

MATERIALES METÁLICOS PARA CÁPSULAS DE ALMACENAMIENTO DE RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD

V. MADINA - I. AZKARATE

La corrosión se considera el principal fenómeno que puede conducir al fallo de un contenedor de residuos radiactivos en un almacenamiento geológico profundo. En el presente trabajo se consideran los principales metales candidatos para esta aplicación así como los fenómenos de corrosión que pueden sufrir. Se describen los estudios que se están llevando a cabo para seleccionar los materiales y métodos de soldadura más adecuados para los yacimientos geológicos considerados.

INTRODUCCIÓN

El almacenamiento definitivo de residuos de alta actividad en formaciones geológicas es el método más aceptado a nivel mundial para aislarlos de la biosfera durante periodos de tiempo prolongados. Este método implica la utilización de barreras naturales y de ingeniería dispuestas en serie. La cápsula o contenedor metálico en el que se van a alojar los residuos radiactivos constituye una de estas barreras cuya función será proporcionar resistencia mecánica para el transporte y manipulación y la capacidad de confinamiento suficiente en las condiciones de servicio durante el tiempo exigido. El material y la técnica empleados en la fabricación de la cápsula, condicionarán su comportamiento y eficacia como tal barrera.

A la hora de seleccionar un material para cualquier aplicación ingenieril hay que tener en cuenta una serie de factores como Propiedades Mecánicas, Resistencia a la Corrosión, Fabricabilidad, Aspectos Económicos, Estéticos,...

En este caso, el factor Resistencia a la Corrosión cobra una especial relevancia ya que la corrosión de las cápsulas constituye la

principal causa por la que puede producirse su fallo en condiciones de servicio.

Los estudios realizados hasta la fecha han consistido en la evaluación sistemática del comportamiento de los diversos materiales candidatos frente a los fenómenos de corrosión que pueden sufrir en los medios específicos correspondientes a los tres tipos de formaciones geológicas consideradas para esta aplicación: sal, granito y arcilla. Los materiales contemplados como candidatos son los aceros al carbono, acero inoxidable austenítico, aleaciones base titanio y aleaciones base cobre.

Los resultados de estos estudios van a permitir seleccionar los materiales y las técnicas de soldadura más adecuados para cada tipo de yacimiento geológico,

así como predecir su comportamiento en condiciones de servicio.

CORROSIÓN

La corrosión se define como la destrucción o deterioro de un material, generalmente metálico, como consecuencia de la reacción con el medio que le rodea que se manifiesta en una pérdida de sus propiedades físicoquímicas. Constituye un factor de suma importancia ya que la principal causa de fallo prevista de las cápsulas en condiciones de almacenamiento es la corrosión.

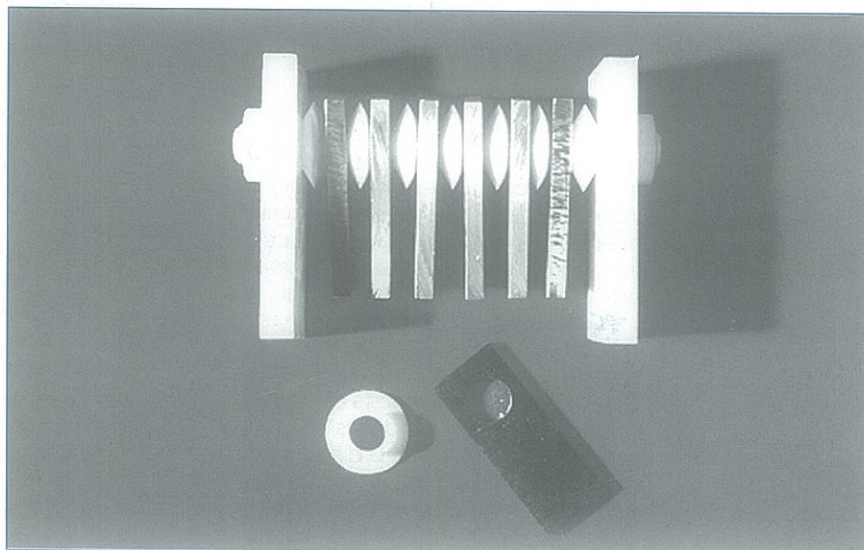
La composición química de las aguas en el campo cercano, el pH, los gases, fundamentalmente O_2 , presentes en el repositorio, las especies generadas en los procesos de radiólisis de las aguas subterráneas, etc., son factores que determinarán los fenómenos de corrosión que sufrirá la cápsula.

