

REVISTA DE LA CNEA

UNA PUBLICACIÓN DE LA COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

Año XIV - Número 53-54 Enero - Julio 2014

Fábrica de elementos combustibles para reactores de investigación

Centro Atómico Constituyentes



Durabilidad de un hormigón armado candidato para la construcción del repositorio de residuos radioactivos de nivel bajo y medio de actividad

DUFFÓ G. (1,2,3), ARVA E. (1,4), SCHULZ F. (2,3) VAZQUEZ D. (1,3) - (1) Gerencia de Materiales - Comisión Nacional de Energía Atómica - (2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - (3) Universidad Nacional de Gral. San Martín - (4) Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos - Comisión Nacional de Energía Atómica

Desde 1950 la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) está involucrada en la investigación y desarrollo asociados a las aplicaciones de la energía nuclear, entre éstas, la manipulación y disposición final de los residuos radioactivos generados por dichas aplicaciones. Con este propósito se creó el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos (PNGRR) [1], el cual tiene como uno de sus objetivos el diseño de una instalación para la contención de residuos radioactivos de nivel de actividad bajo y medio. Como el componente mayoritario del repositorio es el hormigón armado, es imprescindible el estudio de los mecanismos de degradación del mismo, los cuales determinan su durabilidad. A tal fin se llevó a cabo un monitoreo en una pared expuesta al ambiente exterior e instrumentada con sensores de corrosión y en probetas de laboratorio, construida con hormigón con cemento que contiene adiciones de escoria de alto horno, por un tiempo aproximado de 6,5 años. A partir de los resultados de laboratorio se calculó que para un periodo de 300 años, tiempo de aislamiento de residuos radioactivos de bajo y medio nivel de actividad, el perfil carbonatado no alcanzaría las armaduras. Además, el potencial de corrosión se mantuvo en valores que indican una correcta pasivación de las armaduras, mientras que la velocidad de corrosión se mantiene inferior al valor límite recomendado por la literatura. Las mediciones en campo demuestran que a partir de los 1.250 días el material alcanzó la pasividad. Consistentemente, la velocidad de corrosión se encuentra en general con valores entre moderados y bajos, decrecientes y finalmente menores al límite mencionado.

Since 1950, the Argentine Atomic Energy Commission performed research and development activities related to the applications of nuclear energy, such as management and final disposition of radioactive waste produced by nuclear activities performed in the country. For such purposes, the National Programme of Radioactive Waste Management was created, one of which main objectives is the design of an intermediate and low level radioactive waste repository. As the major component of this repository is reinforced concrete, it is of the essence to study mechanisms of its degradation since it determines its durability. For such purposes, a monitoring of about six and half years was carried out on a wall exposed to environmental conditions by means of corrosion sensors embedded in the prototype and in laboratory specimens. In both cases, a reinforced concrete made of blast furnace cement was used. Laboratory specimens show that, after 300 years, the institutional control time for low and intermediate level radioactive waste, the carbonated profile depth will be less than the concrete cover thickness. In addition, the corrosion potential belongs to the low corrosion risk range, while the corrosion rate is lower than the limit recommended by the literature for such type of facilities. Measurements in the field show that, over the last two years, the potential of corrosion has been kept in the low corrosion risk range. As regards the corrosion rate, it is between moderate and low, showing a decreasing trend and, finally, this parameter is lower than the mentioned limit.

1. Introducción

En la Argentina se desarrollan diferentes actividades asociadas a la energía nuclear. Entre estas actividades podemos citar algunas tales como la extracción del uranio, la producción de radioisótopos para aplicaciones médicas, la medicina nuclear, la extensión de vida de plantas nucleares, producción de elementos combustibles para reactores de investigación y la manipulación de todo material radiactivo durante todo su ciclo. Desde 1950 la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) está involucrada en la investigación y

desarrollo asociados a las aplicaciones de la energía nuclear, entre éstas, la manipulación y disposición final de los residuos radioactivos generados por las actividades mencionadas. Con este propósito se creó el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos (PNGRR) [1], el cual tiene como uno de sus objetivos el diseño de una instalación para la contención de residuos radioactivos de nivel de actividad bajo y medio. Este tipo de residuos consiste principalmente en resinas de intercambio iónico utilizadas en el circuito primario de los reactores de las plantas de energía nuclear, los cuales necesitan un tiempo de confinamiento seguro de 300 años.

