capilares constituyen los caminos para el ingreso de agentes externos (humedad, oxígeno, cloruros, dióxido de carbono, etc.) que resultan agresivos porque pueden cambiar la composición química y las condiciones del material [5, 9].

Adiciones

Las adiciones se agregan con el objeto de mejorar el desempeño del cemento, tanto en el estado fresco como endurecido. Además, las adiciones suelen ser subproductos de otros procesos industriales y son aprovechados para disminuir la cantidad de cemento Pórtland utilizado por unidad de volumen, ya que de lo contrario estos subproductos serían desechados. Existen otros tipos de productos también llamados aditivos que se agregan al hormigón tales como los superfluidificantes, que mejoran la trabajabilidad al disminuir el contenido de agua y aumentar la viscosidad.

La resistencia mecánica es otra propiedad beneficiada por el agregado de las adiciones. En lo que respecta a la durabilidad, se reduce el calor de hidratación y el riesgo a fisuración térmica y cambia la estructura porosa disminuyendo su permeabilidad, con lo que se dificulta el ingreso de especies nocivas al hormigón [6, 7, 11]. Existen distintos tipos de adiciones y a continuación se detallan dos de ellas:

- Escorias de alto horno: son subproductos no metálicos que se obtienen en estado fundido en el alto horno durante la producción del acero dulce (por reducción del mineral de hierro), cuya composición varía según el acero fabricado, pero en general contiene óxidos de calcio (CaO), de aluminio (Al_2O_3), de silicio (SiO_2) y de magnesio (MgO). La escoria líquida se enfría rápidamente formando gránulos que luego son molidos hasta finura similar al cemento [11]. La calidad está controlada por la norma ASTM C989 [12]. La escoria de alto horno posee características cementantes que se incrementan cuando son mezcladas con el cemento Pórtland.

- Humo de Sílice: material del tipo puzolánico, cuya característica principal es que finamente dividido y en presencia de humedad, reacciona con el hidróxido de calcio para formar compuestos cementicios. Es un subproducto de la producción de material silíceo o ferrosilíceo, que se recolecta en la salida de gases del horno de arco eléctrico [11]. Es un polvo muy fino, alrededor de 100 veces menor que el tamaño del grano de cemento Pórtland. La norma que rige su calidad es la ASTM C1240 [13]. Tiene el efecto de aumentar considerablemente la resistencia a la compresión y disminuir la porosidad y, en consecuencia, la permeabilidad.

Agregados

También llamados áridos, los que pueden ser finos o gruesos. Ocupan entre el 60 y el 80% del volumen del hormigón y son derivados de depósitos sedimentarios (grava, canto rodado y arena) o de rocas trituradas (piedra partida), con propiedades que dependen de la roca madre de la cual provienen. La forma, la granulometría y la textura de los agregados tienen gran influencia en las propiedades del hormigón, ya que afectan la resistencia de la interfase y la resistencia a la flexión del hormigón [5, 7].

Armaduras

La alta resistencia a las tensiones de compresión del hormigón se contrapone a su baja resistencia a la tracción, del orden de diez veces menor. Para optimizar y dar mayor versatilidad al uso del hormigón, se mejoran sus propiedades empleando barras de acero que se adhieren al hormigón transfiriendo los esfuerzos, haciendo que el hormigón mejore notablemente su resistencia a la tracción. Es una alternativa tecnológica que nace a finales del siglo XVIII y que ha evolucionado hasta hoy [11, 13].

El acero utilizado actualmente en la fabricación del hormigón armado tiene una superficie corrugada, caracterizada por unas estrías o resaltos oblicuos y aletas diametralmente opuestas. Este tipo de diseño mejora la adherencia hormigón-acero. Por lo general, para la fabricación de las armaduras se utiliza acero común (SAE 1040) pero también pueden fabricarse con acero inoxidable. El acero común tiene buenas propiedades en cuanto a la ductilidad (absorbe gran cantidad de energía antes de la

fluencia), posee buena soldabilidad y es fácil de trabajar. En el mercado se encuentran varios modelos, entre ellos, barras y mallas electrosoldadas.

2.2 Durabilidad.

La clave principal de la estructura del hormigón armado es la combinación de la resistencia a la compresión por parte del hormigón (llamado también piedra artificial) y de la resistencia a la tracción por parte del acero. Ambos materiales se potencian (efecto sinérgico) para dar una estructura con excelentes propiedades mecánicas y vida útil considerable, siendo éstas sus principales ventajas, entre otras. Esta es razón suficiente para entender su uso a escala mundial en construcciones de distinta envergadura. Entre otras ventajas destacables del hormigón se pueden citar su moldeabilidad, resistencia al fuego y bajo costo [5].

Para que una estructura sea considerada durable se deben satisfacer requisitos funcionales durante la vida útil proyectada, sin que se produzcan costos inesperados originados por mantenimiento y reparaciones. De acuerdo al reglamento argentino CIRSOC 201 para estructuras de hormigón armado, los aspectos de durabilidad tienen validez para una vida útil de 50 años [13].

La integridad del hormigón armado puede verse comprometida por la aparición de patologías de diversos orígenes. De acuerdo con lo publicado por el Laboratorio de Ensayos Multidisciplinarios para la Investigación Tecnológica (LEMIT) [13], estas patologías se producen por cuatro causas principales:

a- Proyecto: En la mayoría de los casos se presentan en pequeñas y medianas obras, por errores de cálculos estructurales que no prevén sobrecargas.

b- Materiales constituyentes: Es un aspecto importante la calidad de los materiales empleados. Datos de estudios realizados durante 1975/90 revelaron que la mayor frecuencia de daño aparece como consecuencia de los materiales utilizados. Hay distintas clases de formulaciones de hormigones aptos para resistir agentes dañinos, por ejemplo, los cementos de bajo

contenido de yeso con la finalidad de evitar las reacciones deletéreas entre agregados y los álcalis (RAS) [5]. Por otra parte al hablar de hormigón armado, las armaduras de acero no se escapan de sufrir daño por corrosión, y que si bien se encuentran protegidas física y químicamente por el hormigón, pueden corroerse a velocidades peligrosas comprometiendo la integridad estructural.

c- Construcción: No se puede pasar por alto que existen patologías que aparecen a causa de la negligencia y de errores cometidos en el momento de construir la obra. Es decir, no se siguen los lineamientos establecidos en planos y reglamentos. Un problema muy común se presenta cuando no se respetan los procedimientos correctos en el curado del hormigón, que es el momento donde se producen las reacciones de hidratación necesarias para alcanzar las propiedades deseadas.

d- Uso y mantenimiento: Los síntomas de fallas o daños aparecen por el mal uso de la estructura, especialmente por sobrecargas o por cambios en el ambiente. También existen fenómenos naturales que afectan y deterioran las estructuras, como por ejemplo los sismos, para los que se realizan diseños específicos; pero frente a ellos es muy difícil proyectar con total seguridad.

Otra manera de clasificar los deterioros del hormigón es según el origen de la agresión. Se tiene así los daños de origen físico (congelamiento, fuego, fisuras), químico (reacciones álcalis-agregados, ataque por sulfato, lixiviación, erosión), biológico (presencia de bacterias) y por otra parte, el daño por corrosión.

Este breve análisis acerca de los orígenes de las patologías conocidas en el hormigón permite concluir que uno de los problemas con mayor dificultad de control es la corrosión de las armaduras metálicas, por ser un proceso natural y espontáneo. Además, a excepción de los fenómenos naturales, las demás variables son manejables en cierta manera. Esto también justifica los numerosos trabajos de investigación y desarrollos en el área de corrosión en hormigones, y de los que la presente tesis forma parte.

2.3 Daño por Corrosión

2.3.1 Definición.

En la sección anterior se presentó a la corrosión como el principal problema que afecta a la durabilidad de las estructuras de hormigón armado. La corrosión es un proceso electroquímico espontáneo, donde se producen de manera conjunta reacciones de oxidación (anódicas) y de reducción (catódicas) con transferencia de electrones, es decir, circulación de electricidad en presencia de un medio electrolítico. Siempre que una especie se oxide existe otra que se reduce aceptando los electrones, que se movilizan debido a una diferencia de potencial.

Cada material en su estado de equilibrio adquiere un determinado valor de potencial eléctrico (E°), que corresponde al potencial de equilibrio y que depende de las condiciones del medio como la temperatura y concentración de iones. Esto llevó a formular una tabla estándar de potenciales normales de electrodos y la **Tabla 2.2** muestra los parámetros de equilibrio para varios elementos en soluciones de sus iones de concentraciones 1 M y a 25° C, medidos respecto a un electrodo de referencia común conocido como electrodo normal de hidrógeno. Los valores de potenciales tabulados corresponden a reacciones de reducción. Dichos valores permiten comparar la reactividad de una especie frente a otra, ya que cuanto más alto y positivo sea el valor del potencial de reducción de la especie, se favorece su reducción mientras la otra especie, tenderá a oxidarse [14]. Estos valores dan una idea de la nobleza del elemento ya que, por ejemplo, el oro, la plata y el cobre tienen potenciales altos, que demuestran su tendencia a estar en la forma reducida.

Cuando se cambian las características del medio (temperatura y concentración de las especies), el potencial también varía. Por lo tanto, para obtener el nuevo valor del potencial de equilibrio (E_{eq}) se utiliza la ecuación de Nernst (2.1), que expresa el potencial en función del potencial normal y del logaritmo de la relación de concentraciones de especies oxidadas y reducidas [8].

$$E_{eq} = E^{\circ} + (RT/nF) \ln ([oxid]/[red]) \quad (2.1)$$

donde E° (Volt) es el potencial normal del electrodo, R la constante de los gases, T la temperatura de trabajo, n el número de electrones intercambiados en la reacción, F la constante de Faraday, [oxid] y [red] son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente.

Tabla 2.2. Potenciales normales de electrodo respecto al electrodo de hidrógeno.

Reacción	E°/Volts
$F_{2(g)} + 2e^{-} \leftrightarrow 2F^{-}$	+2,870
$Ce^{4+} + e^{-} \leftrightarrow Ce^{3+}$	+1,720
$Cl_{2(g)} + 2e^{-} \leftrightarrow 2Cl^{-}$	+1,358
$Au^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Au$	+1,498
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \leftrightarrow 2H_2O$	+1,229
$Ag^{+} + e^{-} \leftrightarrow Ag$	+0,799
$Cu^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu$	+0,342
$2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_2$	0,000
$Pb^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Pb$	-0,126
$Fe^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Fe$	-0,447
$Zn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Zn$	-0,763
$Ti^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ti$	-1,630
$Al^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Al$	-1,662
$Mg^{+2} + 2e^{-} \leftrightarrow Mg$	-2,372
$Na^{+} + e^{-} \leftrightarrow Na$	-2,714
$Li^{+} + e^{-} \leftrightarrow Li$	-3,045

En general, al hablar de corrosión, el material pasa del estado metálico al estado iónico o a formar compuestos tales como óxidos, que pueden o no ser solubles. Cuando a un metal se lo pone en contacto en un medio conductor con otras especies como por ejemplo el oxígeno o protones, el sistema adquiere un potencial mixto o de corrosión en el cual las velocidades de oxidación del metal y reducción del agente oxidante se igualan. Un ejemplo se puede ver en la **Figura 2.1**, para el caso del cinc en presencia de

un medio ácido, donde las rectas representan la variación de la corriente con el potencial con las correspondientes reacciones de reducción (zona catódica) y oxidación (zona anódica) para ambas especies. El valor de potencial que adopta el sistema Zn/H⁺ es el potencial de corrosión y la corriente neta que circula es cero.

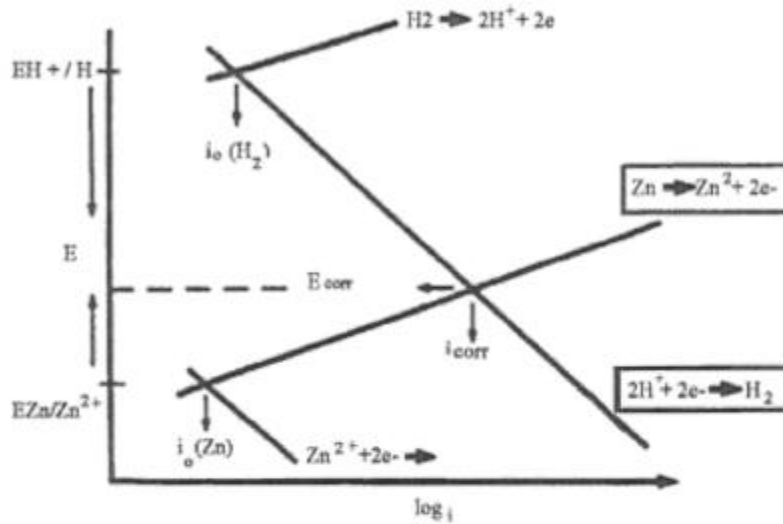


Figura 2.1. Potenciales de equilibrio del cinc/hidrógeno en función del logaritmo de la corriente ($\log i$).

Existen sistemas en los cuales en la zona anódica, a un determinado potencial por encima del de equilibrio, la corriente que circula disminuye varios órdenes de magnitud adquiriendo valores muy bajos, las que se mantienen constantes un amplio rango de potenciales. Este comportamiento se conoce como pasividad. Cuando el sistema alcanza el potencial de pasividad, conocido también como potencial de Flade, se produce la formación de una delgada capa de óxidos, óxidos hidratados o hidróxidos insolubles que quedan adheridos a la superficie del metal. Por ejemplo, en el caso del hierro, el espesor de la película es del orden de 20 a 50 Angstrom [8]. Esta capa insoluble reduce y limita los valores de densidad de corriente, protegiendo al material del deterioro por corrosión.

La corrosión involucra la interacción entre el metal o aleaciones con el ambiente y está afectada por las propiedades del material y las condiciones del medio, siendo las variables más importantes [15]:

- pH (acidez o basicidad).
- Poder de oxidación (Potencial de oxidación).

- Temperatura (transferencia de calor).
- Velocidad (flujo de fluidos).
- Concentración (compuestos presentes en la solución).

En el contexto de este trabajo, en el que se tiene como sistema al hormigón armado, las propiedades de interés son el pH y la concentración de especies agresivas, por ser las que tienen mayor efecto sobre la corrosión de las armaduras.

2.3.2 Corrosión en el Hormigón Armado.

El acero que conforma las armaduras es una aleación cuyo componente mayoritario es el hierro. En la industria metalúrgica, el hierro se obtiene mediante reacciones con aportes energéticos desde su estado natural en forma de minerales y óxidos de hierro, como por ejemplo hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4). Desde el punto de vista electroquímico, las transformaciones para obtener el hierro son reacciones de reducción, y por tal motivo, el hierro tiene la tendencia de volver a su estado natural o de menor energía, liberando la energía entregada en el proceso de transformación, por medio de las reacciones de oxidación (corrosión). Para el caso de la corrosión de las armaduras, la reacción de oxidación o anódica se puede representar como [8, 14]:



mientras que la reacción más común de reducción o catódica se representan por:



Como se mencionó anteriormente, la corrosión es una reacción electroquímica por intervenir especies químicas que se transforman en otras con transferencia de electrones (circulación de electricidad). Para el caso de la corrosión de armaduras, este proceso se esquematiza en la **Figura 2.2**, donde el hierro reacciona disolviéndose o eventualmente formando óxidos y los electrones se transfieren desde el lugar de la oxidación o ánodo

hasta el cátodo, donde se produce la reducción, formándose de este modo una pila electroquímica.

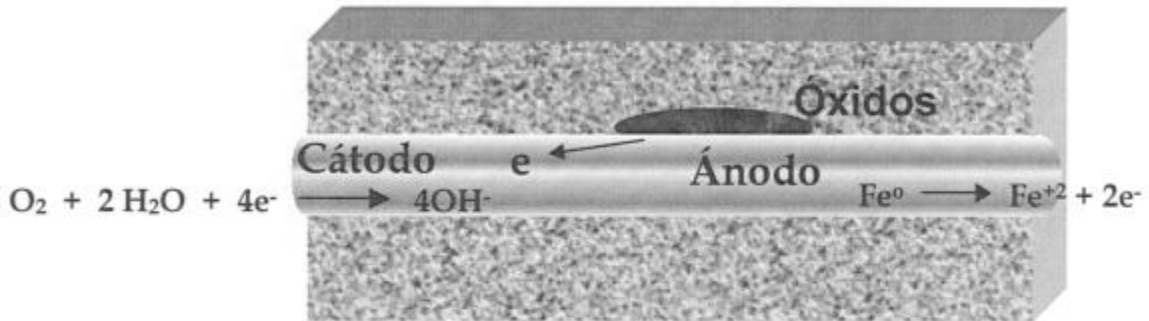
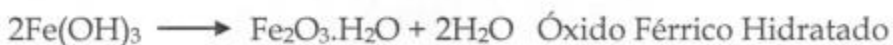
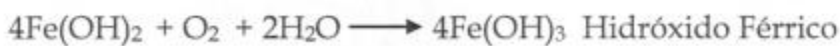


Figura 2.2. Esquema de la corrosión de la armadura de acero en el hormigón.

Frente a la corrosión, el hormigón actúa como protección física y química de las armaduras. En todos los casos existe un espesor de hormigón que recubre las barras de acero (espesor de recubrimiento), protegiéndolas de los agentes ambientales externos. La protección química se fundamenta en que el acero en ambiente alcalino se comporta de manera pasiva. La alcalinidad del hormigón, la provee la presencia de una solución de KOH, NaOH y Ca(OH)₂ en la red de poros que eleva el pH a valores entre 12,5 y 14. En estas condiciones las velocidades de corrosión en este medio son mínimas, de manera tal que no se produce deterioro del metal ni pérdida de su sección [8, 14, 15].

La capa pasiva que protege al metal es estable en ambientes alcalinos; pero dicha estabilidad se puede alterar principalmente por dos motivos: por la presencia de iones agresivos o por el descenso del pH del medio. Ante la pérdida de pasividad y en presencia de oxígeno y humedad se tiene el proceso de corrosión que se representa por las siguientes reacciones químicas [16]:



El diagrama de Pourbaix es una herramienta útil al momento de interpretar la pasividad del hierro en medios alcalinos y el por qué aumenta la susceptibilidad a la corrosión cuando el medio se torna más ácido. En este diagrama se especifican las zonas de estabilidad de las especies químicas, en función del potencial y el pH del medio; es decir, determina las zonas de pasividad, corrosión e inmunidad que son las más estables para un dado valor de potencial y pH. En el caso del hierro, se puede ver en la **Figura 2.3** que en medios ácidos el metal está en una zona de corrosión. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los diagramas de Pourbaix indican el estado del metal que es termodinámicamente estable para esas condiciones, pero no da información alguna respecto de la cinética con que se desarrolla el proceso.

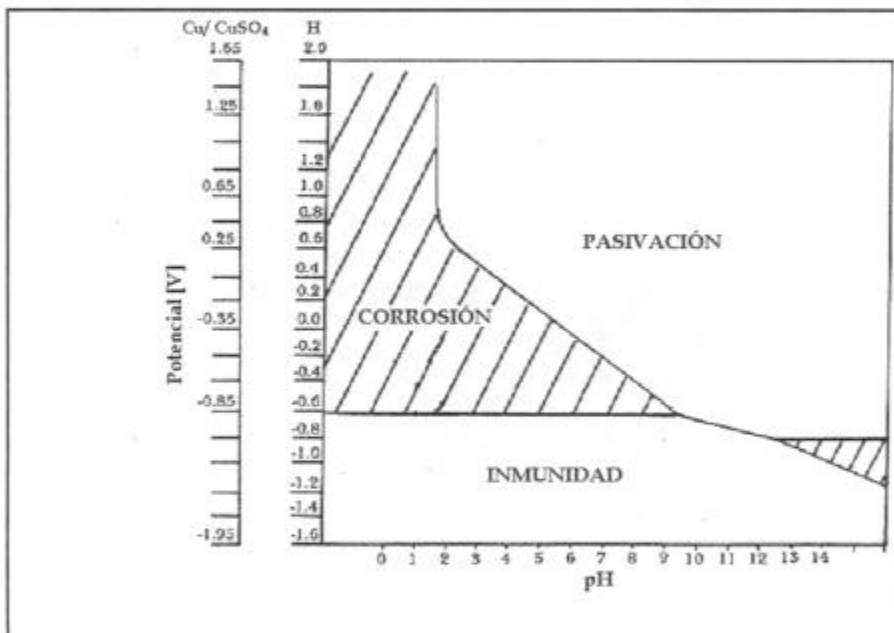


Figura 2.3. Diagrama de Pourbaix, potencial-pH para el sistema agua-hierro a 25°C [17].

Cuando el acero de las armaduras deja de estar pasivo por cualquiera de los dos motivos citados anteriormente, las velocidades de corrosión aumentan originando deterioros. El progreso de la corrosión conduce primeramente a una reducción de la sección de las armaduras, lo que disminuye la capacidad de carga y resistencia mecánica de la estructura; y como consecuencia, el hormigón puede fisurarse por los óxidos generados que son de un volumen de 4 a 12 veces mayor que el volumen del metal que los originó [16]. Este aumento de volumen introduce tensiones de tracción

que llegan a fisurar al hormigón, por ser un material poco resistente a las tensiones de tracción [8, 14, 16].

2.3.2.1 Factores involucrados en la corrosión de las armaduras

La red capilar con solución alcalina del hormigón, es el camino para el ingreso de los agentes externos que producen inestabilidad de la capa pasiva. Por la complejidad del sistema heterogéneo, los diversos ambientes en que puede estar localizado el hormigón, y el servicio que preste, podrían enumerarse una gran cantidad de factores que estimulan el proceso corrosivo. Teniendo en cuenta el objetivo de este trabajo, que es analizar hormigones para la construcción del repositorio de residuos radiactivos de media actividad, se pueden discriminar los factores más significativos para este sistema y que se citan a continuación [8, 14, 16, 18].

a. **Compacidad y homogeneidad.** Es un factor importante en cuanto a la penetración de los agentes externos, ya que ésta varía en forma inversamente proporcional con la porosidad. En esto tiene que ver la relación agua/cemento (a/c) del hormigón. Las mezclas con relación a/c menores a 0,4 son generalmente usadas en ambientes agresivos, por ser pocas porosas y de alta alcalinidad [18].

b. **Espesor de recubrimiento.** Estructuralmente se recomienda que este espesor sea el mínimo posible, ya que es una zona que no tiene armaduras y que puede fisurarse en caso de someterse a tensiones de tracción. Sin embargo, en ambientes muy agresivos se aconsejan grandes espesores para retardar la llegada de sustancias externas que dañen la armadura; pero también se exige alto contenido de cemento y baja relación a/c. Existen normas nacionales e internacionales tales como el CIRSOC, Eurocódigo, DIN y ACI, que regulan el espesor de recubrimiento, recomendando valores mínimos y máximos para cada situación [18].

c. **Oxígeno y Humedad.** El agua es imprescindible para que ocurran los fenómenos de corrosión, pues interviene en el proceso catódico de reducción del oxígeno y además es necesaria para la movilidad de los iones. Cuando el hormigón está seco la

conductividad eléctrica es muy baja y la corrosión no es posible. La presencia de una mínima cantidad de humedad en los poros posibilitará el desarrollo del proceso corrosivo, y será mayor con el aumento del contenido de humedad. Para que se produzca corrosión también es necesaria la presencia de una cierta concentración de oxígeno. La disponibilidad de oxígeno es máxima cuando los poros tienen suficiente agua pero sin saturación; si los poros están completamente saturados de agua, el oxígeno tiene que disolverse en el agua antes de alcanzar las armaduras y producir la reacción catódica. Este proceso de disolución del oxígeno es lento y pasa a ser el paso controlante para la condición de hierro despasivado [16, 18].

d. **Ingreso de agentes agresivos.** Para mayor claridad, en este ítem se describirán los principales compuestos con comportamiento deletéreo para la vida útil del hormigón armado [8, 14, 16,18]:

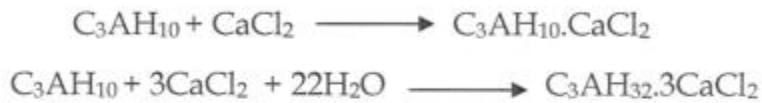
Cloruros

Los iones cloruro son conocidos por su agresividad y por ser causantes de ataque localizado de una gran cantidad de metales. En la bibliografía se encuentran cuatro mecanismos de transporte para el ingreso de los mismos a una estructura de hormigón armado y éstos se diferencian en la fuerza impulsora. Ellos son: difusión (diferencia de concentración), permeación (diferencia de presión hidráulica), migración (diferencia de potencial eléctrico) y capilaridad (diferencia en el contenido de humedad) [19].

En el hormigón los cloruros pueden estar en alguno de los siguientes estados:

- **Libres:** los cloruros permanecen disueltos en la solución de los poros y se movilizan en el interior del hormigón por difusión u otros mecanismos. Son los más peligrosos y responsables de la corrosión por poseer movilidad suficiente para alcanzar las armaduras. De una muestra de hormigón, los cloruros libres son aquellos solubles en agua.

- **Ligados:** los cloruros están unidos física o químicamente a la fase sólida del hormigón, sin posibilidad de moverse. Principalmente el aluminato tricálcico (C₃A) así como también el silicato cálcico hidratado, además de otros compuestos de la pasta de cemento endurecida [20,21] son componentes que, por reacción química, tienen capacidad de almacenar y fijar cloruros. El C₃A reacciona con los cloruros para formar monocloroaluminato hidratado o sal de Friedel (C₃AH₁₀.CaCl₂) y tricloroaluminato hidratado (C₃AH₃₂.3CaCl₂) según las reacciones:



La unión física de los cloruros se produce mediante el fenómeno de adsorción. El principal sólido responsable de la adsorción es el gel silicato cálcico hidratado (CSH) que, durante la hidratación del cemento, precipita en forma coloidal presentando un área superficial muy elevada. Cuando se analiza una muestra de hormigón, los cloruros ligados son los que disuelven con el ataque de algún ácido mineral fuerte. Se debe tener en cuenta que, si bien los cloruros ligados no inducen a la corrosión, pueden ser liberados bajo ciertas circunstancias como por ejemplo, luego de la carbonatación del hormigón, donde se liberan los cloruros ligados debido al descenso de la alcalinidad.

- **Totales:** es la cantidad total de cloruros presente en el hormigón y corresponde a la suma de las concentraciones de los iones libres y ligados. Las normativas referentes a hormigones, en general, limitan la cantidad de cloruros totales para tener en cuenta el caso donde los cloruros ligados sean liberados.

Si se controla la cantidad de cloruros presentes en los materiales utilizados en la construcción del hormigón, las fuentes más frecuentes son el agua de mar, las sales de deshielo, combustión de paneles de PVC, procesos industriales, etc. Los cloruros que provienen del exterior o que pueden estar presentes en los materiales de construcción se mueven a través de la red porosa del hormigón hasta alcanzar las armaduras y, llegado

a un valor de concentración umbral sobre la superficie metálica, se inestabiliza la película protectora y el acero se despasiva produciendo en consecuencia la corrosión de las armaduras.

En el hormigón armado no carbonatado (ver más adelante), el deterioro por corrosión de los refuerzos sólo puede tener lugar una vez que el cloruro contenido en el hormigón en contacto con la superficie del acero haya alcanzado un valor umbral de concentración. Este umbral depende de varios parámetros; sin embargo, el potencial de corrosión de las barras de refuerzo, que se relaciona con la cantidad de oxígeno que puede llegar a la superficie del acero, tiene una gran influencia. En estructuras expuestas a la atmósfera, los niveles de cloruros necesarios para producir corrosión son relativamente bajos porque el oxígeno puede llegar fácilmente hasta las armaduras. Mucho más altos son los niveles de cloruros necesarios para el caso de estructuras en zonas donde el hormigón está sumergido y saturado, debido a la dificultad de acceso para el oxígeno. En las estructuras tales como puentes, existe mucha dispersión de los datos como para determinar un valor umbral [22].