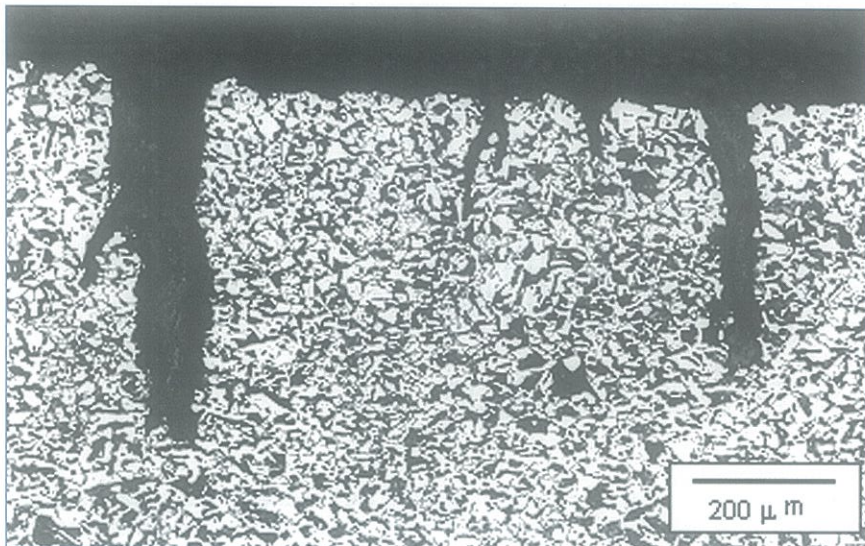
El calor generado por el residuo radiactivo provocará un aumento en la temperatura del almacenamiento y éste a su vez un aumento en la velocidad de corrosión.

Microorganismos presentes en el medio procedentes de la bentonita, de la roca del yacimiento o de las aguas subterráneas, pueden inducir fenómenos de corrosión localizada y/o generalizada en la cápsula.

Microorganismos presentes en el medio procedentes de la bentonita, de la roca del yacimiento o de las aguas subterráneas, pueden inducir fenómenos de corrosión localizada y/o generalizada en la cápsula.

FI -Probetas de metal, dispositivos separadores de teflón y soporte utilizado en los ensayos de corrosión generalizada





F II - Micrografía óptica de superficie lateral de probeta de acero 15MnNi6.3 ensayada en salmuera "Q" a 90°C, a la velocidad de deformación de 10⁻⁵s⁻¹.

La radiación emitida por el combustible gastado, puede modificar la resistencia a la corrosión del material constituyente de la cápsula, así como la química de las aguas subterráneas próximas al contenedor o de la propia bentonita. El aumento en la concentración de especies como H₂, O₂ y H₂O₂, produce un cambio significativo en las condiciones redox del repositorio y por tanto en los mecanismos de corrosión.

La generación de hidrógeno en el interior de un yacimiento, por procesos de radiólisis o por corrosión pueden conducir a fenómenos de fragilización por hidrógeno en determinados metales.