El modelo y diseño de repositorio seleccionado está basado en el que fue construido en El Cabril (España) [2], y que consta de un sistema de barreras independientes y redundantes de hormigón armado, emplazado en una formación geológica. Como se muestra en la Figura 1, en este diseño los residuos son acondicionados e inmovilizados en una matriz cementicia dentro de tambores metálicos de 200

litros. Una cantidad definida de estos tambores va ubicada dentro de un contenedor de hormigón armado y, a su vez, una cierta cantidad de contenedores se ubican dentro de una celda, de hormigón armado también. Esta última se encuentra emplazada en la formación geológica (barrera externa) [2].

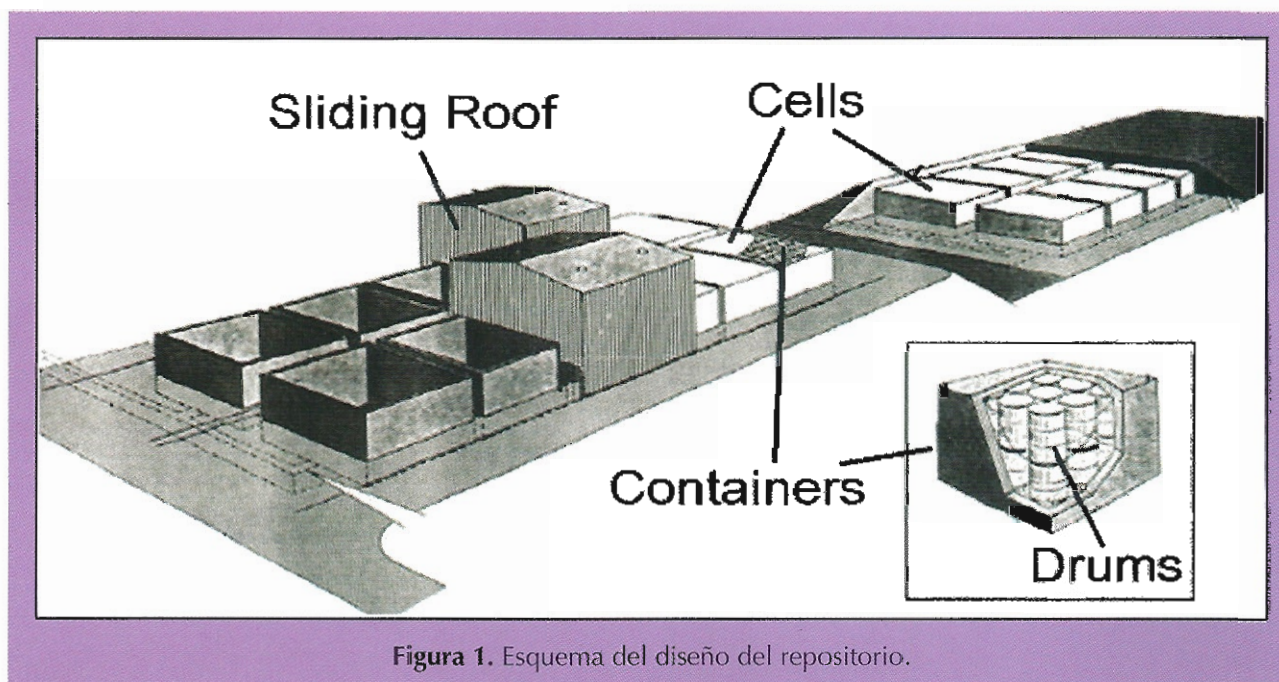


Figura 1. Esquema del diseño del repositorio.

Como el componente mayoritario del repositorio es el hormigón armado, es imprescindible el estudio de los mecanismos de degradación del mismo, los cuales determinan su durabilidad. La durabilidad del hormigón armado dependerá tanto del medio en el que se encuentra el material, como así también de factores de diseño como son, entre otros, el tipo de componentes, la proporción de éstos en la mezcla y las técnicas de fabricación.

En el presente trabajo se presentan y analizan los resultados concernientes al comportamiento frente a la corrosión de armaduras de acero embebidas en una formulación a base de cemento de escoria de alto horno, candidata a ser usada para la construcción del repositorio. Se trabajó con probetas de laboratorio para la determinación de la velocidad de carbonatación, potencial de corrosión y velocidad de corrosión. Al mismo tiempo, realizaron mediciones sobre una pared expuesta a condiciones naturales, en contacto con suelo y atmósfera, instalada en el predio del Centro Atómico Constituyentes. La misma fue instrumentada con sensores de corrosión

[3] mediante los cuales se monitorean "in-situ" los parámetros de potencial y velocidad de corrosión, como así también la resistividad eléctrica del hormigón, el flujo de oxígeno y la temperatura en dicha pared.