Por lo expuesto, la concentración límite de cloruros en el cemento para que se produzca corrosión es muy variable y en la bibliografía aparecen valores desde 0,4% respecto del peso del cemento hasta 2% [5, 20], dependiendo de las condiciones ambientales y del tipo de hormigón. De acuerdo con los estándares europeos, el máximo contenido permitido es de 0,2-0,4 % de iones cloruro por masa de ligante para hormigones armados [22].

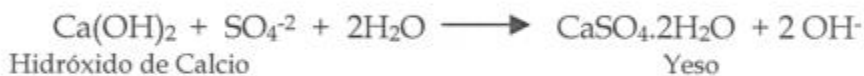
Sulfatos

El ataque por sulfatos es un tipo de ataque que, en realidad, es un daño de origen químico, pero por las consecuencias que origina, genera condiciones que favorecen a la corrosión. Los iones sulfato pueden ser de origen externo o interno. Existen ambientes donde los sulfatos se encuentran en concentraciones importantes e ingresan al hormigón; mientras que en otras situaciones, el propio material utilizado en la

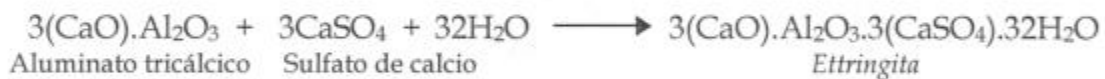
fabricación del hormigón posee altas cantidades de sulfatos. De todas formas, en ambos casos se producen reacciones químicas internas que llevan al deterioro del material.

El ataque por sulfatos puede manifestarse como una progresiva disminución en la resistencia mecánica, debido a la expansión de los productos originados (tensiones internas) por la reacción del sulfato con otros componentes y la consecuente pérdida de cohesión entre los productos de hidratación. Las patologías pueden observarse en las esquinas o en los bordes de las estructuras agredidas [22].

El mecanismo de ataque se presenta de dos maneras. Una de ellas se produce por la formación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuando el sulfato reacciona con el hidróxido de calcio. La reacción química que tiene lugar es:



Otra forma de ataque es por la reacción de formación de *ettringita*, que se obtiene a partir del aluminato tricálcico y se representa como:



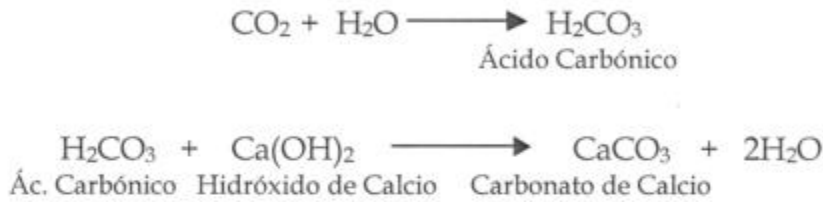
De los dos mecanismos presentados, el más importante corresponde a la formación de la *ettringita*, por ser un mineral que genera efectos de expansión [22]. El mecanismo no está claramente comprendido, pero se cree que las tensiones internas de expansión se deben a las moléculas de agua que cristalizan en la estructura de la *ettringita*.

Dióxido de carbono (CO₂)

El gas CO_2 proveniente de la atmósfera se disuelve en la humedad presente en los poros, formando ácido carbónico. Posteriormente los aniones carbonatos se combinan con los hidróxidos de sodio, potasio y calcio de la solución de los poros, consumiendo la reserva alcalina y disminuyendo el pH del medio, que cambia de alcalino a valores más

cercanos a la neutralidad (de pH aproximadamente 9) [22]. El proceso descrito es conocido como *carbonatación*.

La disolución del dióxido de carbono y formación de los carbonatos se representa por las correspondientes reacciones químicas de formación del ácido y su posterior neutralización, en presencia del agua y del hidróxido [23].



El frente carbonatado avanza en el tiempo y, después de haber reducido la alcalinidad del espesor de recubrimiento, llega hasta las armaduras. A partir de ese instante, el medio se torna menos básico y en esas condiciones la película pasiva no es estable. El acero pierde su capacidad de estar protegido produciéndose, en presencia de oxígeno y humedad, reacciones de oxidación a velocidades que comprometen la funcionalidad y seguridad estructural.

El proceso de difusión del CO₂ depende de factores ambientales tales como humedad, temperatura, concentración de dióxido de carbono en la atmósfera; y también de factores relacionados al tipo de hormigón, principalmente alcalinidad y porosidad (relacionado con a/c). El parámetro más importante es la humedad ambiental, que es crítica cuando está comprendida entre 60% y 70%. También afecta la relación a/c sobre la difusión, por su dependencia con la porosidad [24]. Esto se debe a que con alta humedad se saturan los poros y no se produce la difusión, porque los capilares están llenos de agua; mientras que para baja humedad, no es posible la disolución del dióxido de carbono [14, 16, 18, 23].

2.3.3 Vida Útil.

Para explicar el progreso de la corrosión de las armaduras en el hormigón evaluando el daño que produce en relación a su vida útil como estructura, es muy utilizado el conocido modelo de Tuutti basado en el avance de fronteras móviles, y que presenta dos períodos principales, los que se esquematizan en la **Figura 2.4** [4].

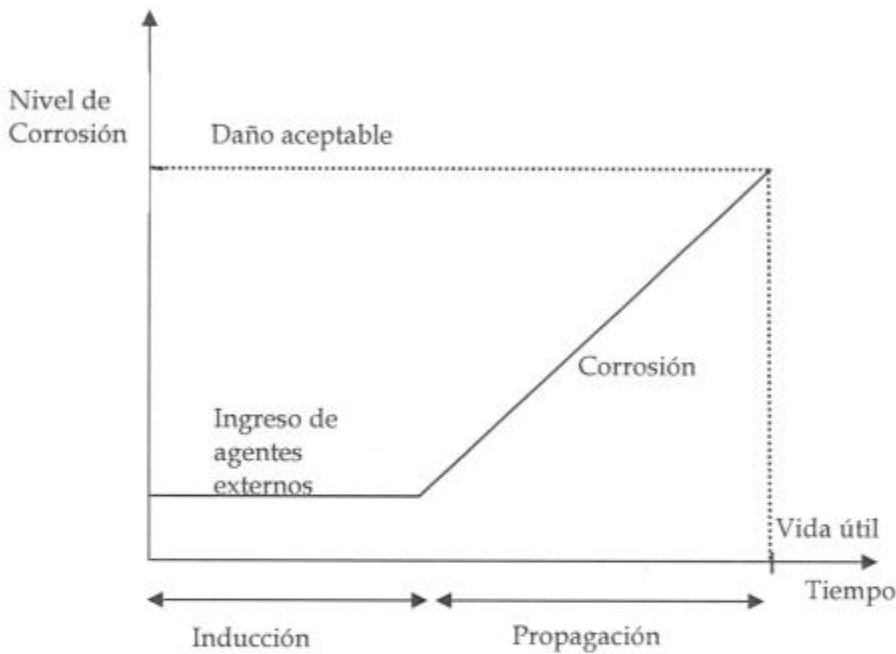


Figura 2.4. Diagrama del modelo de Tuutti de vida útil.

Por un lado, al principio se tiene el llamado *período de inducción*, tiempo en el cual los agentes externos (como lo son por ejemplo el dióxido de carbono y el cloruro) ingresan y difunden en el hormigón hasta alcanzar una concentración crítica sobre las armaduras que despasiva el acero dando comienzo al daño por corrosión. En segundo lugar, sigue el *período de propagación*, donde se produce un aumento en el nivel de corrosión, dadas las condiciones adecuadas de concentración de oxígeno, humedad y temperatura, para que ello suceda. La corrosión avanza hasta un estado donde el daño producido es inaceptable y/o la estructura pierde funcionalidad [4, 22, 23, 24].

En la **Figura 2.4** se diferencian claramente las dos etapas, donde en la propagación de la corrosión hay que tener en cuenta que, en realidad, la velocidad a la que se produce no es constante ni uniforme, y que varía de acuerdo a las condiciones ambientales, principalmente con la humedad, la disponibilidad de oxígeno y la temperatura [24].

2.3.4 Tipos de corrosión en estructuras de hormigón armado

Teniendo en cuenta los agentes agresivos para el hormigón armado, el sistema en estudio y las condiciones ambientales, los mecanismos de corrosión de interés son: la corrosión generalizada y la localizada (*pitting*).

Frente a la acción del CO_2 y su efecto de carbonatación en el hormigón, que origina descenso de pH y pérdida de pasividad, el acero se comporta de manera anódica, oxidándose en forma generalizada y uniforme. La disminución de la sección de las armaduras ocurre sobre toda la superficie y los óxidos formados quedan localizados a lo largo de las armaduras y/o difunden si se dan las condiciones adecuadas [22].

Al hablar de corrosión por picado o *pitting*, la reacción de oxidación es puntual, y es una de las formas más peligrosas de ataque, que se origina por la presencia de iones cloruro que se concentran sobre el acero hasta alcanzar una concentración umbral (que en general ronda en valores cercanos al 0,4 % de peso de cemento) y que inestabiliza la película pasiva, dando inicio a la formación del "pit". Se originan zonas anódicas concentradas en un área muy pequeña pero de una profundidad apreciable; los iones cargados negativamente (Cl^-) migran a la zona anódica (dentro del pit) y se produce una disminución de la alcalinidad a causa de la hidrólisis de los productos de corrosión (acidificación localizada). La velocidad de penetración puede alcanzar valores muy elevados, por arriba de 1 mm/año y ser tan rápida que produce una marcada reducción localizada de la sección de la armadura. También es muy probable que en las cercanías del "pit" la pasividad no se vea afectada, y que el material se encuentre libre de daño [22].

En la bibliografía [23] también se mencionan problemas de corrosión por corrientes de fuga, cuyo estudio no se justifica en el presente caso, ya que se considera que en las condiciones de un repositorio no se presentan estos problemas, que son más frecuentes en estructuras cercanas a trenes eléctricos. También se menciona la corrosión microbiológica, pero de la que no se reportan casos que originen daños a nivel estructural.

2.3.5 Parámetros del proceso.

Una vez planteados los factores o agentes causantes del deterioro del hormigón por corrosión, el siguiente paso es identificar en función de dichos factores, los parámetros de control que permitan conocer y evaluar el comportamiento del metal en el hormigón. Estos parámetros pueden ser clasificados como “de transporte” y “electroquímicos”.

2.3.5.1 Parámetros de Transporte

Tienen una función predictiva y por lo general son útiles para estimar el tiempo de vida útil de una estructura, como así también para comparar propiedades entre distintas formulaciones de hormigones, antes de exponer las estructuras a las condiciones de servicio.

En este caso se exponen parámetros que revelan reacciones y procesos de carácter fisicoquímico y evalúan la susceptibilidad del hormigón al ingreso de las especies agresivas estimuladoras del proceso corrosivo ya que, en general, el acero de las armaduras del hormigón no sufre daño por corrosión cuando en las estructuras están ausentes los cloruros y carbonatos.

- Coeficiente de Difusión de Cloruros.

La presencia de cloruros en el hormigón se debe principalmente al ingreso del mismo a través de la red capilar del hormigón, o también por estar presente inicialmente en los componentes de la mezcla. De los diferentes mecanismos con que puede ingresar o moverse el ión cloruro en el hormigón, el predominante para el

sistema es la difusión. La velocidad de difusión del cloruro no puede ser calculada exactamente por la característica heterogénea del hormigón y otras condiciones muy variables como lo son las condiciones externas, tipo de cemento, contenido de humedad, etc.

El médico alemán Adolf Eugen Fick (1829-1901), trabajó e investigó sobre las funciones matemáticas y leyes aplicables a los procesos difusivos. En el año 1970, Collepardi *et al.*, aplicaron las leyes de Fick a la difusión de cloruros en el hormigón [19].

Como se mencionó más arriba, obtener la velocidad de ingreso del ión es un cálculo complejo por la variabilidad de las condiciones. Sin embargo, es posible estimarlo con bastante precisión a través del modelo basado en el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}), parámetro que permite evaluar la facilidad de avance de los cloruros. Este modelo se comporta siguiendo las leyes de Fick, y se fundamenta en el movimiento de partículas debido a un gradiente de concentración de la especie en cuestión, en este caso, los cloruros libres.

El cloruro difunde dentro del hormigón a través de un proceso no estacionario, donde la concentración cambia para cada tiempo y en cada punto, con la simplificación de que la difusión es unidimensional. La primera ley de Fick expresa la variación de la concentración con la distancia, y en este sistema se aplica la segunda ley de Fick, donde aparece la variable tiempo, y tiene la forma de la ecuación (2.2) [19, 25]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (2.2)$$

El perfil de concentración de cloruros en el hormigón y el coeficiente de difusión D_{ef} , se obtienen a partir de la resolución de la ecuación (2.2) bajo condiciones de contorno de pared semi-infinita y las siguientes consideraciones:

- Concentración constante en la superficie.
- El coeficiente D_{ef} es constante.

- El hormigón es homogéneo, y el contenido inicial de cloruro está uniformemente distribuido.
- Se desprecian los efectos de sorción química o física.

Por lo tanto, la solución de la ecuación (2.2) se representa por la ecuación (2.3), ampliamente utilizada para los cálculos de perfiles de concentración y coeficiente de difusión:

$$C(x,t) = C_s [1 - \text{erf}(x/(2\sqrt{tD_{ef}}))] \quad (2.3)$$

donde $C_{(x,t)}$ es la concentración de cloruros a la distancia x (cm) y en el tiempo t (seg); C_s es la concentración en la superficie o primera capa del hormigón; y D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo (en cm^2/seg).

También en algunos casos, para el cálculo de la profundidad de penetración del cloruro en el hormigón en un tiempo dado, se puede utilizar el modelo representado por la expresión (2.4). Es un modelo sencillo y de fácil aplicación, pero hay que tener en cuenta que tiene muchas simplificaciones y por tal motivo no es muy utilizado. En la ecuación (2.4), X_{Cl} representa la distancia a la que penetra el cloruro en el tiempo t , siendo V_{Cl} una constante de proporcionalidad [5].

$$X_{Cl} = V_{Cl} t^{1/2} \quad (2.4)$$

- Velocidad de carbonatación.

Como ya se explicó, la carbonatación se produce por el ingreso de dióxido de carbono (CO_2) a la estructura a través de la red de poros, y por las reacciones que se generan, que originan el descenso de la alcalinidad del medio. El avance del frente carbonatado, al igual que el ingreso de los cloruros, se puede modelar siguiendo las leyes de la difusión. Este avance se puede describir de acuerdo a la ecuación (2.5), que

expresa que la velocidad de carbonatación (dx/dt) es inversamente proporcional al espesor ya carbonatado (x).

$$dx/dt = D_0/x \quad (2.5)$$

El espesor de recubrimiento es un factor importante para resistir a la corrosión por carbonatación, como así también la forma de la estructura porosa, si es abierta o cerrada, y que depende fuertemente de la relación a/c. Sin embargo, como la carbonatación cambia la estructura porosa del hormigón, la ecuación (2.5) es sólo una aproximación. Las fisuras existentes, cambios en la composición y en los niveles de humedad con la profundidad, conducen a una desviación de la ley pura de la difusión. La integración de la ecuación (2.5) da como resultado una ley en función de la raíz cuadrada del tiempo, ecuación (2.6):

$$X_{CO_2} = V_{CO_2} t^{1/2} \quad (2.6)$$

donde X_{CO_2} es el espesor del frente carbonatado, t el tiempo de exposición y V_{CO_2} es una constante denominada "velocidad de carbonatación". Existen numerosas ecuaciones con factores y/o exponentes diferentes para las correcciones de las desviaciones respecto a la difusión pura, pero siempre en función del tiempo t ; aunque en general, el modelo básico representado por la ecuación (2.6) es el más utilizado por su practicidad y facilidad de medición [23].

2.3.5.2 Parámetros Electroquímicos

La utilización de parámetros electroquímicos para determinar la velocidad de corrosión está basado en el hecho de que la corrosión es un proceso que involucra reacciones químicas de oxidación, donde se liberan los electrones, y reacciones de reducción, donde se consumen los electrones. Las especies participantes cambian su estado de oxidación, lo que implica una circulación de corriente debida a la transferencia de electrones y movimiento de iones en la solución de la red de poros, en el caso del hormigón armado.

Los parámetros de interés identificados son el potencial de corrosión, la resistividad eléctrica de la matriz y la velocidad de corrosión, las que se utilizan para evaluar y seguir el comportamiento frente al ataque por corrosión de las estructuras de hormigón armado. Estos parámetros pueden medirse directamente o calcularse a través de otras variables medidas, como son la resistencia de polarización (R_p) y la resistencia eléctrica.

Estos parámetros se emplean con el objeto de predecir la durabilidad de una estructura, como así también para controlar y realizar inspecciones de mantenimiento de estructuras en operación y servicio.

– **Potencial de corrosión**

El potencial de corrosión (E_{corr}) se determina midiendo la diferencia de potencial eléctrico entre el acero de la armadura del hormigón y un electrodo de referencia. El E_{corr} no cuantifica la velocidad a la cual el metal se corroe, simplemente es un parámetro cualitativo y orientativo, que permite caracterizar el estado termodinámico del metal en contacto con su medio, indicando la susceptibilidad a corroerse. La técnica de medición es sencilla y normalmente se realizan mapeos de potenciales sobre la estructura de hormigón armado

La interpretación no está basada en una teoría científica y rigurosa, sino en correlacionar observaciones y datos empíricos. Esto es una debilidad de las medidas de potencial, ya que no indica la cinética del proceso, pudiendo ser engañoso sino se complementa con otros parámetros, como la velocidad de corrosión, el flujo de oxígeno y resistividad eléctrica.

En general, potenciales muy negativos son encontrados en condiciones donde el acero se corroe a velocidades altas. Sin embargo existen casos donde el potencial es muy negativo pero la velocidad de corrosión es baja. Esto es debido a que la cantidad de oxígeno disponible es baja y no es suficiente para que se produzca daño por corrosión.

Para calificar el riesgo de corrosión de las armaduras, los potenciales de corrosión medidos experimentalmente se relacionan con referencias. Frecuentemente se utiliza la norma ASTM C876. En ésta se establecen rangos de potenciales (respecto al electrodo de sulfato de cobre saturado, CSE) con sus correspondientes probabilidades de corrosión. Si el potencial medido es más positivo que $-200 \text{ mV}_{\text{CSE}}$, se considera que hay un 10% de probabilidad de que el acero se deteriore a causa de la corrosión; en cambio, si el potencial es menor que $-350 \text{ mV}_{\text{CSE}}$, la probabilidad de corrosión aumenta a más del 90%. Mientras que en el rango intermedio, de -200 a $-350 \text{ mV}_{\text{CSE}}$, existe un 50% de probabilidad de que el acero no reaccione corroyéndose, es decir es una zona de probabilidad intermedia. [23].

- Resistividad eléctrica.

La resistividad eléctrica (ρ), inversa de la conductividad, es una propiedad de los materiales que expresa la oposición al paso de la corriente eléctrica. Este parámetro es importante para describir el grado de humedad o saturación del hormigón; es una función del agua contenida en el hormigón, del tipo de cemento, de la relación a/c, etc.

En los hormigones recién fabricados, al principio, la resistividad es baja y a medida que transcurre el tiempo va aumentando, debido al proceso de hidratación (las reacciones consumen la humedad y reducen la porosidad). Todo se basa en el transporte de los iones en la microestructura porosa y tortuosa del hormigón. La alta humedad relativa favorece la saturación o llenado de los poros; la relación a/c y el tipo de cemento determina la distribución y el tamaño de los poros, en consecuencia la resistividad va ligada a la humedad y a la porosidad. Un valor de resistividad alto indica que el hormigón está seco y, en general, un incremento de resistividad se asocia a una disminución en la velocidad de corrosión [22].

En cuanto a los valores de resistividad, estos varían generalmente desde 1000 a $100000 \Omega \cdot \text{cm}$, y es función del grado de humedad. Un hormigón seco en horno presenta valores de hasta $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, mientras que uno saturado en agua alrededor de $10^3 - 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ [26].

– **Velocidad de Corrosión.**

Al estudiar los procesos de corrosión es fundamental conocer la cinética del mismo, que normalmente expresa la velocidad de penetración, o el espesor de material que reacciona en el tiempo debido a la acción química. Esto permite hacer predicciones acerca de la durabilidad, pero se debe tener en cuenta que depende de las condiciones del medio, por lo que un valor que se considere despreciable en un determinado tiempo, puede aumentar a valores que exponen al hormigón a situaciones de riesgo [16, 22].

Si el hormigón no presenta fisuras, la velocidad de corrosión de las armaduras depende principalmente de la disponibilidad de oxígeno en la zona catódica y del contenido de humedad [24].

La medida de la velocidad de corrosión no es directa y frecuentemente se expresa en unidades de mm/año o $\mu\text{m/año}$. Para obtenerla, se utilizan técnicas electroquímicas tales como la resistencia de polarización o el método de las pendientes de Tafel, basados en medir la corriente que circula cuando se varía el potencial. A partir de la corriente medida y en conjunto con otros factores se obtiene la velocidad de corrosión.

También se pueden utilizar otras técnicas como la gravimétrica, de pérdida de peso, pero tiene la desventaja de ser un ensayo de larga duración y destructivo. Frente a esto, por ejemplo, la técnica de resistencia de polarización se emplea para controles de obras en servicio como en trabajos de investigación, ya que son medidas rápidas y relativamente sencillas.

CAPÍTULO III

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El objetivo del trabajo a desarrollar es obtener valores de parámetros que permitan predecir el comportamiento del hormigón armado basado en el hecho de que su durabilidad debe ser mayor que 300 años, previendo que la causa principal de deterioro es la corrosión de las armaduras. Los ensayos son llevados a cabo desde el punto de vista de los fenómenos de transporte y electroquímico, a fin de evaluar la resistencia del hormigón y su capacidad de proteger a las armaduras de acero de la agresión de agentes externos causantes de corrosión. Para ello se aplican técnicas bajo normas (cuando ello es posible) y en concordancia con las utilizadas en otros laboratorios de investigación en el mismo tema.

Para evaluar los parámetros de interés, los ensayos experimentales se dividen en cuatro grupos principales:

1. Evaluación de parámetros electroquímicos del hormigón armado en ensayos de laboratorio.
2. Caracterización electroquímica de barras lisas y soldadas.
3. Determinación de parámetros de transporte del hormigón en ensayos de laboratorio.
4. Medición de parámetros electroquímicos del hormigón armado en un prototipo.

En las mediciones mencionadas, los hormigones ensayados fueron fabricados con tres tipos de cemento con el objeto de comparar resultados y evaluar las diferencias entre mezclas. Los criterios que se tuvieron en cuenta para la selección de los cementos son:

- Disponibilidad en el mercado.

- Constancia de las características químicas, físicas y mecánicas.
- Buena resistencia a la compresión.
- Bajo contenido de aluminato tricálcico, aluminoferrito tetracálcico y ferrito dicálcico.
- Bajo contenido de alcalinos totales.
- Bajo contenido de óxido de calcio libre.

En base a los criterios mencionados, los cementos propuestos y seleccionados por el Centro de Construcciones del INTI, dieron lugar a las siguientes formulaciones:

- CPN: Elaborada con Cemento Pórtland Normal Altamente Resistente a los Sulfatos con aditivo incorporador de aire y superfluidificante.
- CAH: Elaborada con Cemento de Alto Horno Altamente Resistente a Sulfatos y a la Reacción Álcali-Sílice con aditivo incorporador de aire y superfluidificante.
- CAH + SF: Elaborada con una combinación de Cemento de Alto Horno (Altamente Resistente a Sulfatos y a la Reacción Álcali-Sílice) y Humo de sílice (Silica Fume) con aditivo superfluidificante y sin aditivo incorporador de aire.

Los componentes principales de las formulaciones se detallan en la **Tabla 3.1** y sus características más relevantes en la **Tabla 3.2** [27].

Tabla 3.1.- Composición de los hormigones utilizados.

	CPN	CAH	CAH +SF
Agua (kg/m ³)	148,0	154,1	158,6
Cemento	401,0	416,4	379,9
IRAM 50000 (kg/m ³)	(CPN40, ARS)	(CAH40,ARS)	(CAH40,ARS)
Relación a/c	0,37	0,37	0,37
Humo de Sílice (kg/m ³)	---	---	42,2
Arena (kg/m ³)	773,0	813,4	837,4
Agregados gruesos (kg/m ³)	994,0	995,2	1024,5
Aditivos (kg/m ³)	2,04	2,94	3,4

Tabla 3.2.- Propiedades más relevantes de los hormigones en estudio.

Hormigón	Resistencia Mecánica (28 días) (MPa)	Permeabilidad de Oxígeno (Torrent)	Succión Capilar (gr/cm ²)
CPN	53,2 ± 1,7	Buena	1433 (7 meses)
CAH	53,6 ± 1,3	Muy Buena	886 (7 meses)
CAH+SF	56,3 ± 2,2	Muy Buena	497 (8 meses)

3.1 Evaluación de parámetros electroquímicos del hormigón armado en ensayos de laboratorio

3.1.1 Probetas de hormigón armado

Las probetas fabricadas son de geometría prismática, de dimensiones 150x150x250 mm. Para la fabricación de las mismas, se emplearon mallas electrosoldadas Sima® de acero del tipo AM-500 (según Norma IRAM-IAS U 500-06); de 10 mm de diámetro, fabricadas por la empresa Acindar, cuya composición química se muestra en la **Tabla 3.3:**

Tabla 3.3.- Composición química del acero de las armaduras (en % m/m).

Mn	C	Si	Cu	Ni	S	P	N	Fe
0,73	0,41	0,28	0,27	0,13	0,02	<0,01	0,008	balance

El acero es fabricado por el proceso de metalurgia en cuchara y es de calidad T-500, que significa laminado en frío y con una tensión de fluencia característica de 500 MPa. Tienen buena adherencia al hormigón gracias a su conformación nervurada [28].

Para el armado de cada probeta, se insertan en un bloque de madera tres barras, dos lisas y una con dos soldaduras (para evaluar el efecto de la soldadura sobre la velocidad de corrosión), con los extremos de las barras sobresalientes en una de las bases de la probeta de hormigón para la conexión al instrumental de medición. Las áreas expuestas para los ensayos son de 31,4 cm² para las barras lisas y de 22 cm² para las soldadas.

En el centro de la probeta se coloca un electrodo interno de referencia, de titanio recubierto de óxido de titanio y óxido de tierras raras, conocido como MOM. Este es un electrodo que fue probado en distintos medios y a distintos pH [29] mostrando un comportamiento estable y, por tal motivo, apto para ser utilizado como electrodo de referencia. Los bloques de madera con los respectivos electrodos se colocan en un molde metálico, sobre el cual se realiza la colada de la mezcla de hormigón, la que posteriormente se deja fraguar y curar, **Figura 3.1**. El espesor de recubrimiento resultante es de 30 mm.