2. Procedimiento experimental

Se realizaron mediciones sobre probetas expuestas al ambiente interior del laboratorio y sobre una pared, denominada prototipo, expuesta al medio exterior en el Centro Atómico Constituyentes, ubicado en una zona semi-industrial. Sobre esta pared se realizó un monitoreo en campo de los parámetros electroquímicos involucrados en la corrosión de las barras de refuerzo, la que representaría a una celda de un repositorio de residuos radiactivos de nivel de actividad bajo y medio (barrera de hormigón armado exterior sometida a las condiciones de mayor agresividad). La formulación usada en ambos casos fue a base de cemento de escoria de alto horno (CAH), formulación candidata a ser empleada en

el repositorio, elegida de acuerdo a los siguientes criterios de selección de materiales: disponibilidad en el mercado, propiedades mecánicas, buena resistencia a la compresión, trabajabilidad, constancia en las características mecánicas, físicas y químicas y bajos contenidos de aluminato tricálcico, aluminoferrito tetracálcico, ferrito dicálcico, alcalinos totales y de óxido de calcio libre. Una vez realizada la colada, las probetas fueron curadas por 28 días.

En el laboratorio se monitorearon los parámetros de velocidad de carbonatación, potencial de corrosión (E_c) y velocidad de corrosión (V_c). Las probetas empleadas para medir la velocidad de carbonatación son de geometría cilíndrica de 10 cm de diámetro y 20 cm de altura y una probeta típica es

como la que se muestra en la Figura 2 (a).

Los parámetros electroquímicos (E_c y V_c) se midieron sobre probetas prismáticas con dimensiones de 15x15x25 cm³ (Figura 2 (b)). Cada una de estas probetas posee 3 barras de acero provenientes de un seccionamiento de una malla de acero electrosoldada comercial, fabricada por la empresa Acindar. Las mismas se extrajeron de la malla tal como fue recibida de fábrica, sin trazas de óxido. Entre las 3 barras presentes en cada probeta, una se cortó de manera tal que contenga dos soldaduras, a diferencia de las otras dos que se extraen de manera tal de no verse afectadas por soldaduras, tal como se muestra en la Figura 2 (c).

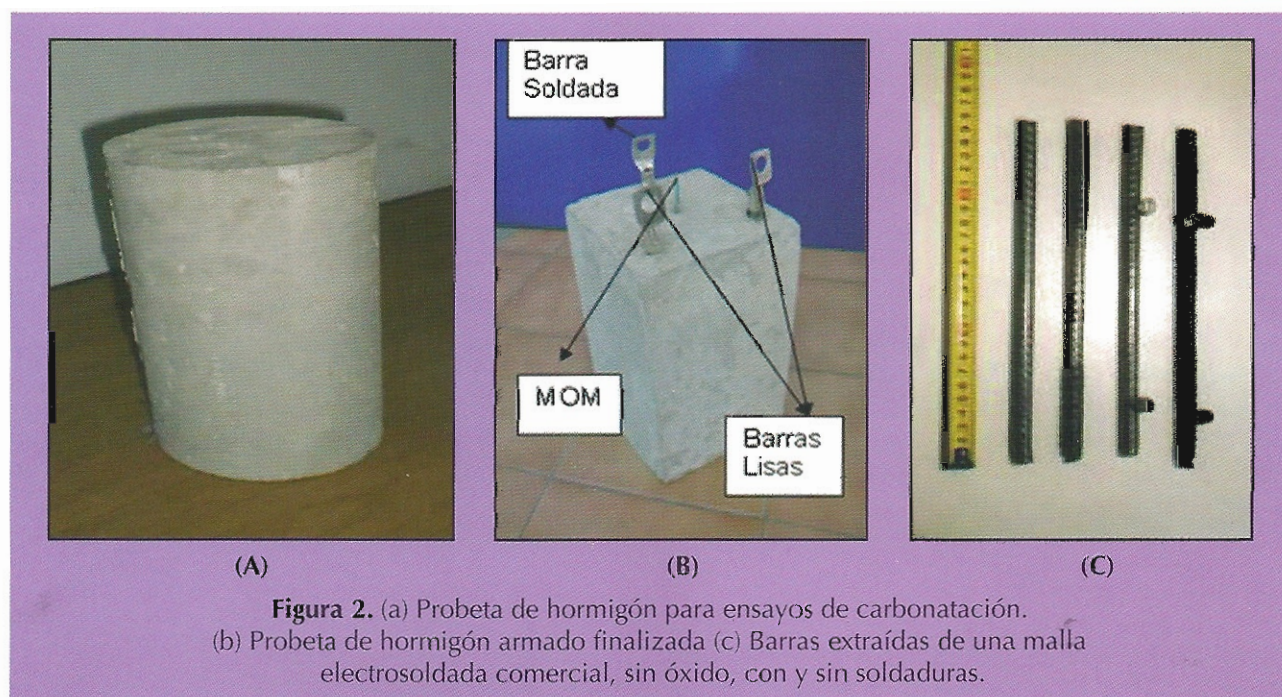


Figura 2. (a) Probeta de hormigón para ensayos de carbonatación. (b) Probeta de hormigón armado finalizada (c) Barras extraídas de una malla electrosoldada comercial, sin óxido, con y sin soldaduras.

Las barras tienen un diámetro de 1 cm y presentan un área expuesta de 30 cm². La composición química del acero de las barras de refuerzo es: C, 0,41%; Mn 0,73%; Cu, 0,27%; Ni, 0,13%; Si, 0,28%; P, <0,01; S, 0,02; N, 0,008.

Las probetas se construyeron en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), luego fueron expuestas al ambiente del laboratorio con temperaturas entre 20 y 25 °C y humedad relativa entre 60 y 70%, por un periodo aproximado de 2.650 días.

La velocidad de carbonatación se midió mediante el "test" de la fenolftaleína, sobre probetas cilíndricas. Las mismas, una vez coladas y dejadas curar por un período de 28 días, fueron expuestas al ambiente de

laboratorio, tomando muestras a los 3.4, a los 5.7 y a los 7.2 años. En la medición de los parámetros electroquímicos cada barra de acero actúa como electrodo de trabajo (ET) y se emplea un electrodo de referencia (ER) de iridio y tantalio [4]. Este electrodo se incorporó a cada probeta en el momento de ser fabricada, siendo el mismo embebido en el hormigón, al igual que las barras de acero.

Para determinar e informar el potencial de corrosión respecto a un electrodo conocido, se midió el potencial del ER respecto a un electrodo de sulfato de cobre saturado. La velocidad de corrosión se calculó a partir de la determinación de la corriente de corrosión, la cual es obtenida a partir de la adición del valor de la resistencia de polarización

(Rp), aplicando el método de LPR (*linear polarization resistance*), a este parámetro medido se descontó el valor de la resistencia del hormigón entre los electrodos ER y ET.

Una vez obtenido el valor de Rp se calculó la corriente de corrosión mediante la relación de Stern y Geary [5], $i_c = B/R_p$, donde B, donde los valores de la constante B, para diferentes potenciales de corrosión, fueron determinados por la literatura [6]. Las mediciones se realizaron mediante un potenciostato marca Gamry Instruments modelo DHC1.

El diseño del material expuesto al ambiente exterior consistió en una pared en forma de L cuyo espesor es de 40 cm y cada brazo de la L de 150 cm de largo, cuya foto se muestra en la Figura 3 (a). Las

armaduras fueron las mallas metálicas mencionadas para las probetas en ambiente de laboratorio (Figura 3 (b)).

Se instrumentó dicho prototipo con 3 sensores de corrosión embebidos y ubicados en su interior, los cuales permitieron monitorear los siguientes parámetros: potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión, resistividad eléctrica del hormigón, temperatura y disponibilidad de oxígeno en el interior de la estructura.

Cumplidos los 28 días de curado del hormigón, se comenzó el monitoreo de los parámetros mencionados, presentándose en este trabajo los resultados hasta aproximadamente los 2.150 días.



(A)



(B)

Figura 3. (a) Fotografías del prototipo de una celda del repositorio.
(b) Armaduras de acero ubicadas en el molde antes de realizar la colada del hormigón.

3. Resultados y discusión

La Figura 4 muestra los valores de la velocidad de carbonatación en este trabajo (curva verde) comparado con los obtenidos por Andrade y col. [7] en el repositorio ubicado en El Cabril. En nuestros ensayos observamos que la velocidad de carbonatación es decreciente en el tiempo. La penetración del dióxido de carbono obtenida a 7,2 años de exposición fue de 6,9 mm, estos valores dan una velocidad de carbonatación de 2,59 mm.año^{-0,5}.