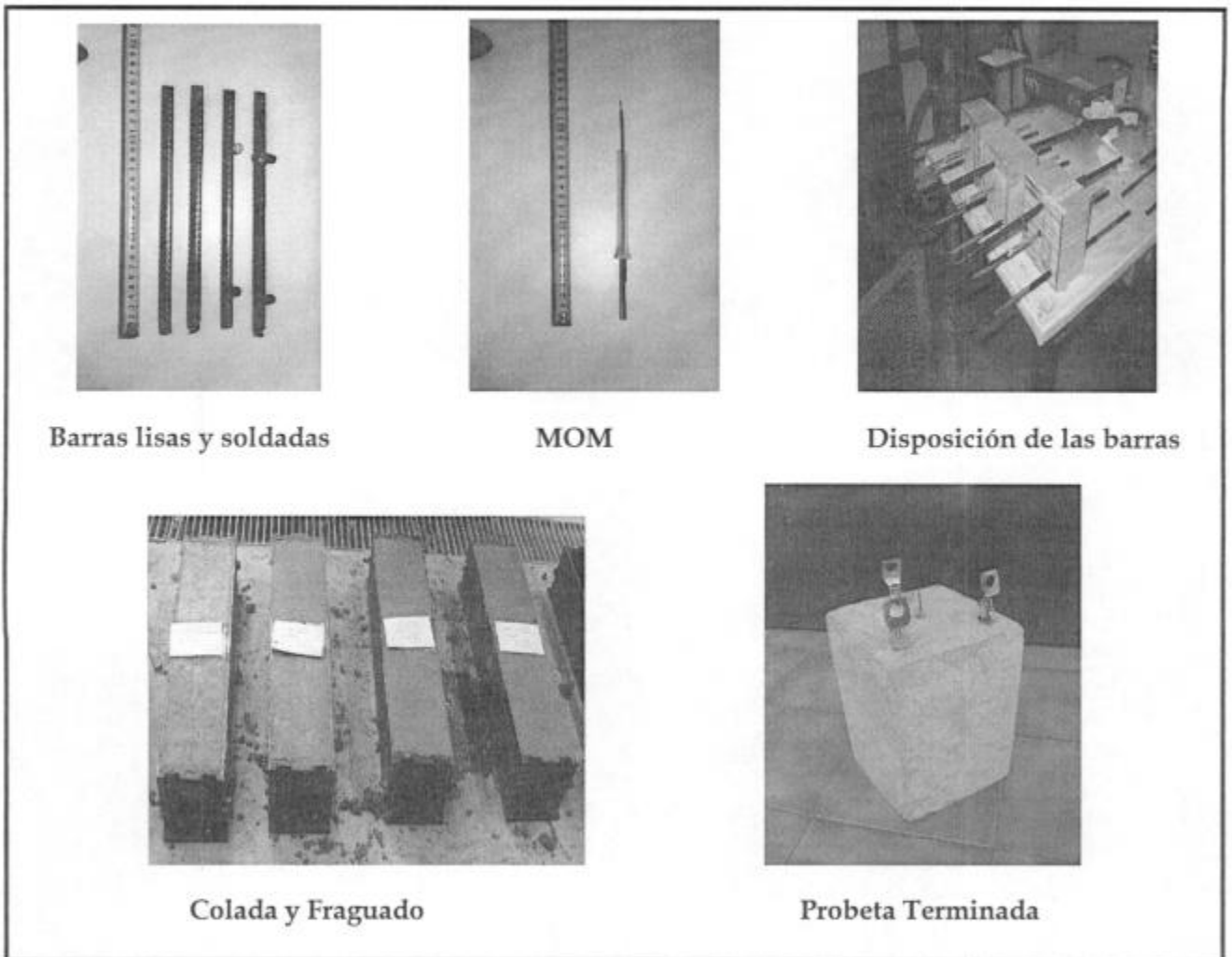


Figura 3.1. Pasos en la fabricación de las probetas de hormigón armado.

Las probetas de hormigón armado se fabricaron con las tres formulaciones, es decir con cemento Pórtland normal (CPN), cemento adicionado con escoria de alto horno (CAH), y cemento adicionado con humo de sílice (CAH+SF).

3.1.2 Medios de ensayo

Como el lugar de emplazamiento del repositorio aún no se conoce, ya que actualmente los proyectos están en una etapa de estudios geológicos, se decidió someter a las probetas a distintos medios y que los mismos simulen a la vez las condiciones de ciertas zonas geográficas agresivas. Por ello, las probetas se exponen a:

- Solución de NaCl 3,5%: medio agresivo por el ión cloruro, estimulante de ataque localizado y presente en los ambientes marinos. La concentración de la solución es del 3,5 % de m/m (masa/masa), en concordancia a la estipulada por la norma ASTM D1141 [30], por ser la concentración de cloruros en el agua de mar. Por lo tanto se prepara la solución en el laboratorio con la concentración establecida, con reactivos de calidad analítica y agua de alta pureza (18 MΩ.cm de resistividad), en un recipiente con el volumen suficiente para sumergir parcialmente a las probetas hasta un nivel que alcanza la mitad de sus alturas, aproximadamente 12 cm.
- Solución de Na₂SO₄ 5%: los suelos arcillosos y aguas subterráneas en contacto con minerales, en general contienen aniones sulfatos, que pueden atacar al hormigón originando reacciones químicas deletéreas entre los componentes. En este caso también la solución es preparada con reactivo de calidad analítica y agua de alta pureza (18 MΩ.cm de resistividad) y en recipientes adecuados para la inmersión parcial de las probetas. La concentración de la solución de 5% m/m, se eligió en base a los datos obtenidos en la literatura [31 - 33].
- Ambiente de laboratorio: este es un ambiente con humedad relativa promedio del 50%, que es el más favorable para que el dióxido de carbono difunda en el hormigón y se produzcan las reacciones de carbonatación [22]. En el laboratorio, las probetas se disponen de forma de quedar expuestas a la acción del CO₂ atmosférico.

En cada uno de los medios citados (cloruros, sulfatos, laboratorio), las probetas se exponen por duplicado nombradas de la siguiente manera:

1. La inicial del tipo de formulación: **N** para CPN, **E** para CAH, y **S** para CAH +SF.
2. Un número para cada medio de exposición: **1** y **4**, para el medio de carbonatación, **2** y **5** para el medio de NaCl, **3** y **6** para el medio de Na₂SO₄.
3. Una letra que indica el tipo de barra: **X** e **Y** para las lisas, **Z** para las soldadas.

3.1.3 Procedimientos experimentales

Para obtener cada uno de los parámetros electroquímicos, potencial de corrosión, resistividad eléctrica y velocidad de corrosión mencionados en el capítulo anterior, se emplearon las técnicas que se describen a continuación.

- Potencial de Corrosión:

Por medio del potencial de corrosión se evalúa el estado termodinámico de cada barra de refuerzo. Estas medidas no son absolutas, es decir siempre se refieren a otro electrodo, que actúa como valor de referencia. Los electrodos de referencia más utilizados por su practicidad y facilidad de construcción son el de calomel, de plata/cloruro de plata, de mercurio/sulfato mercurioso y de cobre/sulfato de cobre.

Para la medición del potencial de corrosión se utilizó un potencióstato-galvanostato Gamry CMS-100, que mide el potencial de circuito abierto o de corrosión al que se encuentra cada una de las barras de acero. El equipo utiliza tres contactos, uno se conecta al electrodo de trabajo representado por una de las barras de acero, como contraelectrodo se utiliza otra de las barras, y como referencia el electrodo MOM. Si bien para la medición del potencial de corrosión el empleo de un contraelectrodo es innecesario, se lo conecta de esta manera para realizar posteriormente otro tipo de determinaciones.

La diferencia de potencial, en unidades de volts (V), se lee directamente en el equipo y corresponde al potencial del electrodo de trabajo respecto al MOM. Esta medida se realiza para cada una de las barras, y posteriormente todos los electrodos internos (MOM) se miden frente el electrodo de cobre/sulfato de cobre saturado (externo) para referir los potenciales de las armaduras respecto a este electrodo. Para ello, se utiliza un multímetro, marca Brymen BM815, en el modo de Voltímetro en corriente continua. Posee dos contactos, uno se conecta al electrodo externo que se apoya sobre la superficie de la probeta, intercalando un paño húmedo para mejorar el contacto y el otro se conecta al MOM, midiéndose la diferencia de potencial entre ambos electrodos, como muestra la **Figura 3.2**. Por convención, se conecta la terminal positiva del voltímetro al acero o electrodo de trabajo y la terminal negativa al electrodo de referencia.

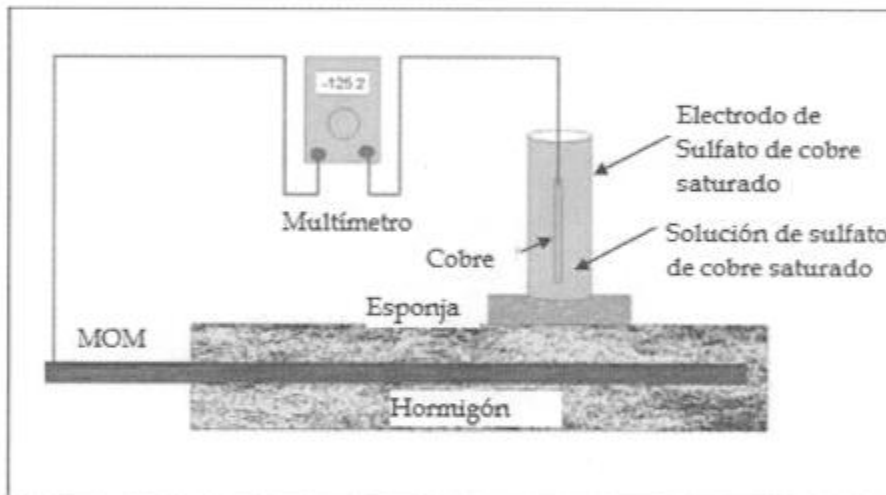


Figura 3.2. Técnica de medida del potencial del MOM respecto al electrodo de sulfato de cobre saturado.

- Resistencia eléctrica (R_s) y Resistividad (ρ)

La resistencia que posee el hormigón al paso de la corriente depende de varios factores y entre ellos los más relevantes son la humedad y la porosidad (tamaño y conectividad). En general la R_s a temprana edad del hormigón aumenta debido al proceso de hidratación que disminuye la humedad de los poros y su tamaño. Para medir la resistencia eléctrica del hormigón se emplea un Telurímetro marca METREL SMARCTEC MI 2124 el que provee lecturas directas del valor de resistencia eléctrica en unidades de ohm.

La técnica empleada se basa en el método conocido como “de las cuatro puntas”, donde entre dos electrodos se hace pasar una corriente, y entre los otros dos se mide el potencial generado [23]. En las medidas de cada una de las probetas expuestas a los tres ambientes (laboratorio, cloruros, sulfatos), se emplean dos barras y el MOM. A una de las barras (X o Z), se le conectan dos cables del telurímetro correspondientes al que envía la señal de corriente y al que mide el potencial, el tercer contacto se conecta al MOM y el cuarto contacto se conecta a la barra Y, con la que se cierra el circuito de corriente. A partir de la señal de corriente enviada por el instrumento y el valor de potencial generado, el telurímetro indica el valor de R_s . El equipo envía una señal de corriente alterna con frecuencia de 128 Hz y 40 V de voltaje, para evitar acoples de señales parásitas. Está diseñado especialmente para mediciones en medios de alta impedancia.

El parámetro medido, R_s , como tal no es representativo porque depende de la geometría del sistema, pero es útil para el cálculo indirecto de la resistividad eléctrica, ρ , (propiedad intensiva) que da información acerca del hormigón, por ser independiente de la geometría. La resistividad eléctrica del hormigón se calcula con la ecuación (3.1) donde ρ es la resistividad (en $\Omega \cdot \text{cm}$), k es el factor de celda (en cm) y R_s la resistencia de la probeta (en Ω).

$$\rho = k \cdot R_s \quad (3.1)$$

El factor de celda es una constante que es sólo función de la geometría del sistema. Para hallar dicho factor se construyó una celda de vidrio, **Figura 3.3**, donde se montan tres barras de acero y el electrodo de referencia, respetando las dimensiones, disposición y área expuesta de las barras presentes en las probetas de hormigón. La celda se llena con soluciones de KCl de conductividad conocida, y se mide la resistencia eléctrica con el telurímetro empleando el mismo método que el utilizado en las probetas de hormigón armado.

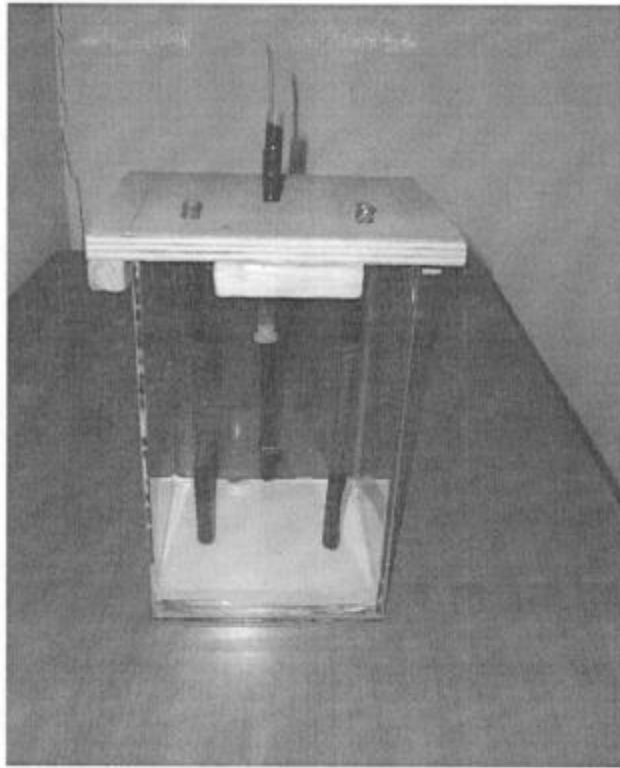


Figura 3.3. Celda de vidrio con las barras de acero y el electrodo MOM, empleada para medir el factor de celda

Por otra parte, y a fin de contrastar los resultados, las mismas mediciones de resistencia eléctrica de la solución se realizan por el método de espectroscopía de impedancia electroquímica, variando las frecuencias desde 75000 Hz a 500 Hz. La resistividad eléctrica (ρ) de las soluciones empleadas (KCl 1; 0,1; 0,01 M) se obtiene a partir de la conductividad de la solución que se encuentra tabulada [34]. Luego se grafica R_s vs. ρ y ajustando por el método de cuadrados mínimos, se evalúa la pendiente que corresponde al valor de k .

- Resistencia de Polarización (R_p):

El método de resistencia de polarización es empleado para el cálculo de la velocidad de corrosión, y es muy útil porque puede ser aplicado tanto en trabajos de laboratorio como en estructuras en servicio. Se basa en determinar el comportamiento electroquímico del metal, en las cercanías al potencial de corrosión.

El método se basa en el principio de linealidad de las corrientes catódicas y anódicas para pequeños sobrepotenciales [8, 16]. La **Figura 3.4** muestra cómo varía la corriente (i) con el sobrepotencial ($\Delta E = E - E_{\text{corr}}$) en las cercanías del potencial de corrosión.

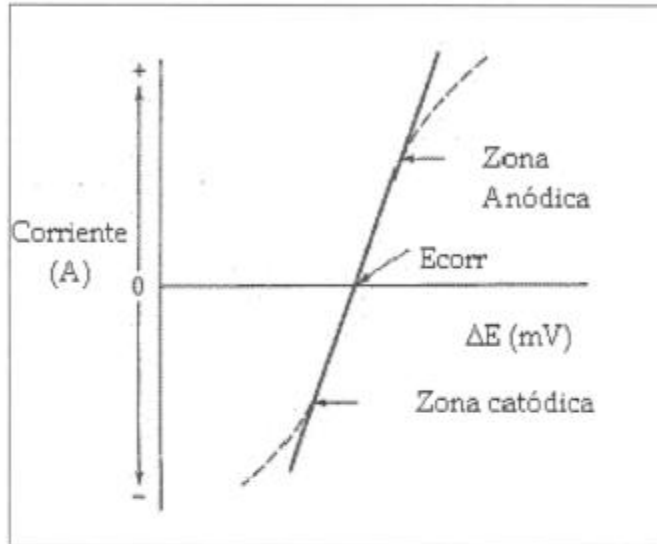


Figura 3.4. Gráfico de corriente vs. Sobrepotencial (ΔE), curva anódica y catódica en las cercanías al potencial de corrosión.

El método de resistencia de polarización fue desarrollado por Stern y Geary en 1957 basado en el trabajo de Wagner y Traud (1938) acerca de los principios generales de electroquímica [35, 36].

El desarrollo, parte de la conocida relación cinética propuesta por Butler-Volmer [8] para describir el comportamiento corriente-potencial, y que se muestra en la ecuación 3.2,

$$i = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \frac{2,3\Delta E}{b_a} - \exp \frac{-2,3\Delta E}{b_c} \right\} \quad (3.2)$$

donde i es la densidad de corriente que circula, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, ΔE el sobrepotencial aplicado, b_a y b_c son las pendientes de Tafel, que representan las pendientes de las curvas anódica y catódica, respectivamente.

Para pequeños sobrepotenciales, la ecuación (3.2), puede ser escrita de forma lineal, obteniéndose la ecuación (3.3):

$$i = i_{\text{corr}} \cdot 2,3 \cdot \Delta E \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (3.3)$$

A partir de la derivada parcial de la densidad de corriente (i) respecto de ΔE ($\partial i / \partial \Delta E$), de la ecuación (3.3), cuando $\Delta E \rightarrow 0$, se obtiene como resultado la ecuación (3.4):

$$\frac{\partial i}{\partial \Delta E} = i_{\text{corr}} \cdot 2,3 \cdot \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (3.4)$$

La Resistencia de polarización, R_p , se define como la pendiente de la curva de polarización al potencial de corrosión ($\Delta E=0$), entonces:

$$\left. \frac{\partial i}{\partial \Delta E} \right|_{\Delta E=0} = \frac{1}{R_p} = \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (3.5)$$

Relacionando la ecuación (3.4) con la (3.5) se obtiene luego [35]:

$$\frac{1}{R_p} = i_{\text{corr}} \cdot 2,3 \cdot \frac{(b_a + b_c)}{b_a \cdot b_c} \quad (3.6)$$

De la ecuación (3.6), se obtiene el valor de la densidad de corriente de corrosión como:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (3.7)$$

donde la constante $B = (b_a \cdot b_c) / [2,3(b_a + b_c)]$ se obtiene de valores tabulados de acuerdo al material y al sistema al que están expuestos, o se obtienen a partir de las pendientes de Tafel [8]. En el caso del hormigón, Andrade y col. [37], determinaron por comparaciones con ensayos de pérdida de peso, que el valor de la constante B para el

acero en el hormigón en estado pasivo es de 52 mV y mientras que para el estado activo es de 26 mV.

Como se puede apreciar, realizando un barrido de potencial (ΔE) en las cercanías del potencial de corrosión de manera de no perturbar al sistema de su equilibrio, se puede medir la variación de corriente (ΔI) y obtener el valor de R_p , que permitirá con la ecuación (3.6) el cálculo de la corriente de corrosión y, en consecuencia, de la velocidad de corrosión [8].

En el presente trabajo el barrido de potenciales se realizó con un potencióstato-galvanostato Gamry CMS-100, el que se conecta por puntas electroquímicas a las barras empotradas en las probetas, que corresponden al electrodo de trabajo y al contraelectrodo y también al electrodo de referencia. El equipo registra el potencial estable de corrosión y en base a este valor, realiza un barrido de potenciales desde -10 mV hasta +10 mV respecto del potencial de corrosión. El barrido de potencial se realiza a una velocidad de 0,1 mV/s, de manera que el sistema asegure un estado *cuasi-estacionario*. Se registran los valores de corriente, y la pendiente obtenida de la curva potencial vs. corriente, corresponde al valor de R_p , que se corrige de acuerdo al área de exposición. Para eliminar el efecto de caída óhmica, al valor de R_p se le debe sustraer el valor de la resistencia del hormigón (R_s).

Con el R_p corregido, los valores de B correspondientes al sistema y la ecuación (3.7) se calcula la i_{corr} . Luego, la velocidad de corrosión se calcula como sigue:

$$v = \frac{i_{corr} \cdot A}{F \cdot n \cdot \delta} \quad (3.8)$$

donde v (cm/seg) es la velocidad de corrosión, i_{corr} (A/cm²) la densidad de corriente de corrosión, A (gr/mol) el peso atómico, F la constante de Faraday (96500 culombios/equivalente), n (equivalente/mol) el número de electrones en la reacción de oxidación, δ (gr/cm³) la densidad del material. Al valor de la velocidad de corrosión es habitual expresarlo en mm/año. Para el caso del hierro los factores tienen los siguientes valores: $A= 56$ gr/mol; $n= 2$ eq/mol y $\delta= 7,85$ gr/cm³.

3.2 Caracterización electroquímica de barras lisas y soldadas

En el presente trabajo, uno de los puntos a evaluar es el efecto de las soldaduras en las armaduras. Para lograr este objetivo se trazaron las curvas de polarización para la caracterización electroquímica del material base de la armadura y de la soldadura presente en las mallas Sima®, en una solución que simula los poros del hormigón.

3.2.1 Curvas de Polarización

Para caracterizar el comportamiento electroquímico de las armaduras se realizan las curvas de polarización, que describen como varía la densidad de corriente con el potencial. Estas curvas son difíciles de realizar en los aceros empotrados en el hormigón, por los errores que se puedan cometer en, por ejemplo, la posición del electrodo de referencia y así los resultados no son representativos. Las curvas de polarización son consideradas ensayos destructivos por llevar al material a una situación de potenciales muy oxidantes, por lo tanto no pueden realizarse como técnicas de monitoreo. Para minimizar los errores de las medidas en el hormigón armado, en general, las curvas se determinan en medios que simulan la solución alcalina presente en los poros del hormigón [22].

En el caso que compete al presente trabajo, se busca analizar la influencia de la soldadura en la velocidad de corrosión. Para esto se realizan curvas de polarización en las barras lisas y en las soldadas, en solución simulada de poro (SPS) a fin de minimizar los errores por la presencia del hormigón (caída óhmica) y focalizar el estudio en el efecto de la soldadura en si. En la SPS, medio alcalino que simula las condiciones del hormigón, las barras no deberían sufrir daño apreciable por corrosión. Sin embargo, para estimular la corrosión se agregaron cloruros, utilizando una solución de cloruro de sodio a diferentes concentraciones [38].

3.2.2 Celda, probetas y soluciones

Se empleó una celda de PVC, debido a la alta alcalinidad de la solución que atacaría a los materiales vítreos, en la que se disponen los elementos necesarios para trazar la curva de polarización (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia).

La solución SPS se prepara con agua desionizada obtenida con el equipo Millipore, (18 M Ω .cm de resistividad), y con reactivos de calidad analítica. La composición química de la solución es:

- NaOH: 7,4 gr/L
- KOH: 35,6 gr/L
- Ca(OH)₂: 1,8 gr/L

Se preparó una solución madre, a partir de la cual se tomaron alícuotas para preparar soluciones SPS contaminadas con distintas concentraciones de cloruro de sodio. El pH de la solución es de 14, medido con cinta indicadora de pH (Alkalit pH 7,5-14, Merk). La concentración de NaCl se expresa en % en masa y se varió entre 0,1% hasta 3%; de manera tal de encontrar la concentración en la cual comienza a apreciarse diferencia en el comportamiento entre el acero del material base y la soldadura.

Se prepararon barras lisas y soldadas cortándolas desde la configuración de mallas Sima[®], de dimensiones 1 cm de diámetro por 12 cm de longitud. Las barras se desengrasaron con acetona. El área expuesta a la solución fue de 3,14 cm² para las barras lisas y de 0,785 cm² para las soldadas. Las zonas que no están en contacto con la solución se aislaron con pintura.

Como electrodo de referencia se empleó uno de calomel saturado (Hg, Hg₂Cl_{2(s)}/KCl) y como contraelectrodo una malla de acero inoxidable, que cubre la circunferencia interior de la celda rodeando completamente al electrodo de trabajo.

3.2.3 Equipo y condiciones experimentales

Para el trazado de las curvas de polarización anódica se empleó el equipo Autolab PGSTAT 30, y el programa GPES Versión 4.9.006. Una vez armada la celda se conectan los electrodos y se registra el potencial de circuito abierto durante una hora, para que llegue a un estado de cuasi-equilibrio. Cuando el potencial de corrosión se estabiliza, se registra su valor y a partir de él se traza la curva de polarización. La velocidad de barrido de potencial para el trazado de la curva fue de 0,5 mV/s. Los ensayos se llevaron a cabo por duplicado y a temperatura ambiente.

3.3 Determinación de parámetros de transporte del hormigón en ensayos de laboratorio

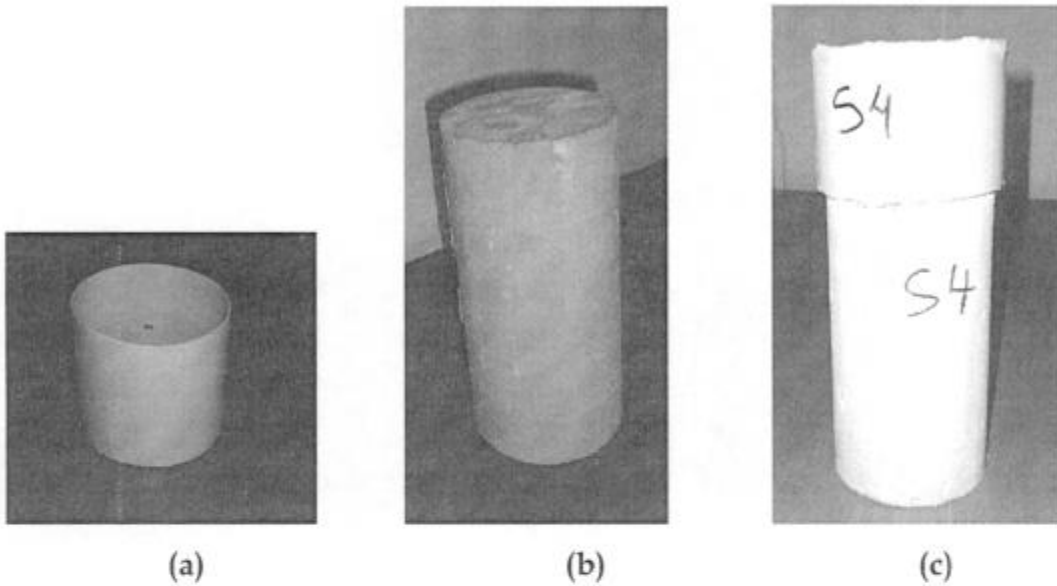
Los mecanismos de transporte, tales como la difusión, constituyen una manera de ingreso de especies dañinas para el hormigón. La facilidad con que penetran iones agresivos, como el cloruro y el dióxido de carbono, depende de las características del hormigón, principalmente de la porosidad. En base a esto se diseñaron ensayos para evaluar la susceptibilidad del hormigón o de la mezcla endurecida de cemento más agregados, al ingreso de agentes estimulantes del proceso corrosivo.

3.3.1 Coeficiente de Difusión de Cloruros

Existen varias técnicas que permiten evaluar la difusión de cloruros, técnicas de largo, mediano y corto plazo. En este caso, por tratarse de la durabilidad de un repositorio cuya vida útil debe ser de 300 años, los ensayos a largo plazo son los más representativos de una situación real. La técnica seleccionada fue la AASHTO T-259, (American Association of State Highway and Transportation Officials) [39].

A tal efecto, se emplean probetas cilíndricas de hormigón sin armaduras, fabricadas con los tres tipos de cementos en estudio. Las dimensiones de las probetas son 10 cm de diámetro y 20 cm de altura. Las probetas se impermeabilizan externamente con pintura del tipo epoxi en sus laterales. Sobre una de sus bases se adhiere con un pegamento adecuado y resistente al agua (Terxiflex), una extensión de

un tubo de plástico (PVC) de 8 cm de altura, formándose una especie de recipiente donde se colocará la solución en ensayo, que deberá tener un nivel mínimo de 13 mm, Figuras 3.5.a, 3.5.b y 3.5.c.