Teniendo en cuenta el valor de velocidad de penetración del CO₂ obtenido para este tipo de hormigón, se calcula que luego de 300 años el perfil carbonatado alcanzaría una penetración de 44,9 mm.

Puede verse que los valores son mayores que aquellos obtenidos en el repositorio de El Cabril; sin embargo, son lo suficientemente bajos como para

cumplir con las especificaciones de durabilidad para este tipo de repositorios (al menos 300 años) ya que el espesor de recubrimiento propuesto es de 50 mm.

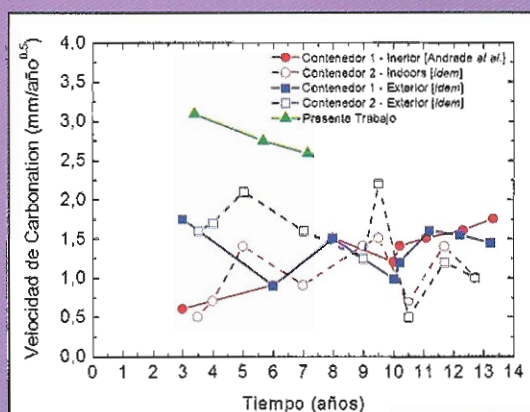
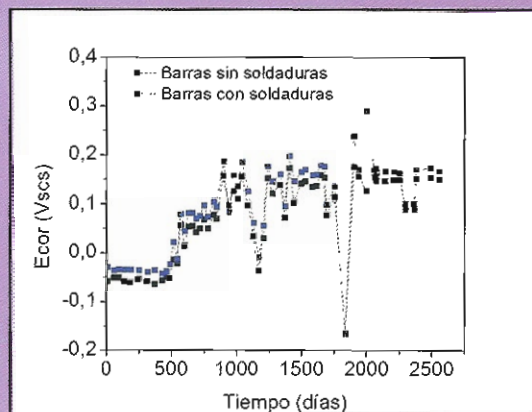


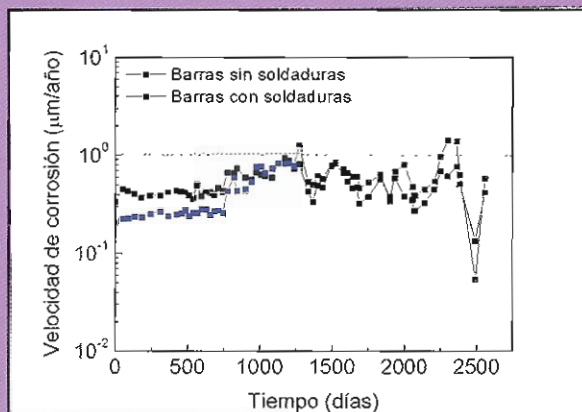
Figura 4. Velocidad de penetración de dióxido de carbono.

En la Figura 5 (b) puede verse que la velocidad de corrosión se mantiene en el orden de $0,1 \mu\text{m/año}$, siendo este valor inferior al valor límite recomendado para un contenedor de residuos radioactivos de nivel de actividad bajo y medio, según Andrade y col. [9]. En lo que respecta a la presencia de soldaduras, puede

apreciarse que no existe diferencia sustancial entre las barras con soldadura y las libres de soldadura, tal como puede observarse tanto en el gráfico de potencial de corrosión como en el de velocidad de corrosión.



(A)



(B)

Figura 5. (a) Evolución temporal del potencial de corrosión.
(b) Evolución temporal de la velocidad de corrosión.

La Figura 6 muestra la evolución de la temperatura dentro del prototipo así como la temperatura externa al mismo, tomada en el mismo lugar donde el prototipo está instalado. Se puede ver que la

temperatura interna siempre es superior que la externa, siendo en los veranos cuando es mayor la diferencia, casi de 15°C .

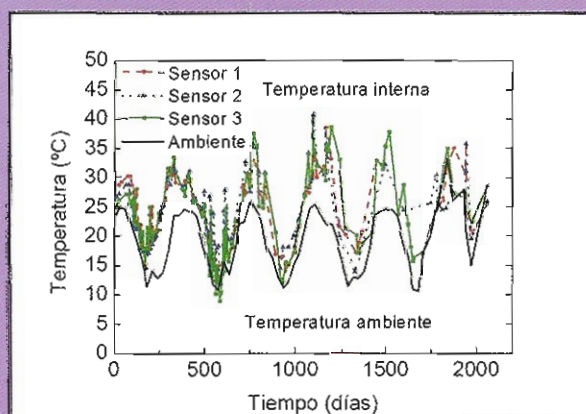


Figura 6. Evolución de la temperatura interna en comparación con la temperatura ambiente.