Figuras 3.5. (a) Tubo de PVC que se adhiere a las probetas. (b) Probeta cilíndrica de hormigón sin pintar. (c) Probeta pintada y terminada.

Se fabricaron 6 probetas de cada tipo de cemento, las que se identificaron con la letra inicial para cada tipo de cemento y números del 1 al 6. Las características más relevantes de las formulaciones y propiedades de los hormigones empleados se mostraron en las **Tabla 3.1 y 3.2**. De acuerdo a lo especificado en la técnica T-259, se utiliza una solución de NaCl 3% m/m, que se prepara con reactivos de calidad analítica y agua de alta pureza obtenida del equipo Millipore.

Las probetas están expuestas al ambiente de laboratorio y a la acción de la gravedad que favorece al mecanismo de difusión. Se agrega la solución salina hasta un nivel de 13 mm, nivel marcado sobre el tubo de PVC, manteniendo constante el nivel y concentración de la solución a lo largo del ensayo, **Figura 3.6**.



Figura 3.6. Imagen de las probetas pintadas, armadas y con la solución de NaCl 3% m/m.

Para determinar el coeficiente de difusión de cloruros, transcurridos 300 días de exposición, se retira la parte del tubo de PVC y se efectúa un enjuague con agua destilada. Las probetas se cortan en discos de 20 mm de espesor y luego en cada sección se analiza la concentración de cloruros libres $[Cl^-]$.

Conocidas las concentraciones de cloruros en cada disco, que corresponde a una profundidad " x " a partir de la superficie en contacto con la solución, y por medio de la resolución de la segunda ley de Fick (ecuación 2.3) y el ajuste por cuadrados mínimos no lineal, realizado con el software MATHCAD, se obtiene el valor del coeficiente de difusión (D_{ef} , en cm^2/seg) y la concentración superficial de cloruro (C_s). Estos datos serán empleados en los cálculos de predicción, para determinar el tiempo que tardarán los cloruros en alcanzar una profundidad y concentración dadas.

3.3.2 Velocidad de Carbonatación

En el caso de la carbonatación, la técnica utilizada es sencilla y de fácil aplicación, y es conocida como *método de la fenolftaleína*. La fenolftaleína es un indicador de color fucsia en medios alcalinos con pH mayores a 9. Si el medio es más ácido, con pH menor a 9, se visualiza un cambio en la coloración de la fenolftaleína, de fucsia a incolora [22].

El método se basa en el principio de que cuando el hormigón se carbonata disminuye la alcalinidad y por ende el pH de la solución de los poros, de tal manera que si el hormigón es rociado con fenolftaleína se puede producir alguno de los dos efectos siguientes, **Figura 3.7**:

- Se colorea de fucsia, porque la zona tiene una alcalinidad tal que el pH es mayor 9; en este caso se considera que el hormigón no se carbonató.
- No se colorea, porque sufre un descenso del pH por el consumo de los álcalis en solución debido a la carbonatación del hormigón.

Las probetas de hormigón sin armaduras son de igual geometría, dimensión, composición y propiedades que las utilizadas en los ensayos de difusión de cloruros (datos especificados en la sección 3.1), pero se diferencian en que éstas no se pintan y tampoco se impermeabilizan, dejando la superficie libre para el ingreso del dióxido de carbono presente en la atmósfera. Las probetas se dispusieron en el laboratorio, donde las condiciones ambientales fueron registradas mediante una central meteorológica, siendo la temperatura 22 ± 5 °C y humedad 49 ± 10 %.

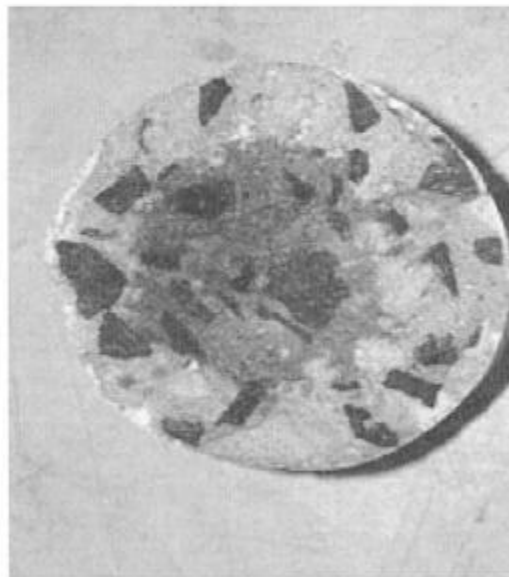


Figura 3.7. Imagen de una probeta de hormigón carbonatada, donde la zona incolora corresponde a un pH menor a 9, por indicación con fenolftaleína.

La solución de fenolftaleína se prepara disolviendo el reactivo en alcohol etílico hasta lograr una concentración de 0,59 % m/m. Esta solución es luego colocada en un recipiente rociador.

Para determinar la penetración de la carbonatación, se rompen las probetas, en dirección longitudinal, y se rocía inmediatamente con la solución de fenolftaleína. Se miden en varias partes el espesor de la zona incolora (carbonatación), que indica la penetración del frente carbonatado.

Se registra un valor promedio de la distancia de penetración (X_{CO_2}) correspondiente al tiempo de exposición (t) y por la aplicación de la fórmula de carbonatación (ecuación 2.6) es posible determinar el coeficiente de carbonatación (V_{CO_2}).

$$X_{CO_2} = V_{CO_2} t^{1/2} \quad (2.6)$$

3.4 Medición de parámetros electroquímicos del hormigón armado en un prototipo

A través de un convenio firmado entre la CNEA y el INTI, se construyó un prototipo en el predio del Centro Atómico Constituyentes ubicado en el Partido de San Martín, Provincia de Buenos Aires (34°34 S, 58°30 O), que representa una pared en esquina (laterales unidos en vértice) del contenedor de residuos radiactivos de media actividad. Esta construcción estuvo a cargo del personal del INTI, y a tal efecto se utilizó uno de los tipos de hormigón armado (CAH) propuestos para ser utilizado en la construcción del Repositorio de Residuos Radiactivos.

El objetivo es evaluar el comportamiento y durabilidad del hormigón armado a escala y ambiente reales, desde el punto de vista de la corrosión de las armaduras. Esto se justifica debido a que las probetas normalizadas de los ensayos de laboratorio no representan la calidad real del recubrimiento y que además es necesario implementar ensayos para monitorear “in-situ” las variables críticas indicadoras del desempeño y degradación del material involucrado [27].

En base a los ítems citados al inicio de este capítulo, se seleccionó el cemento de alto horno (CAH) de marca Loma Negra, procedente de Ramallo, Provincia de Buenos

Aires, para utilizarlo en la construcción del prototipo. Los detalles de la formulación del hormigón de CAH se detallan en la **Tabla 3.1**.

El diseño del molde consiste en la pared en forma de L, de 1,5 m de altura, 0,4 m de espesor y 1,5 m de ancho, con una base de 0,4 m para asemejar las condiciones reales. Está armado con 3 mallas Sima ®, de diámetro de 10 mm, y con un espesor de recubrimiento de 5 cm.

La construcción se realizó en dos etapas: primeramente se asentó la base, con fecha de llenado del 23/03/07, y posteriormente la pared el 07/11/07. Se debe mencionar que parte de la pared se encuentra bajo tierra y parte expuesta a la atmósfera a fin de evaluar el comportamiento del hormigón en ambas situaciones. La característica más relevante del hormigón empleado es la resistencia a la compresión a los 90 días, de $52,5 \pm 0,4$ MPa para la base y de $52,1 \pm 1,0$ MPa para la pared. En cuanto a la permeabilidad al aire, según el Método Torrent [40], la calidad del hormigón se clasifica como "Muy buena" [27].

3.4.1 Sensores y Parámetros

Las mediciones in-situ se realizaron mediante sensores desarrollados por Duffó y col. [41, 42], que se instalaron en el momento de la construcción del prototipo. El sensor está unido a un cable principal integrado por ocho conductores que posee una terminal de ocho pines para la conexión al sistema de medición o caja de control. La caja de control es conectada mediante un puerto USB a una computadora portátil (notebook), la cual tiene un programa llamado Hormicor 400, que posibilita programar la secuencia de las mediciones.

El sensor contiene todos los elementos necesarios para las mediciones, los cuales están embebidos en un cilindro de mortero poroso. Esto es, una mezcla porosa que permite proteger físicamente al instrumento durante el armado y colada del prototipo, y que al ser poroso, facilita homogeneizar rápidamente las condiciones ambientales del

hormigón del prototipo con las del sensor [41, 42]. En la **figura 3.8**, se observa la apariencia final del sensor [42].

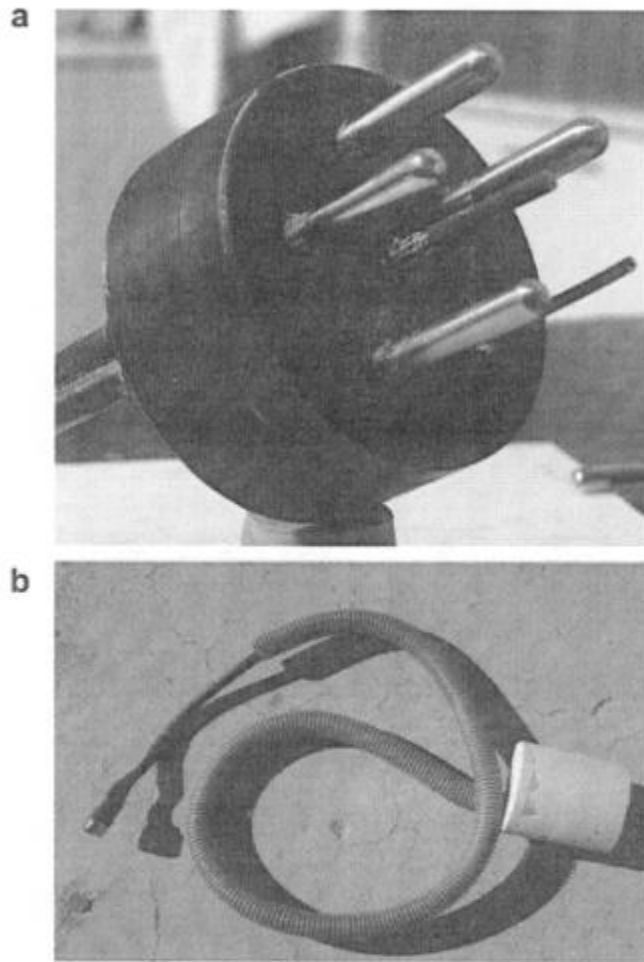


Figura 3.8 [42]. **(a)** Imagen del sensor. **(b)** Sensor con el cable de conexión de ocho pines y embebido en el mortero de mezcla.

Cada uno de los pines del cable conductor está asociado a los elementos que constituyen el sensor y éstos son:

- ✓ Barra de acero al Carbono, similar al acero empleado en las armaduras.
- ✓ 2 Barras de Acero Inoxidable.
- ✓ Electrodo de Referencia (MOM).
- ✓ Electrodo de Cloruro de Plata (Ag/AgCl).
- ✓ Termómetro de Resistencia de Platino.
- ✓ Conexión eléctrica a la armadura de la estructura.

Los cuatro sensores instalados fueron ubicados estratégicamente, dos en la zona inferior (bajo tierra) y dos en la zona superior (intemperie), en posiciones opuestas, para monitorear ambos lados de una misma pared. El extremo del conductor para la conexión al instrumento de medida, está protegido por una caja de material de PVC, resistente y aislante.

En las Figuras 3.9 a 3.13, se pueden visualizar los pasos de la construcción de la estructura e instalación de los sensores.

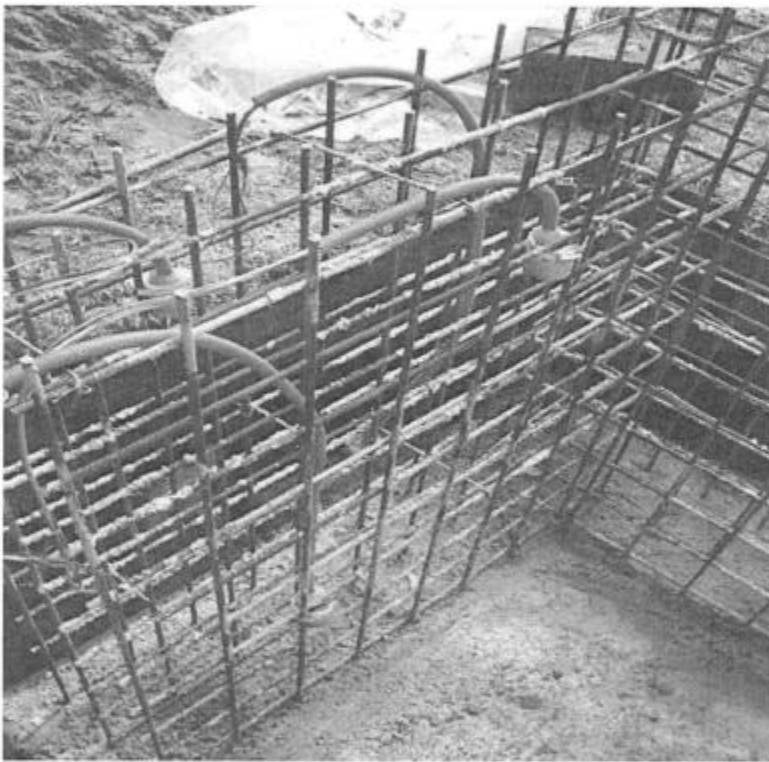


Figura 3.9. Mallas de acero del prototipo y sensores adheridos a ellas.



Figura 3.10. Detalle de un sensor adherido a la armadura



Figura 3.11. Proceso de colado del hormigón.

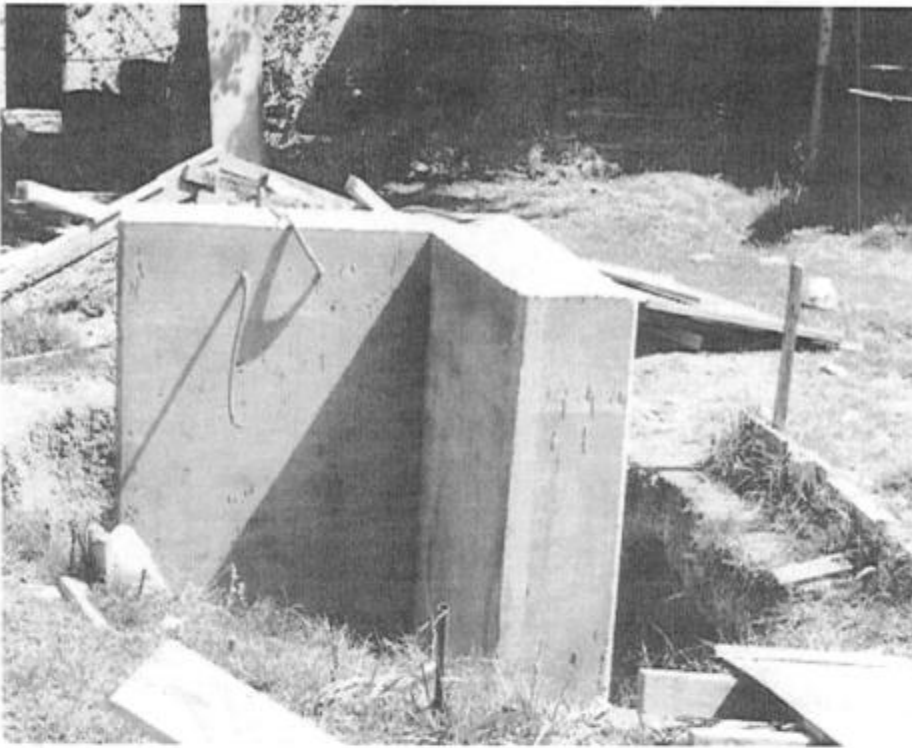
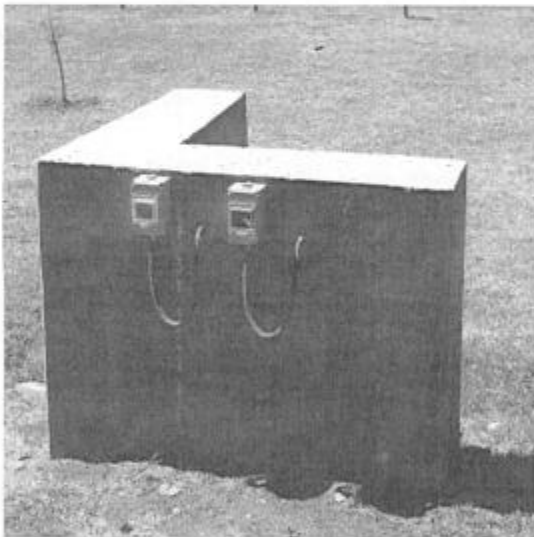
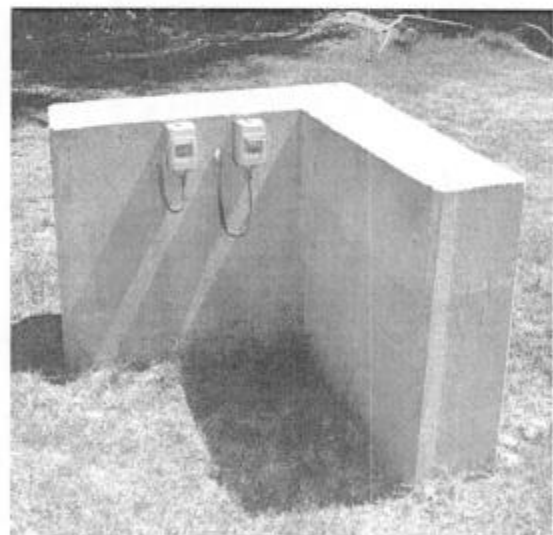


Figura 3.12. Prototipo con los cables salientes de los sensores.



(a)



(b)

Figuras 3.13 (a) y (b). Imágenes del prototipo finalizado y de los contactos de los sensores en sus respectivas cajas, que protegen a los cables que se conectan al equipo de medición.

La parte del prototipo que está bajo tierra (atendiendo a que el repositorio estará semi-enterrado), está en contacto con un suelo conformado principalmente por limos y arcillas loessoides [43]. El prototipo está expuesto a la atmósfera con condiciones

promedio de temperatura $20 \pm 7^{\circ}\text{C}$, humedad $58 \pm 17\%$ y precipitación anual 1150 mm.año^{-1} con una frecuencia de $100 \text{ días.año}^{-1}$ [44].

Los cuatro sensores se instalaron con el fin de recolectar datos de los siguientes parámetros:

- ✓ Potencial de circuito abierto de la barra de acero del sensor y de las armaduras.
- ✓ Velocidad de corrosión.
- ✓ Resistividad eléctrica del hormigón
- ✓ Transporte de oxígeno.
- ✓ Contenido de cloruros.
- ✓ Temperatura.

Las medidas se realizan una vez por semana y los datos quedan registrados en la computadora para su posterior análisis.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en los ensayos llevados a cabo según las técnicas experimentales descritas en el Capítulo III y también se describe el análisis de los mismos, donde se resaltan los aspectos más relevantes y de interés concernientes al estudio de la durabilidad de la estructura en consideración.

La exposición de los resultados respeta el siguiente orden de técnicas: **1.** Evaluación de parámetros electroquímicos del hormigón armado en ensayos de laboratorio; **2.** Caracterización electroquímica de barras lisas y soldadas; **3.** Determinación de parámetros de transporte del hormigón en ensayos de laboratorio; **4.** Medición de parámetros electroquímicos del hormigón armado en un prototipo.

4.1 Evaluación de parámetros electroquímicos del hormigón armado en ensayos de laboratorio

La variación de los diversos parámetros estudiados (potencial de corrosión, resistividad y velocidad de corrosión) en función del tiempo corresponde a medidas realizadas hasta los 970 días de exposición. Cada uno de los gráficos que se mostrarán a continuación presenta valores correspondientes al valor promedio del parámetro en cuestión.

Las probetas fueron colocadas en contacto con sus respectivos medios (ambiente de laboratorio, solución de NaCl 3,5% y solución de Na₂SO₄ 5%) el día 11 de octubre del 2006, fecha en la que se realizó una medida inicial. Posteriormente, las siguientes

medidas se efectuaron periódicamente (cada 30 días) a partir de los 450 días de exposición.

No fue considerado el período de los primeros 450 días porque en investigaciones del mismo tenor realizadas por Duffó y col. [29, 32], se observó que en ese período las variables fluctúan hasta alcanzar cierta estabilidad en el mediano plazo; a partir del cual aparecen fenómenos electroquímicos relevantes y de interés para el estudio de la durabilidad.

4.1.1 Potencial de corrosión (E_{corr})

Para calificar el estado termodinámico del acero se mide el potencial de corrosión empleándose como referencia lo estipulado en la norma ASTM C 876 [45]. En ella se especifican intervalos de potenciales, respecto al electrodo de cobre/sulfato de cobre saturado (CSE), a los que se les asigna una probabilidad de corrosión, **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1.- Rango de potenciales y sus respectivas probabilidades de corrosión

E_{corr}, V_{CSE}	Probabilidad de daño por corrosión
$> -0,20$	10 %
$-0,20$ a $-0,35$	50 %
$< -0,35$	90 %

Cuando el E_{corr} es más positivo que $-0,200 V_{CSE}$ se considera que el metal está pasivo y la probabilidad de corrosión es menor al 10%. Cuando el potencial disminuye y se ubica en el rango de $-0,200$ a $-0,350 V_{CSE}$ existe una incertidumbre acerca del estado termodinámico y, cuando el E_{corr} es más bajo aún, menor a $-0,350 V_{CSE}$, se considera que el metal está activo y la probabilidad de corrosión es mayor al 90%. Por lo tanto, se observa que la probabilidad de corrosión aumenta cuando el E_{corr} disminuye. Sin embargo, en ciertas oportunidades es posible obtener valores del E_{corr} muy bajos, pero que son debidos a una baja concentración de oxígeno en el medio y no a una pérdida de la pasividad del acero.

Las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 muestran la variación del potencial de corrosión con el tiempo en los diferentes sistemas para las barras lisas y con soldadura. En ellas se observa que, en general, el comportamiento obtenido es similar para los tres tipos de cementos. Para el ambiente de laboratorio (material propenso a carbonatación), en todos los casos el E_{corr} aumentó respecto de su valor inicial y es mayor a $-0,200 V_{CSE}$, correspondiente a una zona pasiva con baja probabilidad de corrosión. En cambio, en medios acuosos de NaCl 3,5 % y Na_2SO_4 5 %, los potenciales de corrosión disminuyen a valores donde la probabilidad de corrosión es mayor. Este descenso del potencial es más evidente en el caso de las barras embebidas en el CAH, donde los potenciales se ubican dentro de la zona de probabilidad intermedia de corrosión, y en el CAH + SF, donde el potencial cae a un rango donde la probabilidad de corrosión es mayor al 90%.

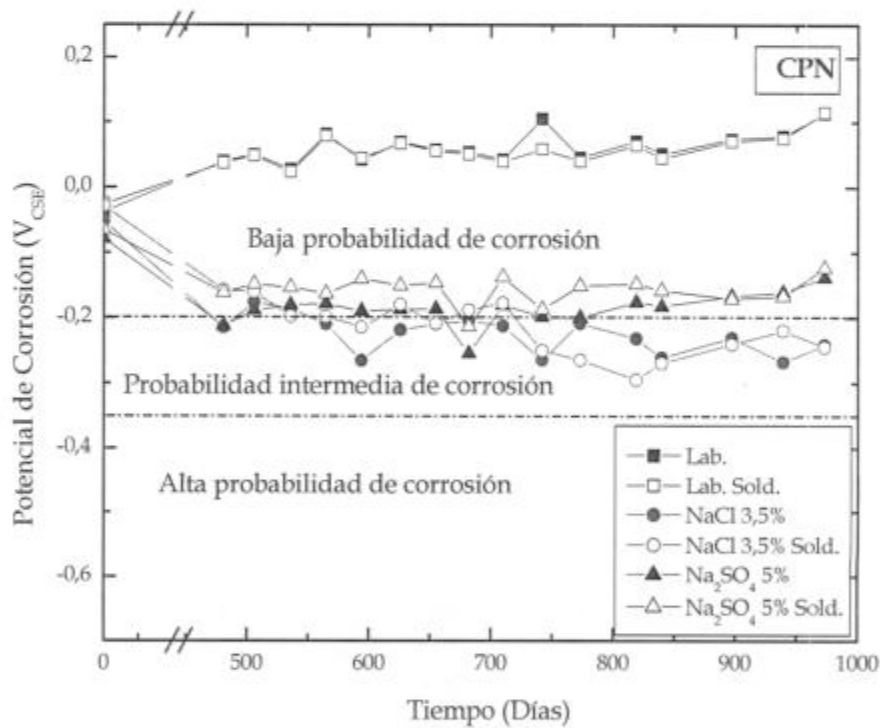


Figura 4.1. Evolución del potencial de corrosión de barras lisas y soldadas empotradas en hormigón CPN, para probetas expuestas al ambiente de laboratorio y parcialmente sumergidas en NaCl 3,5 % y Na_2SO_4 5 %.

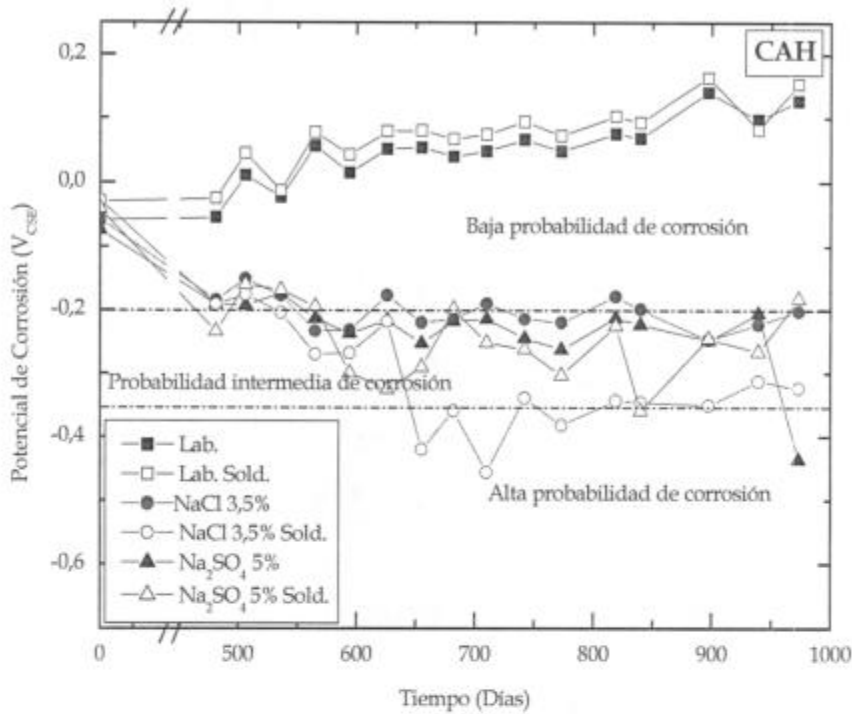


Figura 4.2. Evolución del potencial de corrosión de barras lisas y soldadas empotradas en hormigón CAH, para probetas expuestas al ambiente de laboratorio y parcialmente sumergidas en NaCl 3,5 % y Na₂SO₄ 5%.

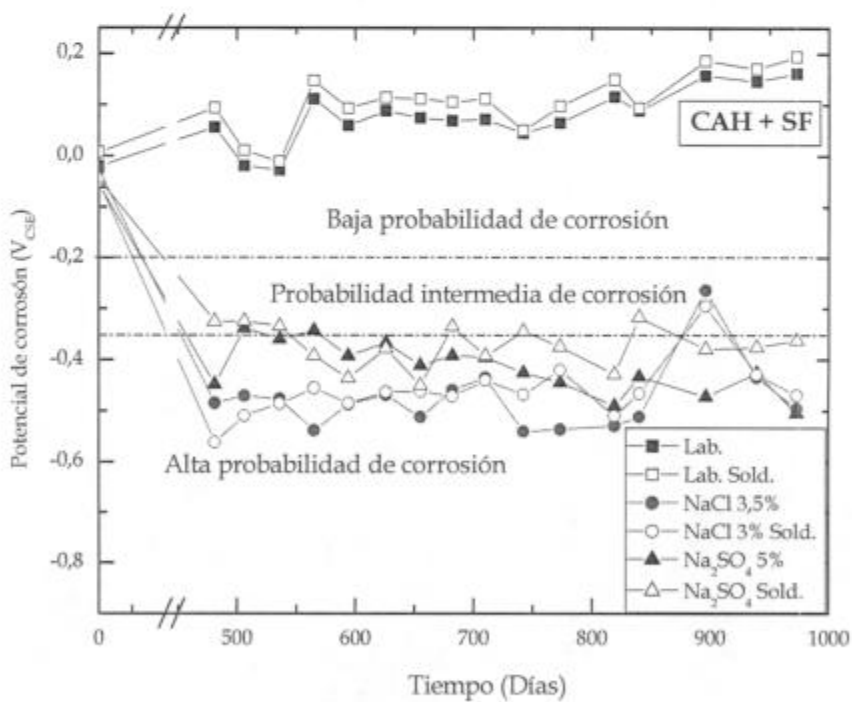


Figura 4.3. Evolución del potencial de corrosión de barras lisas y soldadas empotradas en hormigón CAH + SF, para probetas expuestas al ambiente de laboratorio y parcialmente sumergidas en NaCl 3,5 % y Na₂SO₄ 5%.

4.1.2 Resistividad

La resistividad eléctrica del hormigón se obtiene a partir de su resistencia eléctrica multiplicada por el factor de celda (k). Primeramente se detallan los pasos seguidos para hallar k , en base a los resultados de las medidas de resistencia eléctrica de soluciones de KCl de diferentes concentraciones. Las mediciones se realizaron en la celda descrita en el Capítulo III por dos métodos diferentes a fin de obtener un valor confiable de la constante de celda: por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y con un telurímetro, obteniéndose resultados similares, mostrados en la **Tabla 4.2**.

En la **Tabla 4.2** se presentan datos de conductividad de soluciones de KCl para una concentración y temperatura determinada (18°C), extraídas de la norma ASTM D1125-95 [33]; la resistividad (inversa de la conductividad) y las resistencias medidas experimentalmente para las soluciones de KCl.

Tabla 4.2.- Valores de resistividad y resistencia para soluciones de KCl a 18°C [33].

KCl [M]	Conductividad (σ) [$1/\Omega \cdot \text{cm}$]	Resistividad ($1/\sigma$) [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Resistencia [Ω] (EIS)	Resistencia [Ω] (Telurímetro)
1	0,097838	10,22	0,567	0,34
0,1	0,011167	89,55	4,115	3,94
0,01	0,001220	819,33	34,780	35,00

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.1.3, el factor k para el presente caso se calculó a partir de la pendiente de la curva de ajuste de la resistividad en función de la resistencia eléctrica de las soluciones de KCl a distintas concentraciones (0,01 M; 0,1 M; 1 M), **Figura 4.4**. De la recta de calibración, surge que el valor de k es de $23,55 \pm 0,12 \text{ cm}$, valor que será el empleado para determinar la resistividad eléctrica del hormigón.

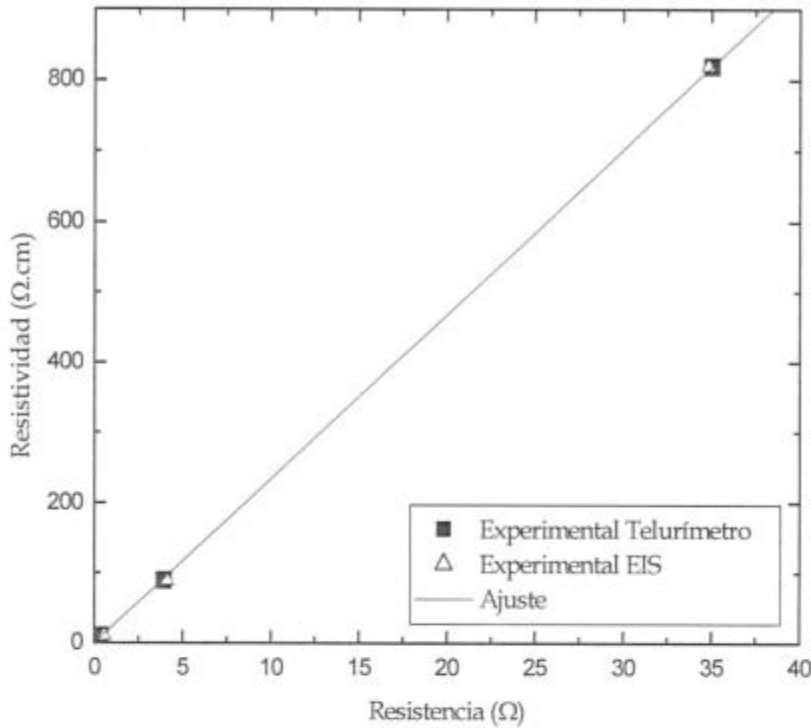


Figura 4.4. Ajuste lineal de la resistividad vs. resistencia eléctrica de las soluciones de KCl, para las concentraciones de 0,01 M; 0,1 M y 1M.

Las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 muestran la variación de la resistividad eléctrica del hormigón en función del tiempo para todas las condiciones de exposición. Como era de esperar, los valores obtenidos son independientes del tipo de barra (lisa o soldada) empleada para la determinación de la resistividad y en las figuras se muestran los valores promedio.

En el ambiente de laboratorio, para el caso del CPN y CAH, las resistividades aumentan desde un valor inicial del orden de 10^5 Ω.cm hasta 5×10^5 Ω.cm (Figura 4.5 y 4.6). Por su parte, el CAH +SF desde el inicio adopta un valor estable de 5×10^5 Ω.cm (Figura 4.7). El aumento gradual de la resistividad en el ambiente de laboratorio se relaciona con los procesos de hidratación propios del hormigón, que producen reducción del tamaño de poros y disminución de la humedad, efectos que mejoran las propiedades frente a la corrosión de las armaduras.

En las tres formulaciones de hormigones ensayadas, las probetas parcialmente sumergidas en NaCl 3,5% y Na₂SO₄ 5% presentan valores de resistividad, a los 480 días de exposición, que disminuyeron respecto al valor inicial. Se obtienen así para el CPN y CAH, valores iniciales del orden de 10⁵ Ω.cm que decaen hasta 2x10⁴ Ω.cm y 5x10⁴ Ω.cm respectivamente. Por otro lado, para el CAH + SF, la resistividad parte de valores del orden de 5x10⁵ Ω.cm y disminuye hasta aproximadamente 5x10⁴ Ω.cm en medio de cloruros y 10⁵ Ω.cm en sulfatos. Posteriormente, hasta los 970 días, las resistividades en todos los casos se mantienen estables en el tiempo. La disminución de este parámetro respecto al valor inicial se debe a la presencia de humedad en los poros que aumenta la conductividad de la matriz cementícea.

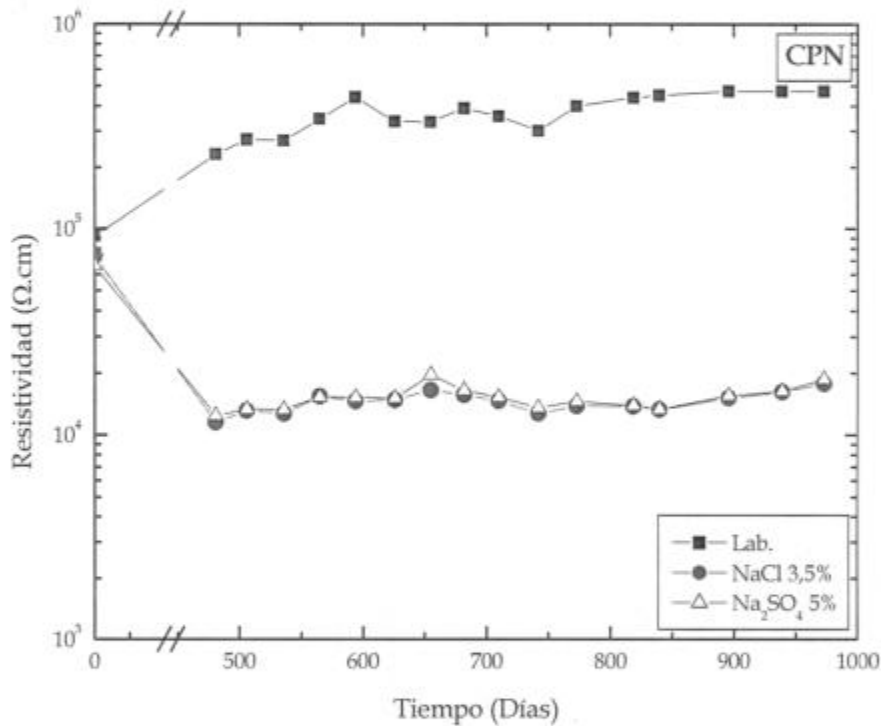


Figura 4.5. Variación de la resistividad en función del tiempo para las probetas fabricadas con CPN expuestas a los tres ambientes ensayados.

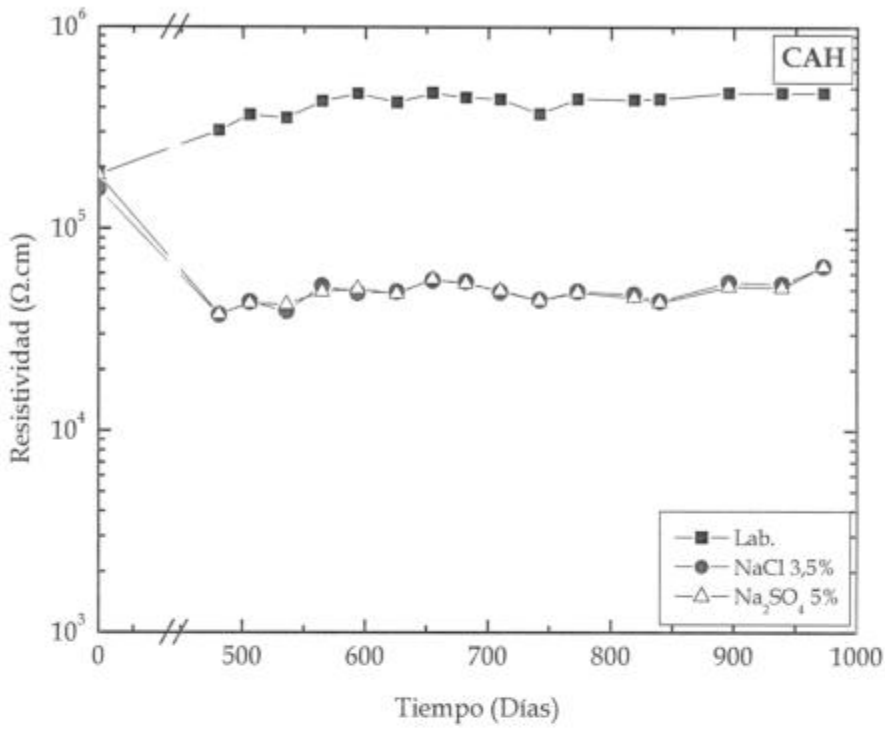


Figura 4.6. Variación de la resistividad en función del tiempo para las probetas fabricadas con CAH expuestas a los tres ambientes ensayados.

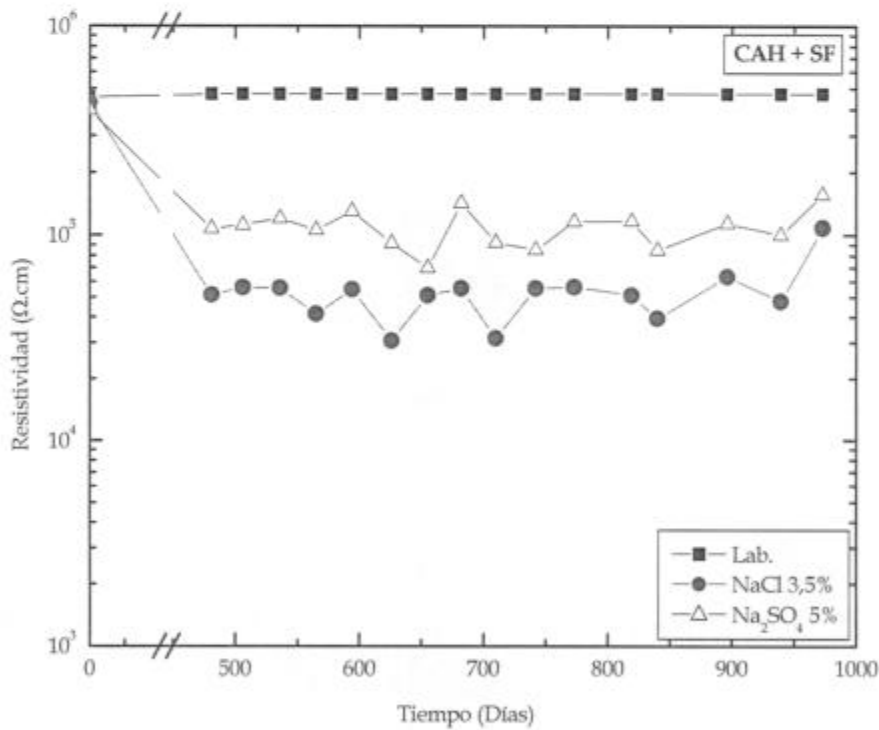
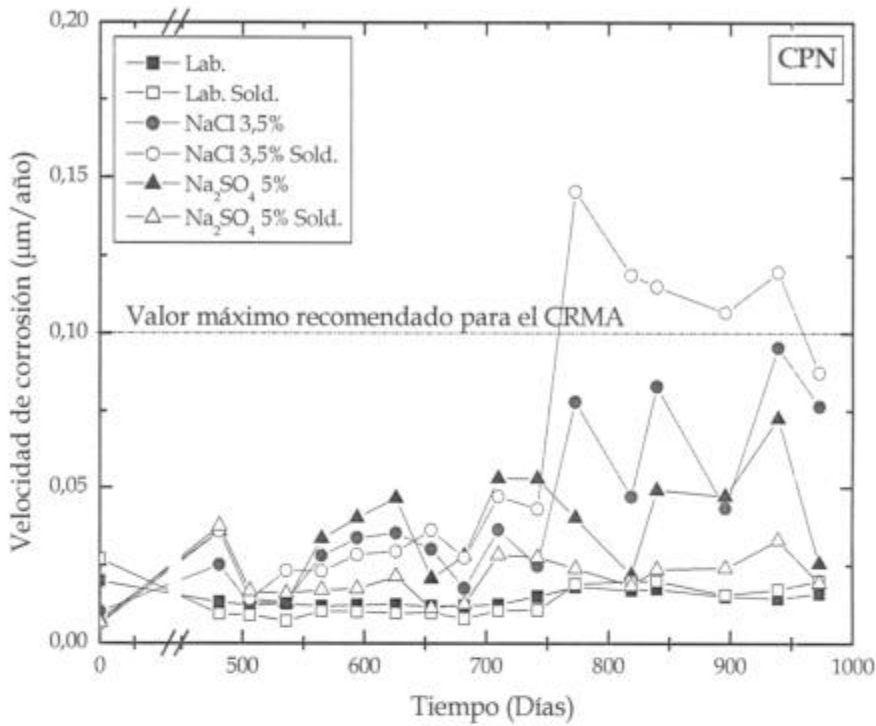


Figura 4.7. Variación de la resistividad en función del tiempo para las probetas fabricadas con CAH+SF expuestas a los tres ambientes ensayados.

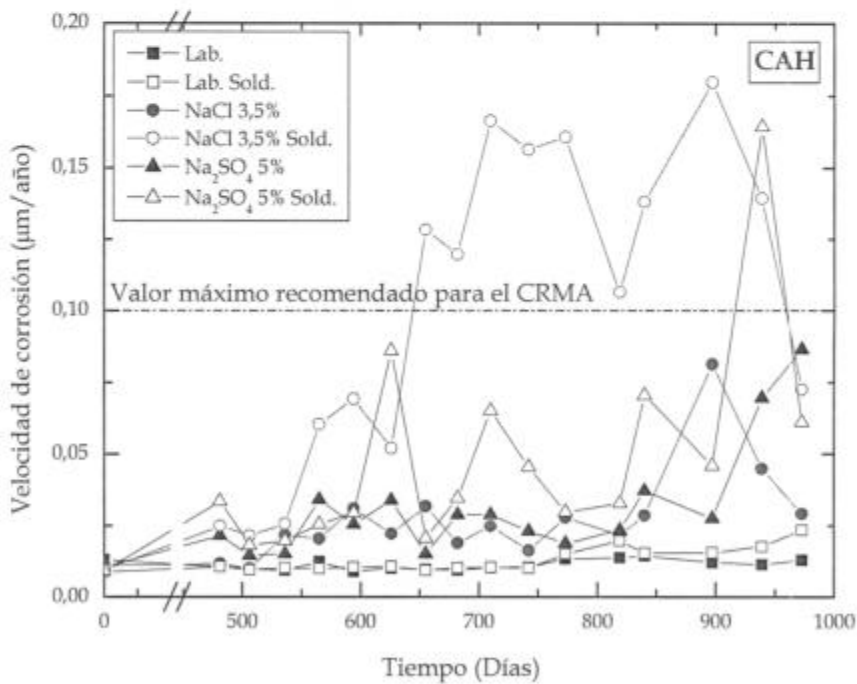
4.1.3 Velocidad de Corrosión

Las velocidades de corrosión se calculan a partir de los datos de R_p corregidos por el área expuesta y la resistencia eléctrica del hormigón (caída óhmica); la constante B correspondiente al sistema en estudio [37, 46] y las ecuaciones 3.7 y 3.8. Se adopta como referencia de velocidad máxima aceptable, considerando corrosión uniforme, el valor de $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ($1 \times 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), criterio recomendado por Andrade y col. para un contenedor de residuos radiactivos de media actividad (CRMA) [47, 48].

En las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se observa que las velocidades de corrosión para todas las formulaciones en medio de laboratorio se mantienen estables en el tiempo y cercanas a $0,01 \mu\text{m}/\text{año}$, muy por debajo del límite recomendado para el CRMA. Sin embargo, en las probetas parcialmente sumergidas en NaCl 3,5% y Na_2SO_4 5%, las velocidades tienen mayor fluctuación, superando en algunos casos los $0,1 \mu\text{m}/\text{año}$. En las probetas parcialmente sumergidas, se observa que las velocidades son mayores en las barras soldadas respecto a las lisas. Esto muestra el efecto negativo de los medios acuosos sobre la resistencia a la corrosión de las barras soldadas, que tienen mayor susceptibilidad a corroerse en presencia de iones agresivos como el cloruro.



Figuras 4.8. Evolución de la velocidad de corrosión para los segmentos de armaduras lisas y soldadas, embebidos en hormigón CPN y expuestos a los ambientes ensayados



Figuras 4.9. Evolución de la velocidad de corrosión para los segmentos de armaduras lisas y soldadas, embebidos en hormigón CAH y expuestos a los ambientes ensayados.

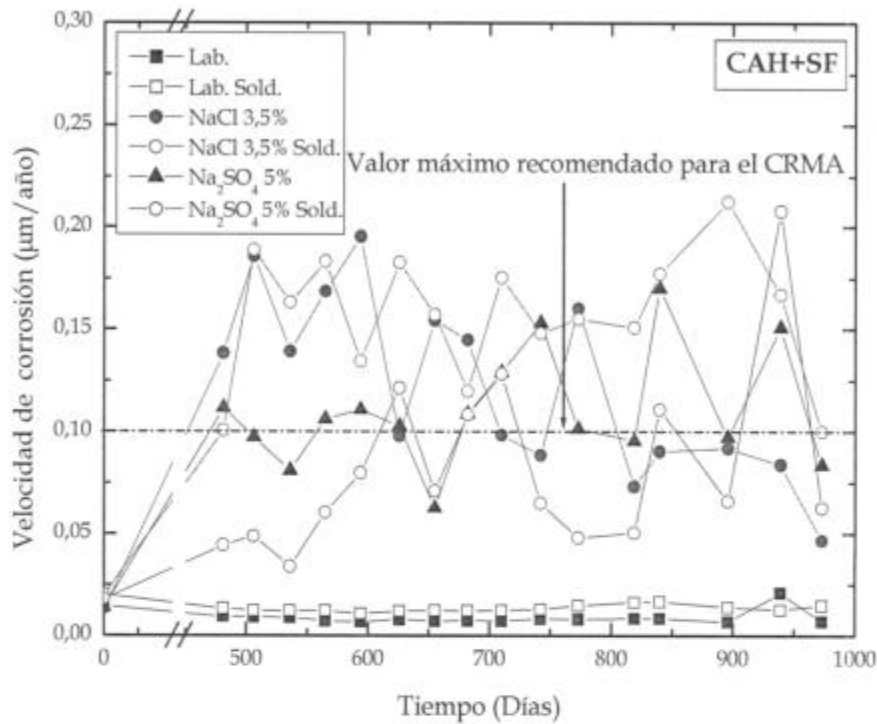


Figura 4.10. Evolución de la velocidad de corrosión para los segmentos de armaduras lisas y soldadas, embebidos en hormigón CAH +SF y expuestos a los ambientes ensayados.

De acuerdo con los parámetros electroquímicos evaluados, hasta los 970 días de exposición, se observa un comportamiento similar entre las diferentes formulaciones de los hormigones empleados, a igualdad de ambientes ensayados. En ambiente de laboratorio, tanto las barras lisas como soldadas, embebidas en las probetas de hormigón, presentan comportamiento similar para todos los parámetros monitoreados.

Comparando el comportamiento de las barras lisas con las soldadas en las probetas parcialmente sumergidas en soluciones de cloruros y sulfatos, para los tres hormigones ensayados, se observan diferencias apreciables en cuanto a las velocidades de corrosión, principalmente en medio de cloruros.

En las Figuras 4.11 y 4.12 se comparan los potenciales de corrosión y las velocidades de corrosión, respectivamente obtenidos en cloruros, para las distintas formulaciones cementíceas. En las probetas de CAH+SF los potenciales de corrosión

desde el inicio de las mediciones toman valores más negativos que $-0,350 \text{ mV}_{\text{CSE}}$, correspondientes a potenciales asociados con altas probabilidades de corrosión. El potencial de corrosión de las barras lisas y soldadas, en las probetas formuladas con CPN y CAH parcialmente sumergidas en cloruros, al inicio de las medidas, tienen valores correspondientes a una zona de pasividad y baja probabilidad de corrosión, pero disminuye gradualmente con el tiempo para alcanzar valores donde la probabilidad de corrosión es intermedia, **Figura 4.11**.

Sin embargo, se debe destacar que a partir de los 650 días, el potencial de las barras soldadas en el hormigón CAH desciende a la zona donde se considera que el acero se corroe con una probabilidad mayor al 90%, **Figura 4.11**. El momento en que se produce el descenso del potencial se corresponde con el tiempo en que se observa el aumento en la velocidad de corrosión, **Figura 4.12**.

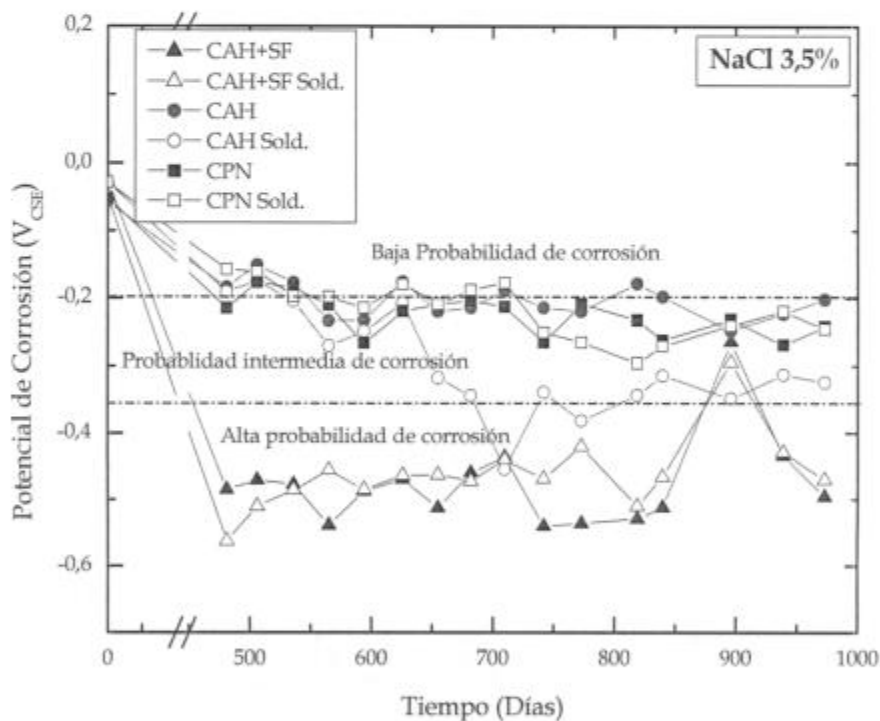


Figura 4.11. Evolución del potencial de corrosión de armaduras lisas y soldadas empotradas en las probetas fabricadas con las tres formulaciones y parcialmente sumergidas en NaCl 3,5%.

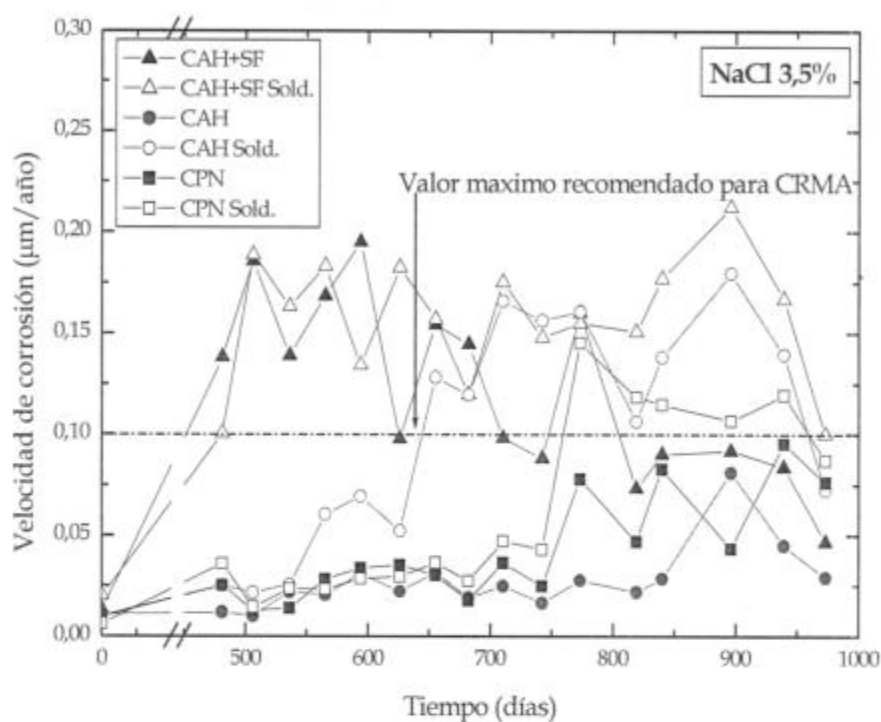


Figura 4.12. Velocidades de corrosión de armaduras lisas y soldadas empotradas en las probetas fabricadas con las tres formulaciones y parcialmente sumergidas en NaCl 3,5%.