En la Figura 7 (a) se muestra la evolución con el tiempo de la resistividad eléctrica del hormigón del prototipo (en el mismo gráfico se incluye la temperatura del sensor 1). Puede notarse que la progresión del proceso de hidratación del hormigón se ve reflejada en el incremento de la resistividad.

Por otro lado, puede verse que los valores de este parámetro están influenciados por los ciclos de temperatura de modo que a mayor temperatura, menor resistividad eléctrica.

La Figura 7 (b) muestra la evolución en el tiempo del flujo de oxígeno, en la que también se incluye la evolución de la temperatura interna de la estructura (determinada con el sensor 1). Puede verse que hay un progresivo decremento en el flujo de oxígeno y que, nuevamente, los ciclos de temperatura a lo largo del año influyen a la cantidad de oxígeno que alcanza las barras de refuerzo, de modo que a mayor temperatura mayor es el flujo de oxígeno.

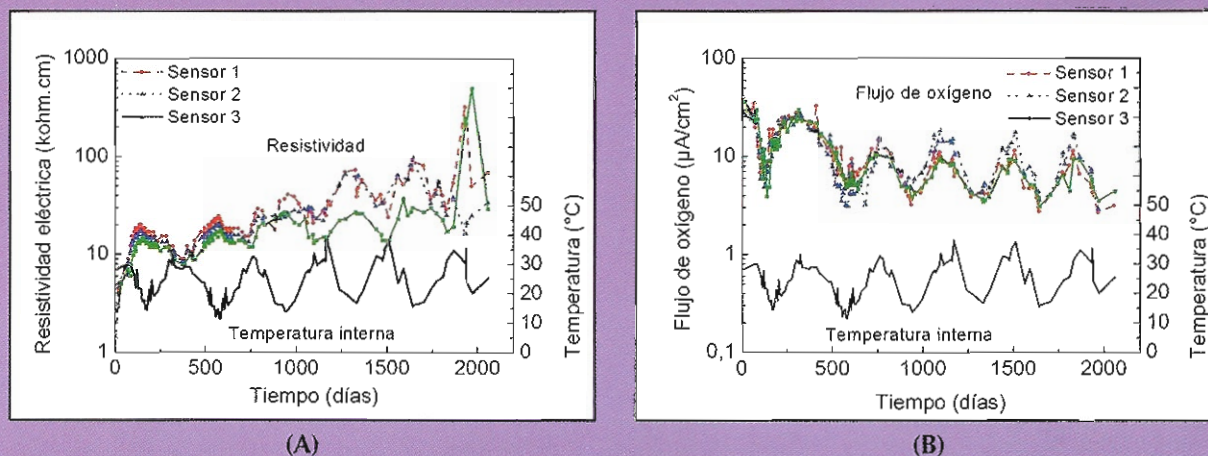


Figura 7. (a) Evolución de la resistividad eléctrica con el paso del tiempo, incluyendo la evolución de la temperatura. (b) Ídem (a) mostrando el flujo de oxígeno.

En la Figura 8 se muestran las mediciones del potencial de corrosión y de la velocidad de corrosión, incluyéndose en ambos casos la temperatura en el interior del prototipo registrada mediante el sensor 1. Puede verse que el potencial de corrosión se mantiene casi constante hasta aproximadamente los 1.250 días, alrededor de los -0.2 VSCE, límite entre los rangos de potenciales correspondientes a probabilidad de corrosión activa baja e intermedia. Luego los potenciales aumentan, manteniéndose los valores de los 3 sensores en el nivel de probabilidad de corrosión activa baja.

Por su parte, la velocidad de corrosión comienza en 30 $\mu\text{m/año}$ y luego de 1 año ha descendido y se mantiene en valores entre 1 y 5 $\mu\text{m/año}$, valores bajos según la literatura [9], mostrando una tendencia

general decreciente. Finalmente, a partir de los 1.900 días los valores disminuyen y corresponden al nivel despreciable, es decir, por debajo del límite mencionado. Por otro lado, podemos ver que el comportamiento de la velocidad de corrosión también se ve influenciado por los ciclos de temperatura, siendo que a mayor temperatura la velocidad de corrosión es mayor. Se destaca que este parámetro no tiene una correlación tan directa con la temperatura como la tienen la disponibilidad de oxígeno y la resistividad eléctrica (de manera inversa) y parece mostrar menor dispersión a partir de los 1.300 días, cuando el acero se encuentra claramente pasivado según lo analizado respecto a los valores del potencial de corrosión, Figura 8 (a) y 8 (b).

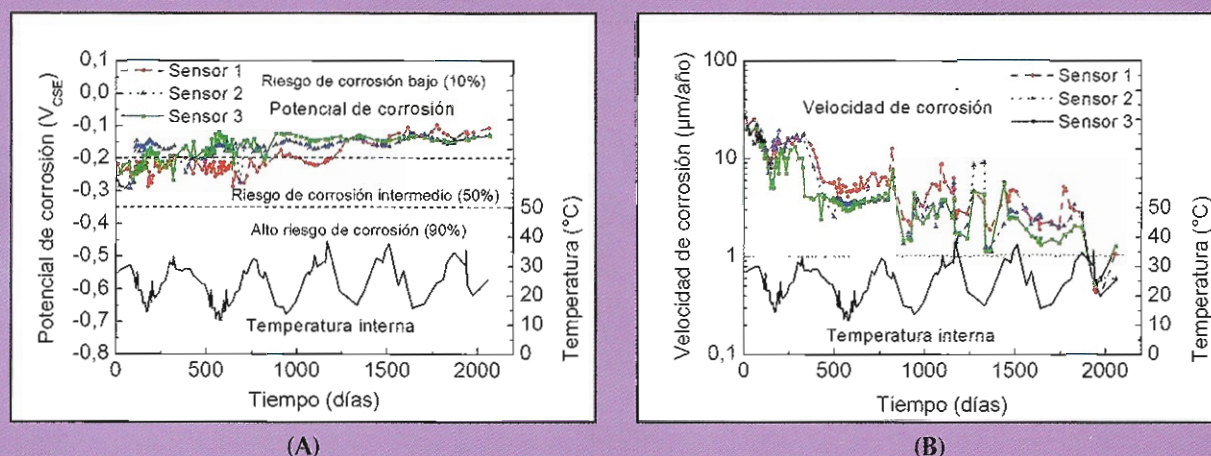


Figura 8. (a) Evolución del potencial de corrosión y temperatura en el prototipo.
(b) Ídem (a), exponiendo la velocidad de corrosión.

Si se comparan los resultados obtenidos para las probetas en ambiente de laboratorio con los del prototipo, se determina que las armaduras en las probetas se encuentran pasivadas durante todo el tiempo de monitoreo, con baja probabilidad de corrosión activa (según el potencial de corrosión); mientras que las armaduras del prototipo se encuentran en el límite entre probabilidad de corrosión baja e intermedia hasta aproximadamente los 1.250 días. Consistentemente, los valores de la velocidad de corrosión en las armaduras del prototipo se mantienen en valores más altos, entre moderados y bajos, respecto a los de las probetas de laboratorio (despreciables), y en los últimos 100 días pasaron finalmente a ser inferiores al límite recomendado por la literatura para su aplicación en repositorios de residuos radioactivos de nivel de actividad bajo y medio.

La explicación a este fenómeno la encontramos en que las barras de refuerzo a emplearse en las probetas de laboratorio estaban libres de oxidación al momento de ser incluidas en las probetas (Figura 2 (b)), mientras que las armaduras del prototipo permanecieron expuestas durante 4 meses a la intemperie (ambiente urbano semi-industrial), antes del hormigonado, razón por la cual se encontraban recubiertas por una capa de óxido (Figura 3 (b)).

Al contrario de lo que sucede con un acero libre de oxidación, la capa de óxido preexistente no asegura la correcta pasivación del acero cuando el mismo se encuentra embebido en el hormigón (mojado por la humedad alcalina del mismo), aún cuando el hormigón no se encuentre carbonatado y posea una concentración de cloruros muy baja [10-13].

Sin embargo, puede observarse una tendencia general decreciente en la velocidad de corrosión en la pared expuesta al medio exterior durante todo el período de monitoreo, con valores finales despreciables como fue mencionado.

Por último, debe destacarse que el ambiente exterior al que está expuesto el prototipo podría ser un factor extra en su comportamiento desfavorable observado en comparación con las probetas expuestas al ambiente exterior. Sin embargo fue analizado en [14] que ambos tipos de ambientes no modifican el comportamiento a la corrosión de las armaduras, sino que trabajando con probetas expuestas al ambiente de laboratorio y ambiente externo, las velocidades de corrosión resultan ser similares.