La dispersión de los valores de velocidad de corrosión desde el inicio de las medidas en las probetas de CAH+SF, se puede atribuir a los problemas surgidos durante la elaboración de las vigas de cemento para los ensayos de corrosión. Debido al diseño sofisticado de los moldes empleados, con electrodos muy delicados y barras de acero que impiden un buen llenado y compactación mecánica, la terminación de las vigas no fue totalmente satisfactoria. Para subsanar este inconveniente, el laboratorio del Centro de Construcciones (INTI) realizó una reparación superficial con el objeto de mejorar las condiciones de ensayo, procediéndose a efectuar el alisamiento superficial de las probetas en cuestión, con un mortero rico en cemento [27], cuyas propiedades protectoras son mucho más pobres que las correspondientes a los materiales en estudio.

En general, en estructuras convencionales, raras veces se miden velocidades mayores a $10 \mu\text{m/año}$, siendo más frecuentes las medidas entre $0,1$ y $10 \mu\text{m/año}$. En algunos casos, las medidas realizadas en las probetas parcialmente sumergidas,

muestran que las armaduras se corroen a velocidades que exceden el límite de 0,1 $\mu\text{m}/\text{año}$ recomendado para CRMA, pero aún así están dentro de los valores normalmente encontrados en estructuras convencionales. Como dato ilustrativo, en la **Tabla 4.3** se muestra una relación entre niveles de corrosión y velocidad de corrosión, generalmente mencionada en la literatura [49].

Tabla 4.3.- Niveles de velocidades de corrosión medidos en laboratorio y estructuras reales [49].

Velocidades de corrosión ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Niveles de corrosión
< 1	Despreciable
1 - 5	Bajo
5 - 10	Moderada
>10	Alto

La resistividad eléctrica del hormigón es una medida indirecta de su contenido de humedad y, por consiguiente, puede relacionarse con los niveles de corrosión. En la **Figura 4.13** se observa que en solución de NaCl 3,5%, las resistividades de los hormigones formulados con CAH y CAH+SF tienden a valores cercanos a $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ indicando, de acuerdo a la **Tabla 4.4** [49], que el riesgo de corrosión es de despreciable a bajo. El CPN, en cambio, tiene una resistividad que lo ubica en un nivel de riesgo moderado, cuando las armaduras estén en estado activo.

Tabla 4.4.- Niveles de resistividad del hormigón relacionados con el riesgo de corrosión en medidas en estructuras convencionales y en ensayos de laboratorio [49].

Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Riesgo de corrosión
>100.000-200.000	Despreciable u hormigón seco
50.000-100.000	Baja velocidad de corrosión
10.000-50.000	Moderada a alta velocidad de corrosión cuando el acero está activo
<10.000	La resistividad no es el parámetro controlante de la velocidad de corrosión.

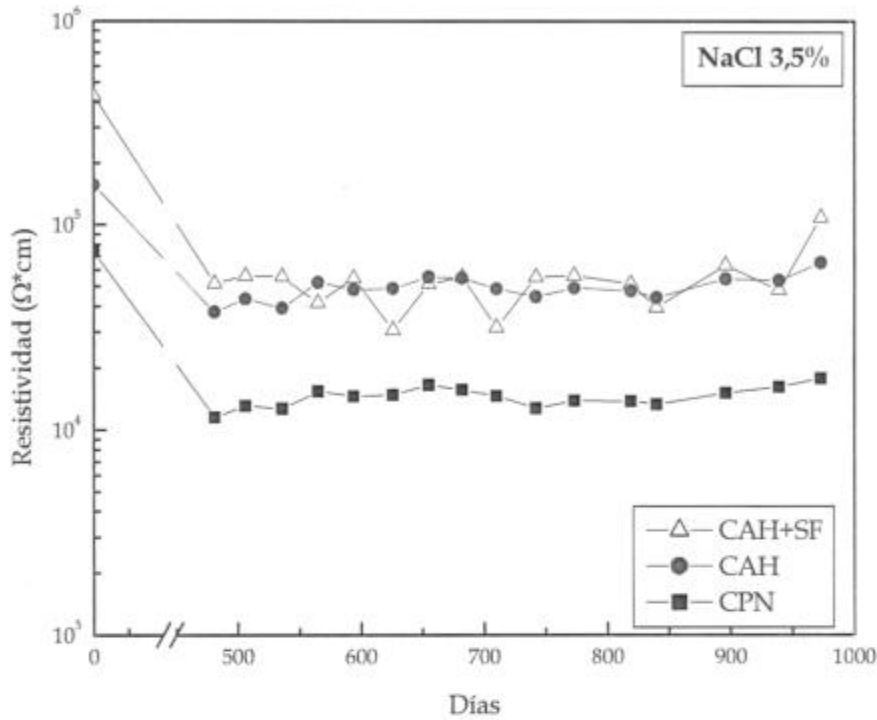


Figura 4.13. Resistividad de las probetas de hormigón fabricadas con las tres formulaciones y parcialmente sumergidas en NaCl 3,5%.

4.2. Caracterización electroquímica de barras lisas y soldadas

Debido a la diferencia de comportamiento entre las barras lisas (material base) y soldadas embebidas en hormigón y parcialmente sumergidas en solución de NaCl 3,5 %, se estudia el comportamiento electroquímico de dichos materiales en solución de poro simulada (SPS), sin y con el agregado de NaCl. La concentración de NaCl a emplear fue elegida como consecuencia de una serie de ensayos previos llevados a cabo a varias concentraciones, partiendo desde 0,1% m/m. Para la concentración del 2%, se observaron diferencias en el comportamiento electroquímico ya que, a concentraciones menores las barras lisas y soldadas presentaban similar comportamiento y, a concentraciones mayores, la elevada densidad de corriente obtenida producía un severo ataque sobre ambos materiales.

En cuanto a los potenciales de corrosión medidos, la diferencia entre las barras lisas y soldadas en solución de SPS es 80 mV y en SPS+NaCl 2% m/m es 150 mV (Tabla

4.5). La presencia de cloruros en la SPS hace que los potenciales disminuyan y se sitúen en la zona de alta probabilidad de corrosión, de acuerdo a la norma ASTM C876.

Tabla 4.5.- Potenciales de corrosión para las barras lisas y soldadas en SPS y SPS +NaCl 2%

Barras	Potencial de corrosión (V_{CSE})	
	SPS	SPS + NaCl 2%
Material base	-0,24 ($\pm 0,02$)	-0,44 ($\pm 0,03$)
Soldadas	-0,32 ($\pm 0,04$)	-0,59 ($\pm 0,04$)

En las Figuras 4.14 y 4.15 se muestran las curvas de polarización anódica para las barras lisas y soldadas, en SPS y SPS+NaCl 2% m/m, respectivamente. Las curvas correspondientes al material con soldadura presentaron en ambas soluciones un comportamiento peor frente a la corrosión respecto al material base, por adquirir mayores densidades de corriente a igualdad de potenciales.

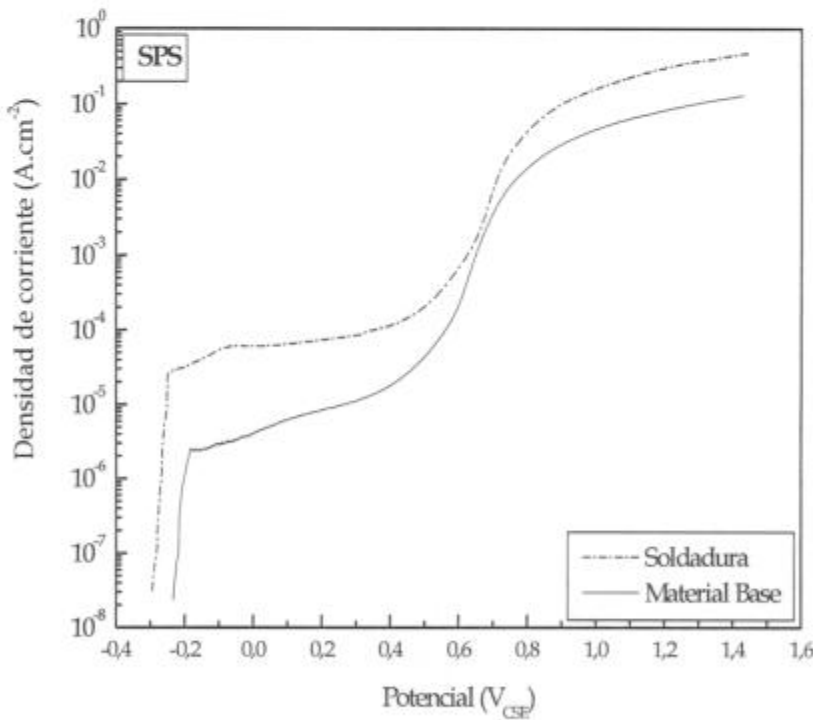


Figura 4.14. Curvas de polarización anódica para las armaduras lisas y soldadas en SPS.

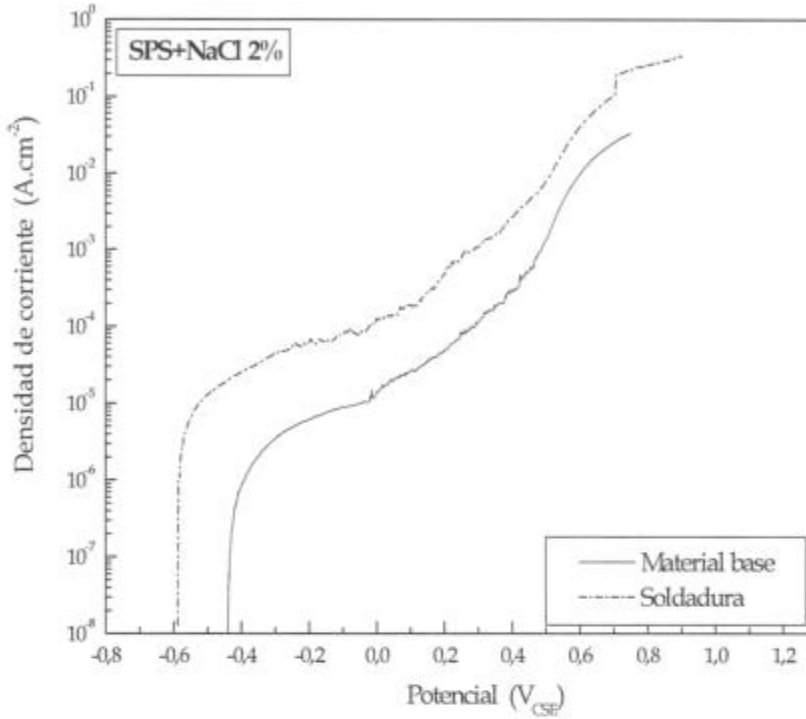


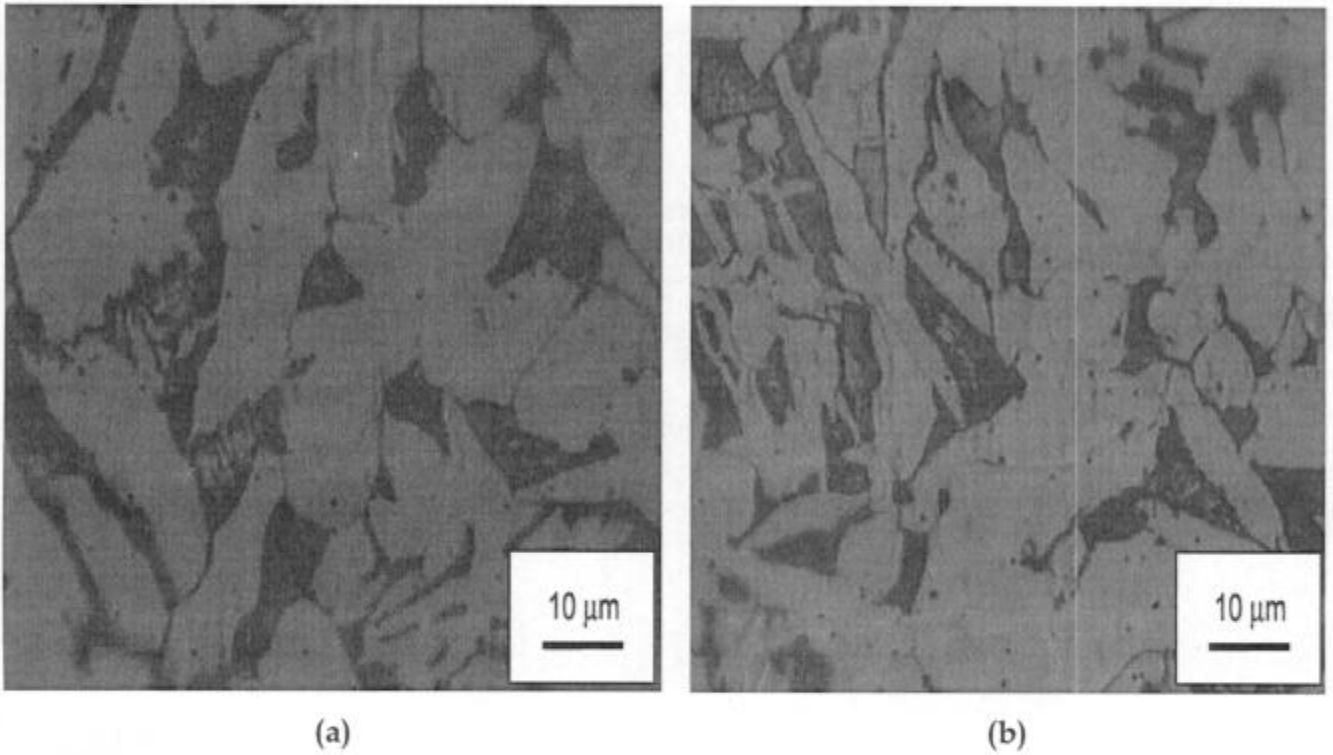
Figura 4.15. Curvas de polarización anódica para las armaduras lisas y soldadas en SPS + NaCl 2%.

Con el objeto de encontrar el motivo de la diferencia en el comportamiento, se realizaron metalografías para determinar el tipo de microestructura presente en las armaduras. Las muestras fueron cortadas desde las mallas electrosoldadas Sima®, abarcando al material base y a la soldadura.

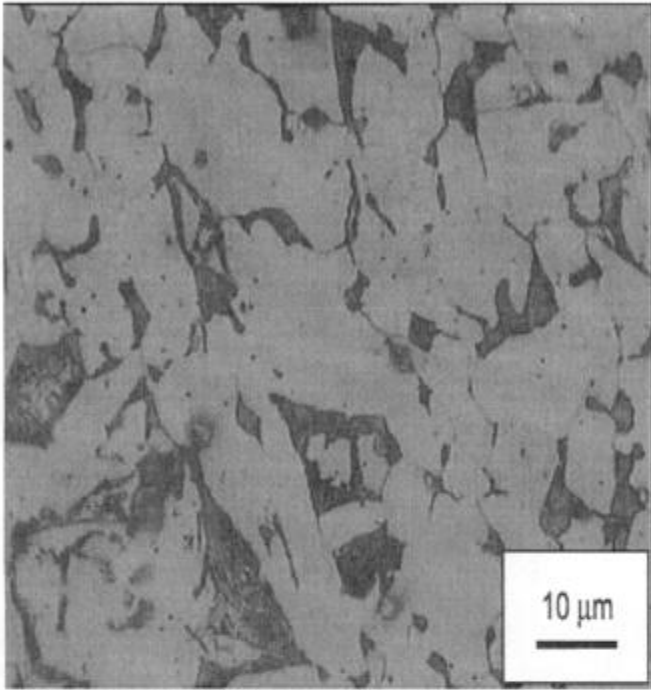
Para preparar las metalografías se procedió al desbaste de las piezas con papeles esmeriles de malla 220, 320, 400, 600; pulido con paño de diamante de 6 y 1 micrones y finalmente se atacó con solución de Nital 5% para revelar la microestructura. Se debe mencionar que al rociar las muestras con el reactivo, la soldadura presentó un ataque preferencial mostrando una coloración diferente, donde con una inspección visual se diferenciaron tres zonas correspondientes a la zona fundida, la zona afectada por el calor (ZAC) y el material base (MB) cercano a la ZAC.

La observación de las probetas con un microscopio, con aumentos de 50x, 200x y 500x, reveló que el material en estudio se trata de un acero predominantemente ferrítico con menor porcentaje de colonias de perlita en los bordes de grano. Las Figuras 4.16 a

4.21 corresponden a micrografías tomadas con aumento de 500x, donde se observan las diferentes zonas del material y el cambio gradual de los granos ferríticos y la globulización de la perlita. En las Figuras 4.16(a) y 4.16(b) se observa el material base de una barra lisa en una zona alejada de la soldadura. En la Figura 4.17 se visualiza la zona de MB cercana a la soldadura que presenta granos ferríticos de mayor tamaño respecto al MB de zonas lejanas a la soldadura. La soldadura presentó una microestructura típica: la ZAC caracterizada por la globulización gradual de la perlita al acercarse a la zona de unión y austenización parcial, Figuras 4.18 a 4.20; y la zona fundida cercana al cordón de soldadura, presentando una microestructura acicular, Figuras 4.21(a) y (b).



Figuras 4.16(a) y 4.16(b). Micrografías a 500x del metal base correspondiente a la barra lisa (alejada de la soldadura) donde la zona blanca corresponde a los granos ferríticos y la oscura a la perlita (ferrita + carburos).



Figuras 4.17. Micrografía a 500x del metal base cercano a la soldadura, con las zonas claras correspondientes a la ferrita y las oscuras a la perlita.

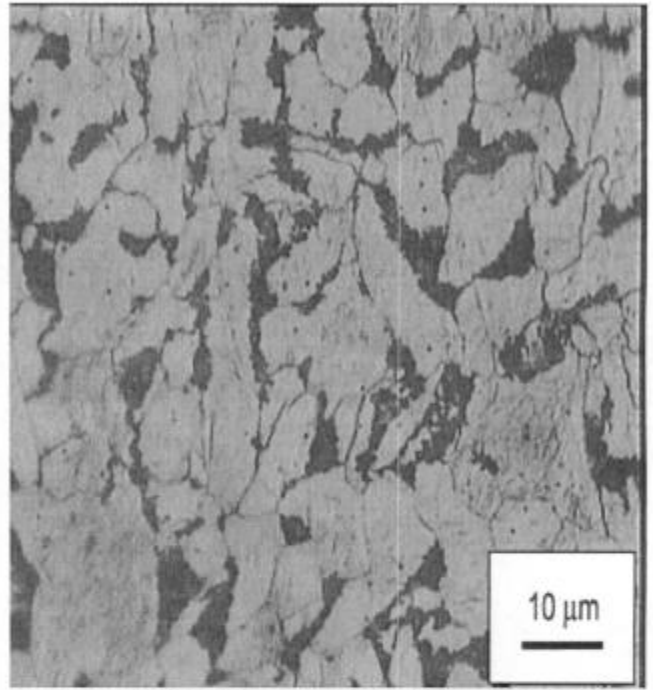


Figura 4.18. Micrografía a 500x de la ZAC más alejada del cordón, donde comienza la globulización de la perlita (zona más oscura).

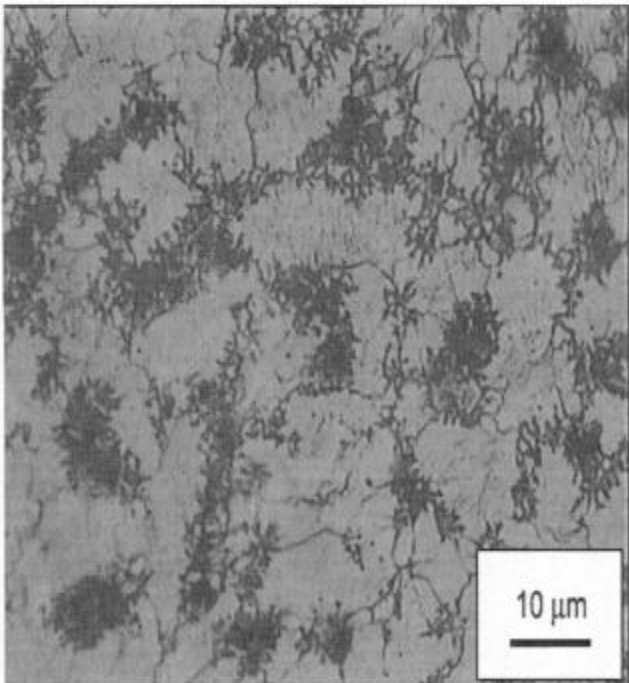


Figura 4.19. Micrografía a 500x de la ZAC intermedia, donde la perlita tiene mayor globulización.

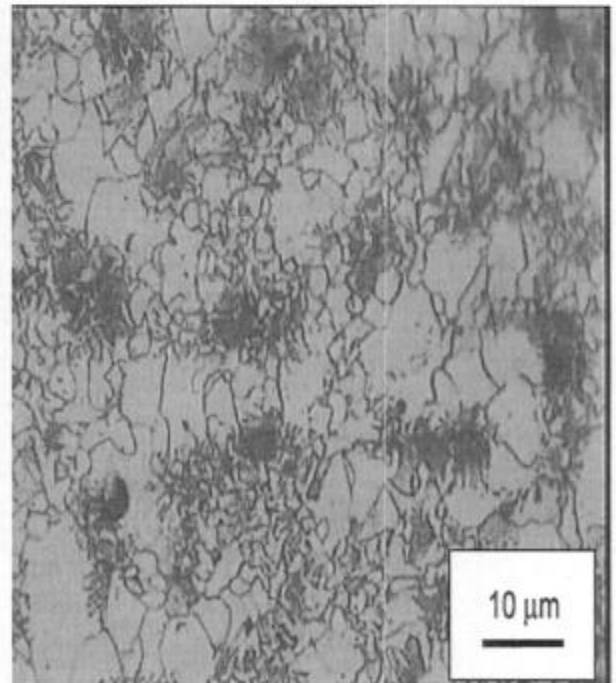
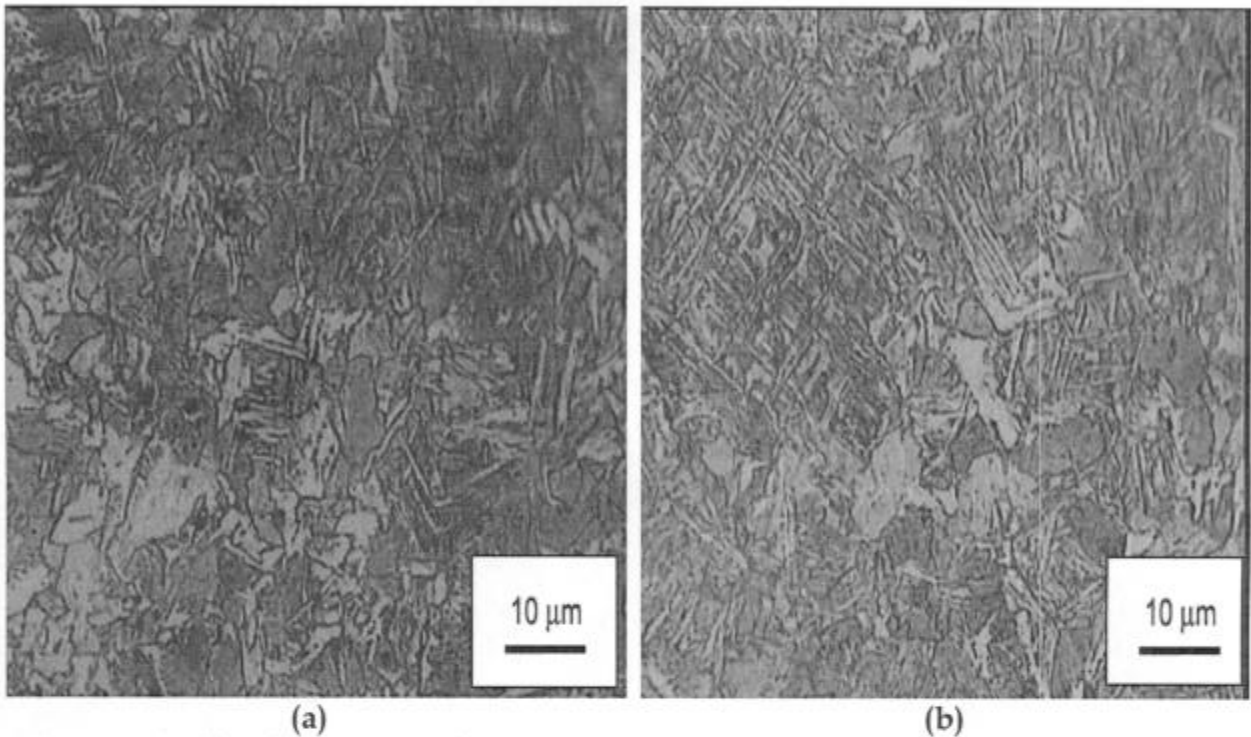


Figura 4.20. Micrografía a 500x de la ZAC cercana al cordón con austenización parcial.



Figuras 4.21 (a) y (b). Micrografías a 500x del cordón de soldadura, donde se observan estructuras aciculares, formadas durante el proceso de soldadura.

Si se produce un enfriamiento rápido de las mallas electrosoldadas, posterior al proceso de soldadura de las mismas, existe la posibilidad de que en la zona de soldadura se produzca la formación de una estructuras aciculares, como bainita, martensita, ferrita acicular que cambie las propiedades del material. Se realizaron medidas de microdureza en el MB, ZAC y cordón de soldadura. Este ensayo se realizó con el microdurómetro “Leitz Wetzlar” que aplica una carga de 100 gr sobre el material, para obtener las penetraciones (micrones) que luego son convertidas en dureza Vickers (HV_{100}) y Rockwell (HRc) por tablas normalizadas. En la **Tabla 4.6** se muestran las durezas correspondientes a cada zona observada. En base a la diferencia encontrada entre la dureza del MB y la zona del cordón, se podría decir que dentro de las estructuras aciculares está presente la martensita (de elevada dureza, 50-55 HRc). Para confirmar la presencia de martensita serían necesarias imágenes metalográficas de mayor magnificación, como las obtenidas con microscopía electrónica de barrido.

Por consiguiente, se concluye que la mayor susceptibilidad a la corrosión que presentan las barras soldadas, probablemente se debe al cambio en la microestructura de la zona afectada por el calor y del cordón de soldadura.

Tabla 4.6.- Dureza de las distintas zonas reveladas metalográficamente en el acero de refuerzo utilizado en las probetas de hormigón armado.

Zona del Material	Figuras	Dureza HV ₁₀₀	Dureza HRc
MB	4.16(a) y (b)	224	18
MB cercano a la soldadura	4.17	197	13
ZAC, globulización de la perlita	4.19	219	17
Cordón de soldadura	4.21(a)	294	29
Centro del cordón de soldadura	4.21(b)	254	24

4.3 Determinación de parámetros de transporte del hormigón en ensayos de laboratorio

4.3.1 Coeficiente de Difusión de cloruros (D_{ef})

Transcurridos 300 días de estar en contacto las probetas de hormigón con la solución de NaCl 3%, según la norma AASHTO T-259, se solicitó al Centro Argentino de Investigación y Ensayo de Materiales (Cadiem) realizar los análisis correspondientes para determinar la concentración de cloruros libres en las seis probetas ensayadas, correspondientes a dos de cada formulación.

Para ello, cada una de las probetas fue cortada en 10 discos de 20 mm de espesor, para posteriormente determinar la concentración de cloruros libres en cada uno de los discos. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 4.7**.

Tabla 4.7.- Concentración de Cl⁻ en las probetas de hormigón de CPN, CAH, CAH+SF.

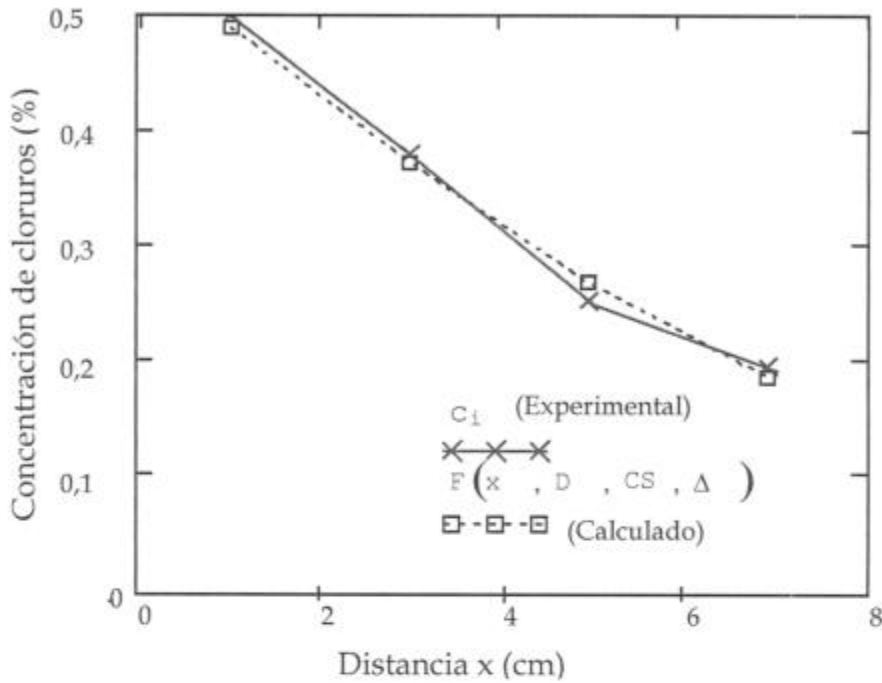
Determinación Probeta	Cloruros solubles en agua (Cl ⁻) mg/Kg					
	CPN (1)	CPN (2)	CAH (1)	CAH (2)	CAH+SF (1)	CAH+SF (2)
Disco 1 (0-20mm) *	4998	3499	4213	3927	2142	2963
Disco 2 (20-40 mm)	3784	2570	3856	2285	321	214
Disco 3 (40-60 mm)	2499	2142	3142	2428	71	71
Disco 4 (60-80 mm)	1928	2142	2927	2499	71	36
Disco 5 (80-100 mm)	1571	2142	2499	2071	36	36
Disco 6 (100-120 mm)	1142	1999	2356	2071	36	36
Disco 7 (120-140 mm)	1000	1785	2356	1785	36	36
Disco 8 (140- 160 mm)	357	1142	2142	1785	36	36
Disco 9 (160-180 mm)	286	714	2142	1285	36	36
Disco 10(180-200 mm)	286	428	2071	1285	36	36

*Sección correspondiente a la cara en contacto con la solución de NaCl 3%

Con los valores de la **Tabla 4.7**, se calculó un perfil teórico por iteración de los valores de C_s y D_{ef} hasta encontrar el mejor ajuste al perfil de los datos experimentales. Como herramienta de cálculo, se empleó el programa matemático Matcahd para resolver la ecuación **4.1**, que permite calcular la concentración de cloruros (F) en función de la penetración.

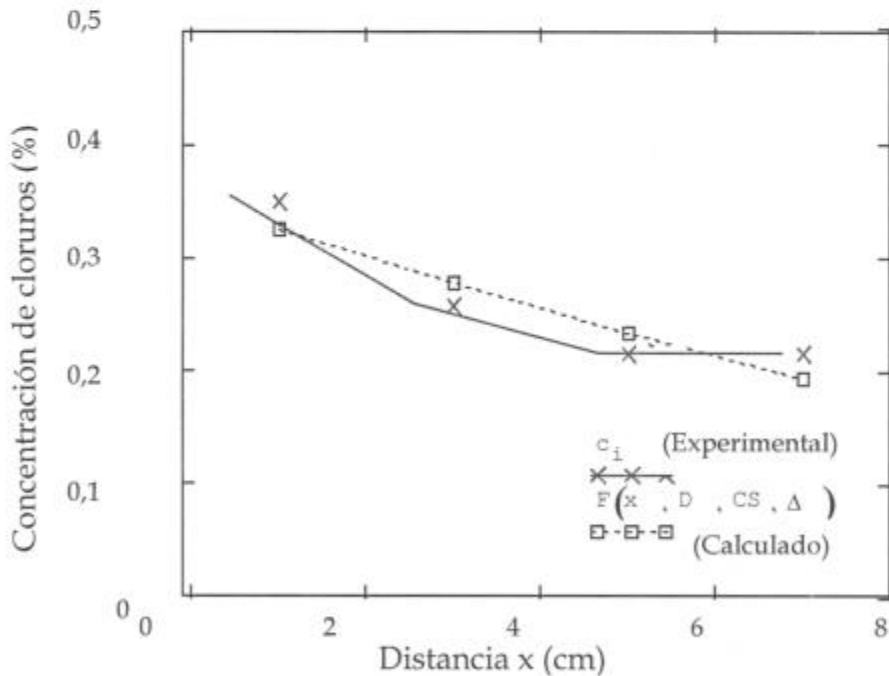
$$F(x, D, c_s, \Delta) = \int_{x-\Delta}^{x+\Delta} [c_s - (c_s - c_0) \cdot \text{erf}[\frac{x}{2\sqrt{(D|t)}}]] \cdot \frac{1}{2\Delta} \cdot dx \quad (4.1)$$

En la ecuación **4.1**, c_s (%) es la concentración superficial de cloruro, x (cm) la distancia medida desde la base de la probeta en contacto con la solución hasta la mitad del espesor de cada disco, c_0 (%) la concentración inicial de cloruros, t el tiempo (años), D el coeficiente de difusión (cm/s²) y Δ el espesor de los discos (cm). En las **Figuras 4.22 a 4.27** se observan los perfiles experimentales y teóricos (calculados), de la concentración de cloruros (gr de cloruro por cada 100 gr de cemento, %) en función de la distancia de penetración (cm) para las seis probetas analizadas. Además, al pie de cada gráfico se escriben los resultados de D_{ef} y C_s calculados.



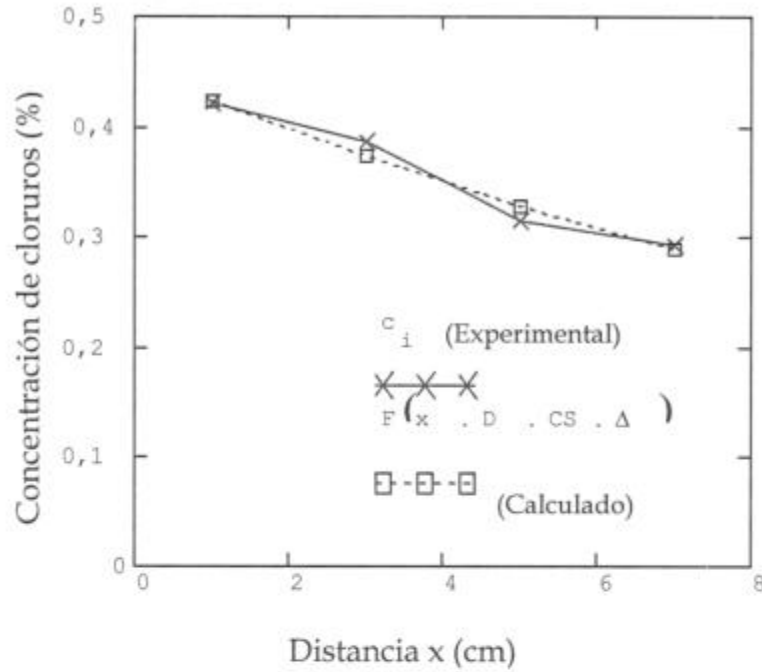
(1) $D_{ef} = 8,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $C_s = 0,55 \%$

Figura 4.22. Representación de datos experimentales para la probeta (1) de CPN y el ajuste por la función $F(x, D_c, C_s, \Delta)$ para obtener el valor el coeficiente de difusión (D_{ef}) y la concentración superficial de cloruro (C_s).



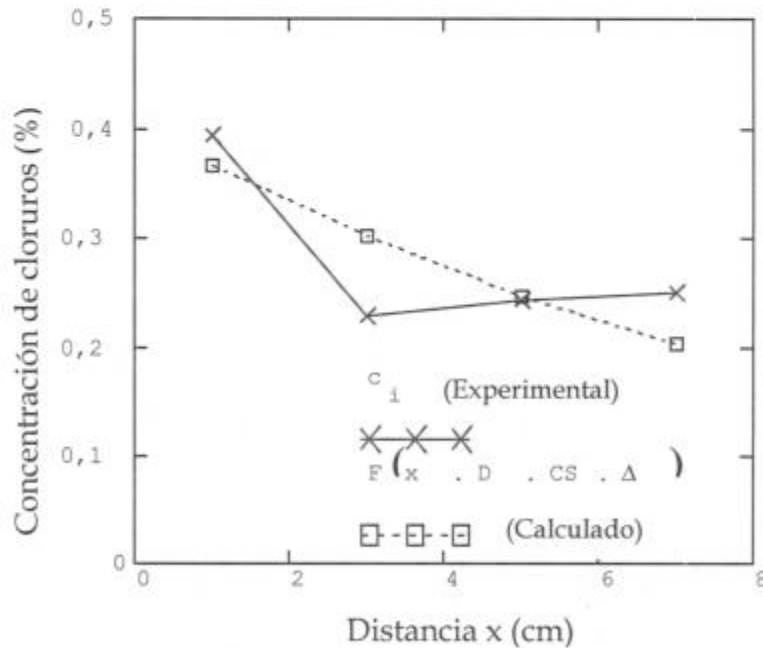
(2) $D_{ef} = 1,93 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $C_s = 0,35 \%$

Figura 4.23. Representación de datos experimentales para la probeta (2) de CPN y el ajuste por la función $F(x, D_c, C_s, \Delta)$ para obtener el valor el coeficiente de difusión (D_{ef}) y la concentración superficial de cloruro (C_s).



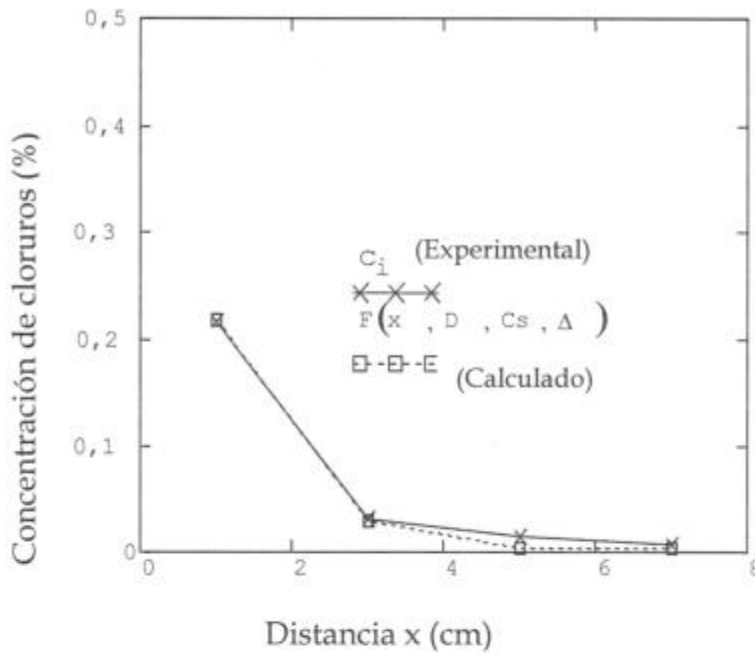
(1) $Def = 1,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $C_s = 0,45 \%$

Figura 4.24. Representación de datos experimentales para la probeta (1) de CAH y el ajuste por la función $F(x, D_c, C_s, \Delta)$ para obtener el valor el coeficiente de difusión (Def) y la concentración superficial de cloruro (C_s).



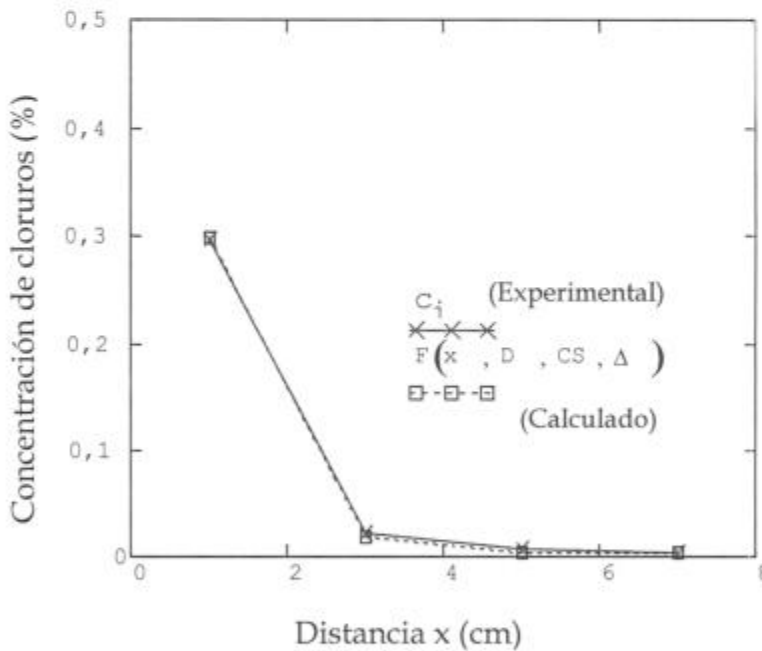
(2) $Def = 7,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $C_s = 0,44 \%$

Figura 4.25. Representación de datos experimentales para la probeta (2) de CAH y el ajuste por la función $F(x, D_c, C_s, \Delta)$ para obtener el valor el coeficiente de difusión (Def) y la concentración superficial de cloruro (C_s).



(1) $Def = 4,37 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $Cs = 0,4 \%$

Figura 4.26. Representación de datos experimentales para la probeta (1) de CAH+SF y el ajuste por la función $F(x, D_c, C_s, \Delta)$ para obtener el valor el coeficiente de difusión (Def) y la concentración superficial de cloruro (Cs).



(2) $Def = 2,74 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $Cs = 0,65 \%$

Figura 4.27. Representación de datos experimentales para la probeta (2) de CAH+SF y el ajuste por la función $F(x, D_c, C_s, \Delta)$ para obtener el valor el coeficiente de difusión (Def) y la concentración superficial de cloruro (Cs).

En la **Tabla 4.8** se muestran los promedios de los coeficientes de difusión y las concentraciones superficiales. La probetas fabricadas con la formulación de CAH +SF tienen el menor D_{ef} , $3,55 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$, valor acorde a lo mencionado en bibliografía [26] de $0,8 \times 10^{-8}$ a $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ para una relación a/c de 0,4; indicando la mayor resistencia de esta formulación respecto al ingreso de los cloruros por difusión.

Tabla 4.8.- Coeficiente de difusión y concentración superficial de cloruros.

Parámetro	CPN	CAH	CAH +SF
$D_{ef} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$1,39 \times 10^{-6} (\pm 5,3 \times 10^{-7})$	$8,9 \times 10^{-7} (\pm 1,2 \times 10^{-7})$	$3,55 \times 10^{-8} (\pm 8,15 \times 10^{-9})$
Cs (%)	0,45 ($\pm 0,1$)	0,42 ($\pm 0,02$)	0,52 ($\pm 0,12$)

Las diferencias encontradas, deben ser factibles de ser correlacionadas con algunas propiedades fisicoquímicas de los materiales. Cuando se comparan las propiedades de las tres formulaciones se observa que la mayor diferencia está en el coeficiente de succión capilar, **Tabla 4.9**, pero en el presente ensayo el proceso es difusión a través de los poros por efecto de la gravedad y no por capilaridad.

Tabla 4.9.- Datos de capacidad de succión capilar según Norma IRAM 1871 [19].

Hormigón	Succión Capilar (gr/m^2)
CPN	1433 (a 7 meses)
CAH	886 (a 7 meses)
CAH + SF	497 (a 8 meses)

Luego, la alta resistencia a la difusión de cloruros del material CAH+SF se puede atribuir a que la presencia de humo de sílice en la mezcla cambia la microestructura del hormigón debido a dos efectos principales: el primero es el aumento de la densidad del hormigón porque se llenan los espacios vacíos y el segundo, se debe a la actividad puzolánica por reacción con el hidróxido de calcio (proveniente de la hidratación) para formar geles. Estos procesos disminuyen la porosidad y en consecuencia la permeabilidad, retardando el transporte de especies y favoreciendo la durabilidad del hormigón [50 – 53].

En la **Figura 4.28**, se muestran fotografías de las probetas en contacto con solución de NaCl 3%, donde se observa que la sal se acumula sobre el tubo de PVC en el

hormigón adicionado con humo de sílice (S4) y la pintura que protege a la probeta se encuentra intacta. Por su parte, en el hormigón CAH (E4) la sal no se acumula sobre el PVC y se produce un deterioro de la pintura aislante. Este comportamiento también lo muestra el hormigón CPN; sin embargo, no fue factible encontrar una relación directa entre estos efectos observados con los coeficientes de difusión calculados para las tres formulaciones de hormigones estudiados.

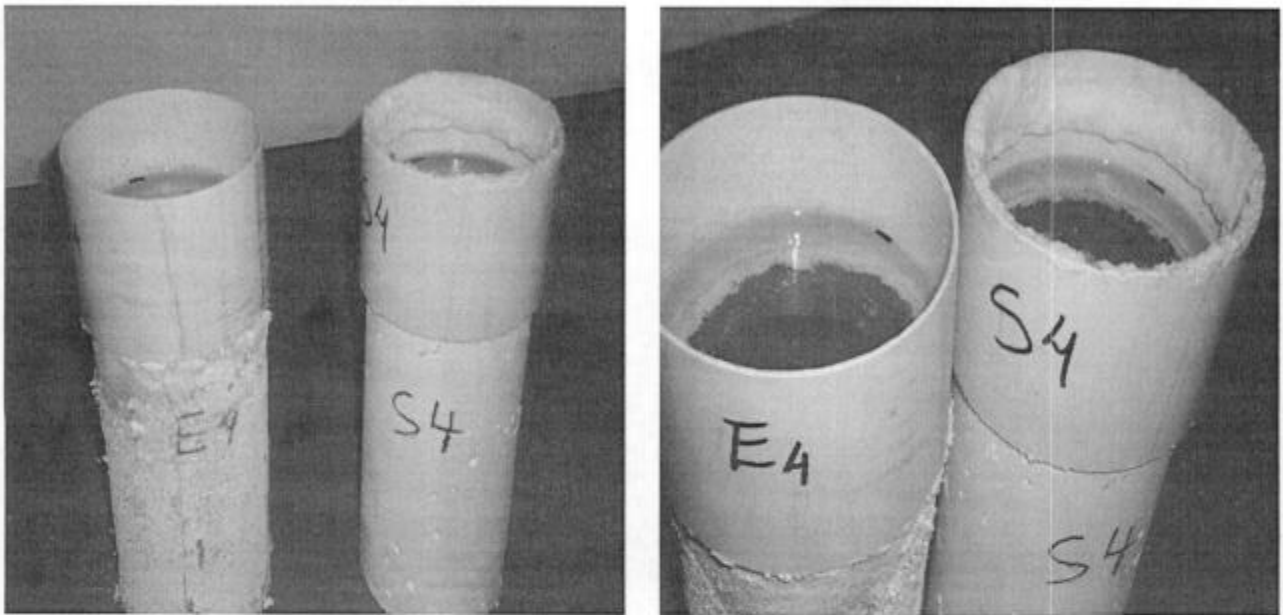


Figura 4.28. Fotografías de las probetas de hormigón con CAH (E4) y CAH+SF (S4), en contacto con solución de NaCl 3% luego de 300 días de exposición, según norma AASHTO T-259.

4.3.2 Coeficiente de carbonatación.

Es de interés conocer este parámetro porque probablemente sea uno de los factores que más podría afectar al contenedor y celdas del repositorio de residuos radiactivos desde el punto de vista del deterioro por corrosión, porque durante el período de llenado con residuos de las celdas y contenedores, el hormigón armado estará expuesto a que el CO_2 atmosférico pueda ingresar y difundir en la estructura.

Luego de un período de exposición de entre 2,9 y 3,4 años (dependiendo de la formulación), las probetas fueron cortadas longitudinalmente y rociadas con fenolftaleína, para luego medir la penetración (X) del frente carbonatado

(correspondiente a la zona no coloreada por el indicador) y con la ecuación 2.6 calcular la V_{CO_2} . En las Figuras 4.29 a 4.31, se observan las probetas cortadas y rociadas con fenolftaleína, listas para la medición del correspondiente espesor carbonatado.



Figura 4.29. Probeta formulada con CAH + SF, donde se puede observar que el espesor de carbonatación es despreciable luego de 1072 días (3,30 años) de exposición.

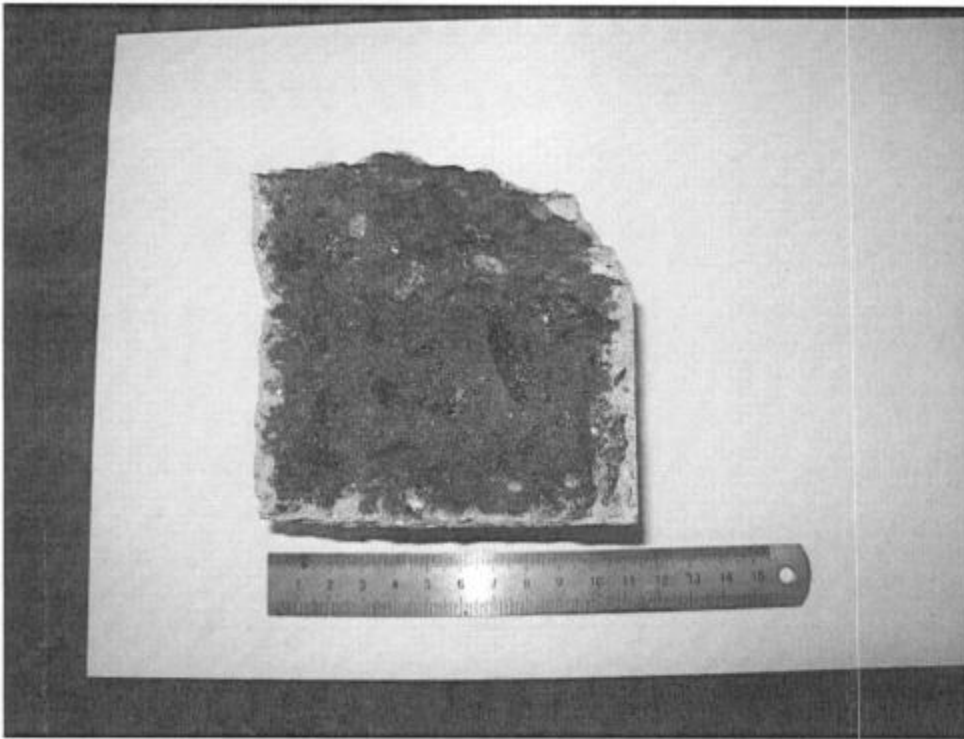


Figura 4.30. Probeta formulada con CAH, donde se observa una zona no coloreada correspondiente al espesor de carbonatación luego de 1242 días (3,40 años).

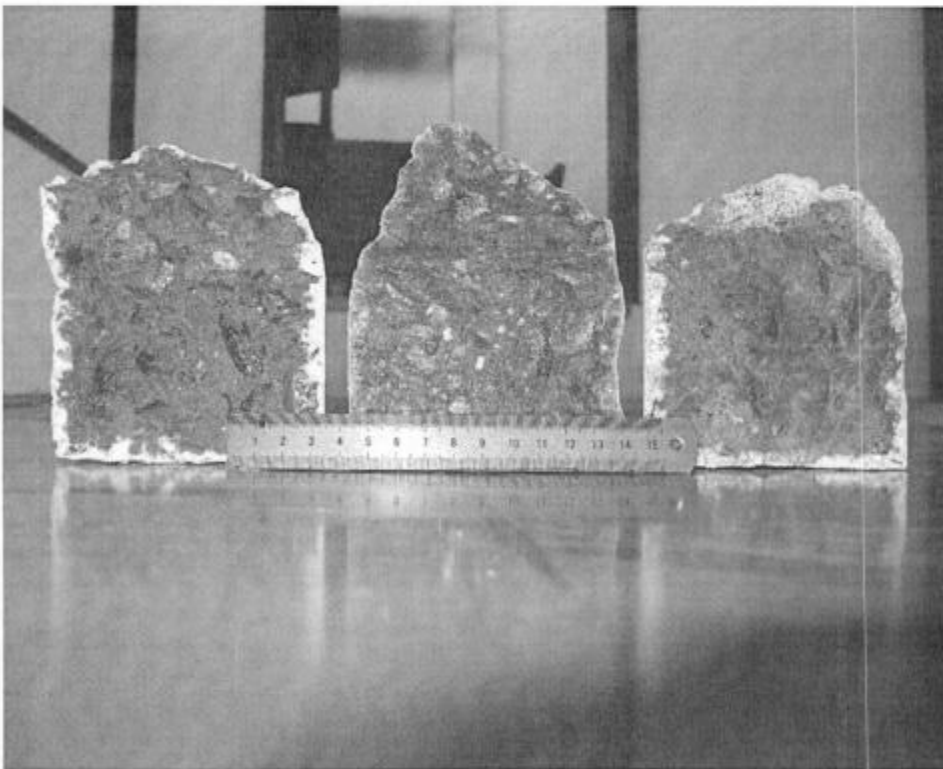


Figura 4.31. Probetas rociadas con fenolftaleína, correspondientes a: CAH, CAH + SF, CPN (de izquierda a derecha) donde se pueden comparar los espesores de carbonatación.

Se destaca que la carbonatación en el hormigón formulado con CAH+SF estuvo por debajo del límite detectable (<1 mm), **Figura 4.29**. Sin embargo, tanto las probetas de CAH como de CPN presentan un espesor no coloreado indicando carbonatación, **Figuras 4.30 y 4.31**. El comportamiento diferente del CAH+SF, se justifica en que las reacciones químicas producidas por la presencia del humo de sílice disminuyen la porosidad y por lo tanto la posibilidad de difusión de especies como el dióxido de carbono [53], lo que ya fue mencionado anteriormente para explicar la resistencia al ingreso de cloruros de esta formulación. Los resultados de X_{CO_2} y V_{CO_2} obtenidos, para los tres hormigones, se muestran en la **Tabla 4.10**.

Tabla 4.10.- Penetración del frente carbonatado y coeficientes de carbonatación de los hormigones ensayados

Hormigón	X_{CO_2} (mm)	Días	Años	V_{CO_2} (mm.año ^{-1/2})
CPN	5,0 (± 0,4)	1207	3,30	2,75
CAH	5,7 (± 0,6)	1242	3,40	3,09
CAH + SF	<1,0	1072	2,93	<0,58

Si se efectúa un cálculo estimativo (ec. 2.6) para los 300 años (vida útil del repositorio), el probable avance del frente carbonatado en los hormigones CPN y CAH, teniendo en cuenta que el espesor de recubrimiento (e) previsto es de 30 mm, resulta que la estructura podría verse comprometida porque la distancia de penetración de la carbonatación es mayor al espesor de recubrimiento; el que debería aumentarse a fin de evitar la carbonatación del hormigón en contacto con las armaduras. En cambio, el hormigón CAH+SF no presentará problemas de carbonatación, porque el espesor carbonatado, calculado para los 300 años, es menor al espesor de recubrimiento, **Tabla 4.11**.