4. Conclusiones

Los valores de velocidad de carbonatación medidos en probetas en ambiente de laboratorio son consistentes con las especificaciones de durabilidad para repositorios de residuos radiactivos de nivel de actividad bajo y medio. Será de suma importancia la comparación de los resultados hasta aquí obtenidos con los análogos que se obtendrán cuando se extraigan muestras del prototipo expuesto al ambiente exterior.

Puede apreciarse el impacto de la temperatura en la resistividad eléctrica, el flujo de oxígeno y la velocidad de corrosión en el prototipo.

Los resultados del potencial y velocidad de corrosión medidos en el prototipo no concuerdan en general con los obtenidos en laboratorio. Esto es atribuible al uso de armaduras previamente oxidadas

a la intemperie, lo cual impide la efectiva pasivación del acero en contacto con la humedad alcalina del hormigón, lo que concuerda con la literatura.

En general, mediante el uso de armaduras libres de óxidos, se puede lograr que las mismas se mantengan pasivadas y con una velocidad de corrosión inferior al valor límite recomendado por la literatura.

Teniendo en cuenta el comportamiento de las armaduras accidentalmente oxidadas antes de ser embebidas, cuya velocidad de corrosión es en general decreciente, pasando finalmente a ser despreciable y sus potenciales de corrosión terminan perteneciendo a la zona pasiva, resulta imprescindible la continuidad en la investigación para poder asegurar la permanencia de los parámetros en dichos niveles.

Referencias Bibliográficas

1. Convención sobre Gestión y Seguridad de Combustibles Gastados y Residuos Radioactivos. Reporte Nacional (2003), <http://www.cab.cnea.gov.ar/residuos/CC2003/001-Index.pdf>.
2. F. M. Schütz, Evaluación de barreras ingenieriles para la construcción del repositorio de residuos radiactivos de nivel de actividad bajo y medio; 2009, Instituto Sabato (Argentina), tesis de maestría, p. 1-8.
3. G. S. Duffó and S. B. Farina, Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures. *Construction and Building Materials*, Vol. 23 (2003), p. 274-275.
4. G. S. Duffó, S. B. Farina and C. M. Giordano, Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring structures. *Electrochim. Act.*, Vol. 54 (2009), p. 1010-1020.
5. M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical Polarization: I. J. *Electrochem. Soc.*, Vol. 104, (1957), p. 56-63.
6. C. Andrade, M. C. Alonso and J. A. Gonzalez, Corrosion rates of steel in concrete, ASTM-SP 1065, 29; 1990, American Society of Testing and Materials.
7. C. Andrade, I. Martinez, M. Castellote, P. Zuloaga, Some principles of service life calculation of reinforcements and in situ corrosion monitoring by sensors in the radioactive waste containers of El Cabril disposal (Spain), *J. of Nuclear Materials*, Vol. 358 (2006), p. 82-95.
8. ASTM C 876, Standard test method for half-cell potential for uncoated reinforcing steel in concrete. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1991.
9. Andrade and J. A. Gonzalez, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforced steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 29 (1978), p. 515-519.
10. J.A. Gonzalez, E. Ramirez, A. Bautista, S. Feliu, The behavior of pre-rusted steel in concrete, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26 (1996), p. 501-511.
11. P. Novak, R. Mala, L. Josta, Influence of pre-rusting on steel corrosion in concrete, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 31 (2001), p. 589-593.
12. T.U. Mohammed, H. Hamada, A discussion of the paper "Influence of pre-rusting on steel corrosion in concrete" by P. Novak, R. Mala, and L. Josta. *Cem. Concr. Res.* Vol. 33 (2003), p. 1103-1105.
13. J.A. González, J.M. Miranda, E. Otero, S. Feliu, Effect of electrochemically reactive rust layers on the corrosion of steel in a Ca(OH)₂ solution. *Corros. Sci.*, Vol. 49 (2007), p. 436-448.
14. G.S. Duffó, S.B. Farina, E. A. Arva, C.M. Giordano and C.J. Lafont, Durability of concrete vaults for radioactive waste disposal, *High-Performance Concrete Structures and Materials*, SP-253, American Concrete Institute (ISBN 978-0-87031-277-9), (2008), p. 1-12.

Trabajo presentado en la XL Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, 2 al 6 de diciembre de 2013