Tabla 4.11.- Cálculo estimado de penetración (X) del frente carbonatado para 300 años.

Hormigón	t (años)	e (mm)	X (mm)
CPN	300	30	47,6
CAH	300	30	53,5
CAH + SF	300	30	<10,0

4.4 Medición de parámetros electroquímicos del hormigón armado en un prototipo

El prototipo fue fabricado con hormigón formulado con CAH, propuesto por el INTI como uno de los posibles tipos de hormigón a ser utilizado en la construcción del repositorio de residuos radiactivos de media actividad. A partir de 320 días de finalizada su construcción, se comenzaron a monitorear parámetros similares a los evaluados en el laboratorio sobre las probetas fabricadas al efecto. En los días previos al inicio de las medidas se llevó a cabo la conexión final y puesta a punto de los cuatro sensores instalados en el hormigón.

Cabe destacar que dicho prototipo está expuesto a condiciones naturales semienterrado en el predio del Centro Atómico Constituyentes de la CNEA.

En la **Figura 4.32**, se puede observar la variación con el tiempo, del potencial de corrosión (promedio de los cuatro sensores), hasta los 560 días de exposición. El potencial se mantiene estable, alrededor de $-0,200 V_{CSE}$, indicando que la probabilidad de deterioro de la armadura por corrosión es baja a intermedia, según la norma ASTM C876. Al comparar estos valores con los potenciales de corrosión medidos en el laboratorio, se observa que existe una diferencia de aproximadamente $0,300 V$, siendo menores los valores medidos en el prototipo.

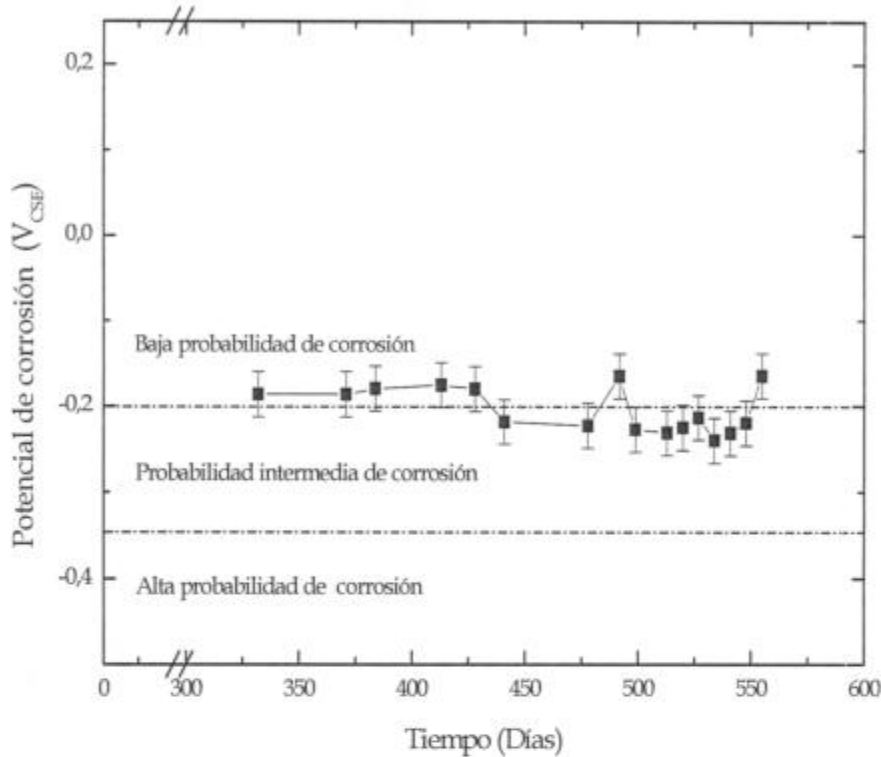


Figura 4.32. Evolución del potencial de corrosión de las armaduras del prototipo.

En la **Figura 4.33** se muestra la variación de la velocidad de corrosión con el tiempo monitoreada por los cuatro sensores instalados en el hormigón, situados dos de ellos por debajo del nivel del suelo y dos por encima de él. Los valores medidos por uno de los sensores, localizados por sobre el nivel del suelo, difiere en más de un orden de magnitud respecto a los demás. Los otros tres, correspondientes a los dos situados bajo el nivel del suelo y uno por sobre él, miden velocidades cercanas a $5 \mu\text{m/año}$, valor acorde con lo normalmente encontrado en las estructuras convencionales [49], pero un factor 50 veces mayor respecto al medido en los ensayos de laboratorio, que son del orden de $0,1 \mu\text{m/año}$.

La diferencia entre las medidas en el prototipo y en laboratorio se atribuye a que el prototipo está expuesto a condiciones atmosféricas reales, con períodos alternados de lluvia y secado (precipitaciones promedio 1150 mm.año^{-1} y frecuencia de lluvias $100 \text{ días.año}^{-1}$). Para corroborar y verificar los resultados se deberá medir la velocidad de corrosión con otra técnica (como, por ejemplo, utilizando el equipo comercial GECOR) y

continuar monitoreando con los sensores a fin de determinar la tendencia de los parámetros de control medidos.

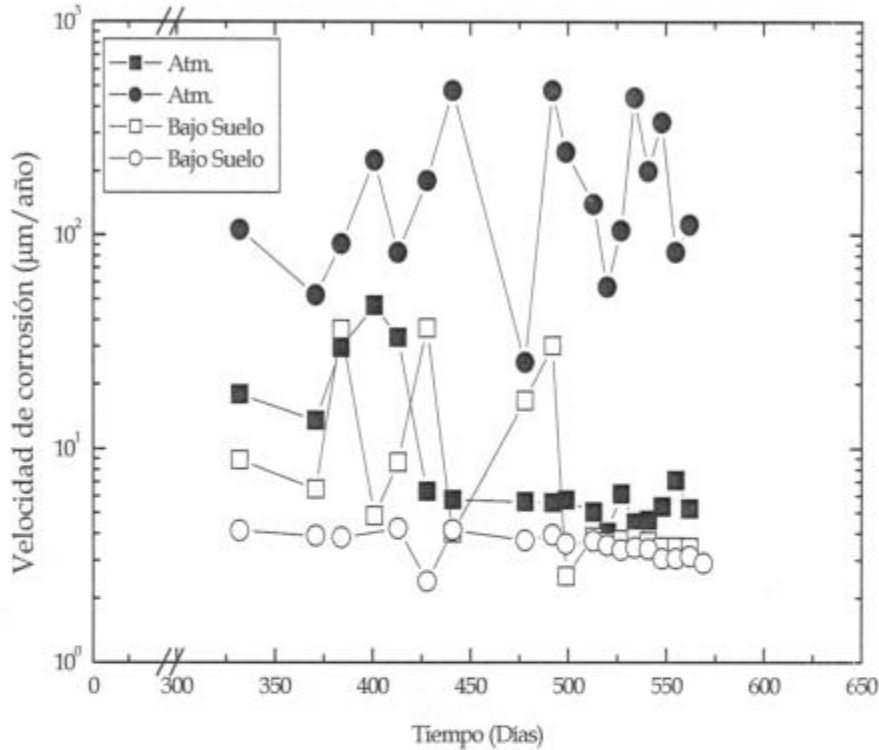


Figura 4.33. Velocidades de corrosión monitoreadas por sensores instalados en el prototipo del contenedor de residuos radiactivos de media y baja actividad.

Desde el punto de vista de la corrosión, otro parámetro útil al momento de evaluar las características del hormigón es el flujo de oxígeno, por ser el que interviene en la reacción catódica de corrosión. También, es de utilidad para explicar medidas de potenciales de corrosión muy negativos con velocidades de corrosión bajas; esto es porque a menor disponibilidad de oxígeno es menor el potencial de corrosión al que se igualan las velocidades de reacción catódica del oxígeno y anódica del metal.

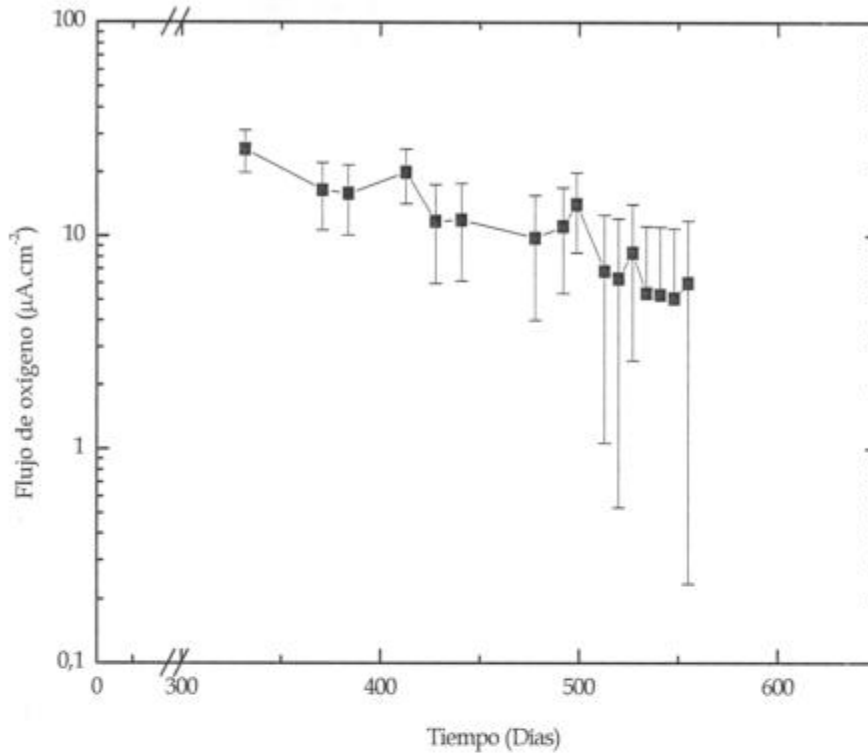


Figura 4.34. Flujo de oxígeno promedio, monitoreado por los sensores instalados en el prototipo a escala real del contenedor de residuos radiactivos de media y baja actividad

Por otra parte, el flujo de oxígeno, expresado en unidades de densidad de corriente, correspondería al máximo valor de densidad de corriente de corrosión que pudiera llegar a producirse en las armaduras considerando a la reacción catódica de reducción de oxígeno como la controlante del proceso de corrosión.

En la **Figura 4.34**, se observa que el flujo de oxígeno disminuye con el tiempo, indicando que su disponibilidad en el hormigón se agota y que además, no aumenta el ingreso de oxígeno desde el exterior, reduciendo la probabilidad de corrosión del acero. Estas observaciones se correlacionan con datos proporcionados por el INTI, que indican que la calidad del hormigón, en cuanto a la permeabilidad al aire es muy buena, con coeficientes de $kT = 0,657 \times 10^{-16} \pm 0,15 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ (método Torrent).

Sin embargo, esta disminución en la disponibilidad de oxígeno no se refleja hasta el momento, en una apreciable disminución de la velocidad de corrosión. Esto se debe a que el control cinético en la pasividad es anódico. Por todo lo expuesto es recomendable la continuación de estas mediciones sobre el prototipo en el mediano plazo.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES

Evaluación de parámetros electroquímicos del hormigón armado en ensayos de laboratorio.

El monitoreo de los parámetros electroquímicos de segmentos de armaduras lisas y soldadas empotradas en probetas de distintos hormigones (CPN, CAH y CAH+SF), expuestas a ambiente de laboratorio, en solución de NaCl 3,5% y en Na₂SO₄ 5%, dieron los siguientes resultados:

- El E_{corr} evolucionó de manera similar en los tres tipos de hormigones. Para el ambiente de laboratorio, donde es factible la carbonatación, el E_{corr} se mantuvo en zonas seguras (norma ASTM C876) y con tendencia a valores altos ($> -0,200 V_{CSE}$). En soluciones en NaCl 3,5% y Na₂SO₄ 5%, el E_{corr} disminuye para luego mantenerse estable en valores entre -0,200 mV y -0,480 mV, donde la probabilidad de corrosión es mayor (50% - 90%).
- La variación de la ρ del hormigón, al igual que el E_{corr} , fue similar para las tres formulaciones, observándose diferencias principalmente entre los medios de exposición. En ambiente de laboratorio, la ρ aumentó, desde su valor inicial del orden de $10^5 \Omega.cm$ para luego mantenerse aproximadamente en $6 \times 10^5 \Omega.cm$, debido al secado del hormigón y reducción del tamaño de poros (proceso de hidratación). En medios conteniendo sulfatos y cloruros las resistividades, en general, son un orden de magnitud menores respecto a las de laboratorio por la humedad del medio que aumenta la conductividad disminuyendo la resistividad.

- En todas las formulaciones, la velocidad de corrosión, en medio de laboratorio se mantiene estable en el tiempo y cercana a $0,01 \mu\text{m/año}$, muy por debajo del límite recomendado para el CRMA. Sin embargo, en las probetas parcialmente sumergidas en NaCl 3,5% y Na_2SO_4 5%, las velocidades tienen mayor fluctuación, superando en algunos casos los $0,1 \mu\text{m/año}$. También, en las probetas parcialmente sumergidas, se observa que las velocidades son mayores independiente de la especie agresiva que se encuentre en solución.

Hasta los 970 días de exposición los hormigones ensayados en los ambientes mencionados, los potenciales de corrosión, resistividades y velocidades de corrosión muestran que el hormigón no se deteriora a causa de la corrosión. Sin embargo, se debe destacar que las barras soldadas, en las probetas parcialmente sumergidas en solución de NaCl 3,5%, tienen velocidades de corrosión mayores a las barras lisas. Esto indica la probabilidad de que en medios acuosos y en presencia de iones cloruro las barras con soldadura tengan mayor susceptibilidad a corroerse, alcanzando velocidades que superan el límite recomendado para un CRMA ($0,1 \mu\text{m/año}$).

Caracterización electroquímica de barras lisas y soldadas.

Las curvas de polarización correspondientes al material con soldadura en SPS y SPS+NaCl 2%, presentaron un comportamiento peor frente a la corrosión respecto al material base (barras lisas), por adquirir mayores densidades de corriente a igualdad de potenciales.

Por observaciones metalográficas se reveló la presencia de estructuras aciculares (probablemente bainita, martensita y ferrita acicular) en el cordón de soldadura de las mallas electrosoldadas. Los ensayos de microdureza indican diferencias entre el material base de la barra lisa (18 HRc) y la zona del cordón de soldadura (29 HRc). Se concluye que el cambio en la microestructura generado por el proceso de soldadura, hace que ésta sea más susceptible a la corrosión en medios acuosos, sin y con cloruros.

Determinación de parámetros de transporte en ensayos de laboratorio.

De las tres formulaciones de hormigones estudiadas, la más resistente al ingreso por difusión de especies agresivas (cloruros y dióxido de carbono), resultó ser el hormigón CAH+SF cuyos coeficiente de difusión de cloruros ($D_{ef} 3,55 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y velocidad de carbonatación $< 0,58 \text{ mm} \cdot \text{año}^{-1/2}$ son menores que los correspondientes a los hormigones CPN y CAH.

La mayor resistencia por parte del hormigón adicionado con humo de sílice, es debida a la menor porosidad que posee este tipo de hormigón, efecto atribuido a las reacciones químicas entre la sílice y los componentes del cemento. Visto los resultados obtenidos en las mediciones de los parámetros electroquímicos y que la carbonatación sería la causa principal de deterioro por corrosión de la estructura de hormigón armado del repositorio de residuos radiactivos; el hormigón adicionado con humo de sílice, hasta el presente, parece ser el más adecuado para la construcción de la instalación. Para confirmar esto, habría que verificar el comportamiento del material en el mediano plazo.

Medición de parámetros electroquímicos del hormigón armado en un prototipo.

Hasta los 560 días de exposición se midieron parámetros electroquímicos en el prototipo construido con hormigón CAH. El potencial de corrosión promedio se mantiene estable, alrededor de $-0,200 \text{ V}_{\text{CSE}}$, indicando que la probabilidad de deterioro de la armadura por corrosión es intermedia (50%). Al comparar estos valores con los potenciales de corrosión medidos en el laboratorio se observa que existe una diferencia de aproximadamente $0,300 \text{ V}$, siendo menores los valores medidos en el prototipo.

La variación de la velocidad de corrosión con el tiempo provee valores dependientes de la ubicación de los sensores. Tres sensores correspondientes a los situados bajo el nivel del suelo y uno por sobre él, miden velocidades cercanas a $5 \mu\text{m}/\text{año}$, valor acorde con lo normalmente encontrado en las estructuras

convencionales, pero con un factor 50 veces mayor respecto al medido en los ensayos de laboratorio. El cuarto sensor mide velocidades que difieren en más de un orden de magnitud respecto a los demás.

La diferencia entre las medidas en el prototipo y en laboratorio se atribuye a que el prototipo está expuesto a condiciones atmosféricas reales, con períodos alternados de mojado y secado, y mayores porcentajes de humedad relativa.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA.

- [1].Informe Nacional 2008. www.cnea.gov.ar/xxi/residuos/residuos.asp. Mayo 2008.
- [2].Rafael H. Rodríguez Pasqués. Radiactividad, Rayos S y otras Radiaciones Ionizantes. Normas y Medidas de Protección. Editorial Plus Ultra, 1994.
- [3].Sociedad Argentina de Radioprotección. Curso sobre Seguridad Radiológica de Fuentes Radiactivas para Usos Menores. Curso de formación Básica
- [4].Pablo Zuloaga Lalana. *Modelo de Comportamiento de barreras de hormigón para el aislamiento de residuos radiactivos de baja actividad*. ENRESA, Publicación Técnica 02-2008.
- [5].Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón (AATH). *Durabilidad del Hormigón Estructural*. 2001
- [6].Fritz Keil, *Cemento. Fabricación, Propiedades, Aplicaciones*. Editores Técnicos Asociados, S.A., 1973.
- [7].Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón (AATH). *Hormigones Especiales*. 2004
- [8].J. R. Galvele, G.S. Duffó. *Degradación de Materiales I - Corrosión. Monografía Tecnológica N°3*. Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)-Instituto Sabato. 2006
- [9]. H.F.W. Taylor. *La Química de los Cementos. Enciclopedia de la Química Industrial, Volumen 1*. Ediciones URMO, 1978.
- [10]. ASTM C150-98. *Standard Specification for Hydraulic Hydrated Lime for Structural Purposes*. Volumen 04.01. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1999.
- [11]. H.F.W. Taylor. *La Química de los Cementos. Enciclopedia de la Química Industrial, Volumen 2*. Ediciones URMO, 1978.

-
- [12]. ASTM C989-97. *Specification for Ground Granulated Blast-Furnace Slag for Use in Concrete and Mortars*. Volumen 04.02. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1999.
- [13]. Luis Traversa. *Introducción al Concepto de durabilidad y vida útil de las Estructuras*. Jornadas, Laboratorio de Ensayos Multidisciplinarios para la Investigación Tecnológica (LEMIT), AATH. 2004
- [14]. Vicente Gentil. *Corrosão*. Segunda Edición, Editorial Guanabara, 1987.
- [15]. ASM Handbook. *Corrosion, Volume 13*. Formerly Ninth Edition, Metals Handbook.
- [16]. L.M. Gassa. *Mecanismos de Corrosión de Armaduras Empotradas en Hormigón. Técnicas de Evaluación*. Jornadas, Laboratorio de Ensayos Multidisciplinarios para la Investigación Tecnológica (LEMIT), AATH. 2004
- [17]. Marcel Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. NACE International Cebelcor. Second English Edition, 1974.
- [18]. DURAR, Red Temática XV.B . Durabilidad de la armadura. Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado. CYDET, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo, (1997).
- [19]. Ervin Poulsen, Leif Mejlbro. *Difussion of Chloride in Concrete. Theory and Application*. Modern Concrete Technology 14. 2006.
- [20]. N. S. Berke and M. C. Hicks. *Predicting Chloride Profiles in Concrete*. Corrosion-Vol. 50 No. 3, 234-239, 1994 NACE International.
- [21]. M.T. Liang, K.L. Wang, C.H. Liang. *Service Life prediction of Reinforced concrete Structures*. Cement and Concrete. Research 29, (1999), 1411-1418.
- [22]. Luca Bertolini, Bernhard Elsener, Pietro Pedferri, Rob Polder. *Corrosion of Steel In Concrete. Prevention, Diagnosis, Repair*. WILEY-VCH. 2000.
- [23]. John P. Broomfield. *Corrosion of Steel in Concrete. Understanding, investigation and repair*. E&FN Spon. 1998.
- [24]. Arnon Bentur, Sidney Diamond, Neal S. Berke. *Steel Corrosion in Concrete: Fundamentals and Civil Engineering Practice*. E&FN Spon. 1997.
- [25]. Fanny Dymont, Manuel Iribarren, Rodolfo Perez, Silvia Balart. *Difusión en Sólidos*. Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Instituto de

Tecnología Prof. Jorge Sabato - Universidad Nacional de San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica. 2002.

- [26]. David A. Whitting and Mohamad A. Nagi: *Electrical Resistivity of Concrete. A literature Review*. R&D Serial N° 2457, PCA, Skokie- Illionis, USA.
- [27]. Informes complementarios, Evaluación de Barreras Ingenieriles para repositorios de residuos radiactivos. 2004-2007.
- [28]. <http://www.acindar.com.ar> . Noviembre 2008.
- [29]. G.S. Duffó, S.B. Farina, E.A. Arva, C.M. Giordano and C.J. Lafont. *Studies concerning the durability of concrete vaults for intermediate level radioactive waste disposal: Electrochemical monitoring and corrosion aspects*. Journal of Physique, IV France 136 (2006) 3-11.
- [30]. ASTM D1141-98. *Standard Pracice for the Preparation of Substitute Ocean Water*. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1999.
- [31]. S.U. Al-DDdulaijan, M. Maslehuddin, M.M. Al-Zahrani, A.M. Sharif, M. Shameen, M. Ibrahim. Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 25, (2003), pp. 429-437.
- [32]. E. A. Arva. *Corrosión de armaduras en hormigón armado debido a factores medio ambientales*. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto Sabato, 2003.
- [33]. Robert Kazandjiev, Peter Gospodinov, Mirona Mironova. Sulfate-Induced Degradacion of Cement Stone. Annual, Vol. 46 part. II, Miningand Mineral Processing, Sofia, (2003), pp 95-100.
- [34]. ASTM D1125-95. *Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water*. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1999.
- [35]. C Andrade and C. Alonso. *Corrosion rate monitoring in the laboratory and on site*. Construction and Building Materials. Vol. 10 N° 5, pp. 315-328, 1996.
- [36]. M. Stern and A. L. Geary. Electrochemical Polarization. *Journal of the Electrochemical Society*. 104 (1957), p 56-63.
- [37]. Carmen Andrade, Victor Castelo, Cruz Alonso, José A. González. *The determination of the Corrosion rate of Steel Embedded in Concrete by the Polarization Resistance and AC Impedance Methods*. American Society for Testing and Materials 1916 Race Street, Philadelfia, 1986.

-
- [38]. Manuel Edgardo Moreno. *Corrosión Electroquímica en el Hormigón en soluciones simuladas de poro y en probetas de hormigón*. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Instituto Sabato, 2000.
- [39]. K.D. Stanish, R.D. Hooton and M.D.A. Thomas. *Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete: A Literature Review. Prediction of Chloride Penetration in Concrete*. Department of Civil Engineering, University of Toronto, Ontario, Canada.
- [40]. TBF Cementbulletin. *Gaspermeabilität von Betonen. Messung der Luftpermeabilität mit einem Torrent-Apparat*. N°11, November 2000, 68. Jahrgang.
- [41]. Gustavo S. Duffó, Silvia B. Farina, E. Alejandro Arva, C. Mabel Giordano and Claudio J. Lafont. *Development of an Integrated Sensor to Monitor the Corrosion Process of Reinforced Concrete Structures*. International RILEM Workshop on Integral Service Life Modelling of Concrete Structures, pp. 167, November 2007, Portugal.
- [42]. Gustavo S. Duffó, Silvia B. Farina. *Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures*. Construction and Building Materials. Elsevier 2009. 23 (1), (2009) p. 2746-275.
- [43]. <http://www.atlasdebuenosaires.gov.ar> Febrero 2009.
- [44]. <http://www.smn.gov.ar> Julio 2009.
- [45]. ASTM C 876. *Standard test method for half-cell potential for uncoated reinforcing steel in concrete*. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1991.
- [46]. 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.
- [47]. Andrade C., M. C. Alonso and J. A. Gonzalez. *Corrosion Rates of Steel in Concrete*. ASTM-STP 1065, Edited by N. S. Berke, V. Chaker and W. D. Whiting Eds., American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 29 (1990).
- [48]. C. Andrade and 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).
- [49]. C. Andrade, C. Alonso. *On-site measurements of corrosion rate of reinforcements*. Construction and Building Materials 15 (2001) 141-145.

[50]. <http://www.materials.elkem.com/> . Abril 2009.

[51]. <http://www.silicafume.org/general-concrete.html>. Mayo 2009.

[52]. Luca Bertolini, Pietro Pedferri. *Tecnología dei materiali. Leganti e Calcestruzzo*.
Citta Studi Edizioni 1996.

[53]. M.S.J. Gani. *Cement and Concrete*. Champan & Hall. First edition 1997.

PRESENTACIONES A CONGRESOS

- "Evaluación de barreras ingenieriles para la construcción del repositorio de residuos radioactivos de media actividad". G.S. Duffó, E.A. Arva y F.M. Schulz R. XXXV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Buenos Aires (2008).
 - "Evaluación de la corrosión de barreras ingenieriles para la construcción del repositorio de residuos radioactivos de media actividad". G.S. Duffó, E.A. Arva y F.M. Schulz R. Segundo Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. Posadas, Misiones (2008).
 - "Corrosión de tambores destinados a la inmovilización de resinas de intercambio iónico agotadas provenientes de las centrales nucleares de potencia". G.S. Duffó, S.B. Farina y F.M. Schulz R. XXXV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Buenos Aires (2008).
 - "Studies concerning the reinforcement corrosion of concrete vaults for intermediate-level radioactive waste disposal". G.S. Duffó, E.A. Arva and F.M. Schulz R. Nucperf 2009 - Long-Term Performance of Cementitious Barriers and Reinforced Concrete in Nuclear Power Plants and Waste Management. Cadarache (Francia) (2009).
 - "Corrosion of steel drums containing cemented ion-exchange resins". S.B. Farina, G.S. Duffó and F.M. Schulz R. Nucperf 2009 - Long-Term Performance of Cementitious Barriers and Reinforced Concrete in Nuclear Power Plants and Waste Management. Cadarache (Francia) (2009).
 - "Evaluación de la degradación del hormigón armado de contenedores de residuos radiactivos de baja y media actividad". G.S. Duffó, E.A. Arva y F.M. Schulz R. Noveno congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET. Primeras Jornadas Internacionales de Materiales Nucleares. (2009).
 - "Corrosión de tambores conteniendo residuos radioactivos inmovilizados". S.B. Farina, F.M. Schulz, F. Marotta y G.S. Duffó. Noveno congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET. Primeras Jornadas Internacionales de Materiales Nucleares. (2009).
-

PUBLICACIONES

- "Studies concerning the reinforcement corrosion of concrete vaults for intermediate-level radioactive waste disposal". G.S. Duffó, E.A. Arva and F.M. Schulz. Aceptado para su publicación en Construction and Materials (2009).
- "Corrosion of steel drums containing cemented ion-exchange resins". S.B. Farina, G.S. Duffó and F.M. Schulz. Aceptado para su publicación en Construction and Materials (2009).