MODOS DE CORROSIÓN

La cápsula metálica puede sufrir fenómenos de corrosión generalizada y/o localizada. Los modos de corrosión potencialmente activos en condiciones de almacenamiento son los siguientes:

Corrosión generalizada

La corrosión generalizada es el modo más común de corrosión. El material pierde espesor de manera más o menos uniforme y se transforma en productos de corrosión. La corrosión generalizada, si bien representa la mayor destrucción por corrosión en cuanto a masa de metal perdido, no constituye el modo de corrosión más preocupante pues es relativamente fácil de tener en cuenta mediante el correspondiente sobreespesor de material para garantizar un determinado plazo de vida del componente.

Corrosión localizada

Los fenómenos de corrosión localizada son más difíciles de predecir y, en

ellos, el ataque está limitado a áreas relativamente pequeñas que tienden a causar fallos inesperados en las piezas. En la mayoría de los procesos de corrosión localizada no se produce apenas pérdida en peso de la pieza, ya que las roturas se suelen producirse por fisuras o deterioros de pequeña entidad que se propagan afectando a espesores considerables de material sin formación apreciable de productos de corrosión.

- Corrosión por picaduras

La corrosión por picaduras es uno de los modos más frecuente de corrosión localizada y suele manifestarse con frecuencia en materiales que son considerados resistentes a la corrosión generalizada. Estos materiales basan su resistencia en la naturaleza de la capa de óxido que se forma en su superficie. Cuando ocurre una rotura de esta capa que no puede regenerarse, se forma una picadura que puede progresar hasta perforar el componente afectado o bloquearse en función de las características fisicoquímicas del medio agresivo.

- Corrosión bajo tensión

La corrosión bajo tensión (CBT) es un modo de corrosión localizada que puede desarrollarse en ciertos materiales como resultado de la interacción simultánea y combinada de una tensión mecánica (residual o aplicada) y un medio específico y que conduce a una generación y propagación de grietas en el material.

- Corrosión por solapamiento

La corrosión por solapamiento, también denominada corrosión por aireación diferencial, se manifiesta en aquellas zonas solapadas o cavidades en la superficie del metal, donde la dificultad de acceso de oxígeno u otros agentes desactivantes, genera diferencias de concentración que provocan la disolución

del metal en dicha zona. Los metales o aleaciones que forman capas pasivas protectoras, como los aceros inoxidable, las aleaciones de titanio, aluminio y cobre, son los más sensibles a esta forma de ataque.

- Corrosión biológica

La corrosión biológica, también conocida como biocorrosión o corrosión bacteriana, se define como el deterioro de un material por procesos de corrosión que se desencadenan directa o indirectamente como resultado de la actividad de organismos vivos. Estos organismos pueden ser microorganismos, como bacterias o macroorganismos, como algas. La temperatura, la disponibilidad de agua y la existencia de nutrientes, condicionarán la existencia de estos organismos.

Los microorganismos causantes de la corrosión biológica más frecuentes suelen ser los anaerobios, y entre ellos, las bacterias sulfatorreductoras (*Desulfovibrio desulfuricans*) que reducen los iones sulfatos a sulfuros. Estos sulfuros resultantes de la actividad metabólica de las BSR constituyen un agente corrosivo importante.

- Corrosión por acople galvánico

La corrosión galvánica se define como la corrosión acelerada de un metal en contacto eléctrico con otro más noble, en un electrolito común. Para que se produzca este fenómeno de corrosión es necesario que entre los materiales exista una diferencia de sus potenciales redox significativa, un electrolito común y un contacto eléctrico entre ellos. La velocidad de corrosión acelerada como consecuencia del acople galvánico viene determinada por la diferencia de potencial entre los metales o aleaciones, la naturaleza del medio circundante o electrolito, el comportamiento a la polarización de los metales y la relación de superficie de los metales que forman el par galvánico.

MATERIALES CANDIDATOS PARA LA FABRICACIÓN DE CÁPSULAS

Los materiales candidatos para la fabricación de contenedores se suelen clasificar en tres grupos en función de su resistencia a la corrosión:

1. Materiales resistentes a la corrosión generalizada

- Aceros inoxidable
- Aleaciones de níquel
- Aleaciones de titanio

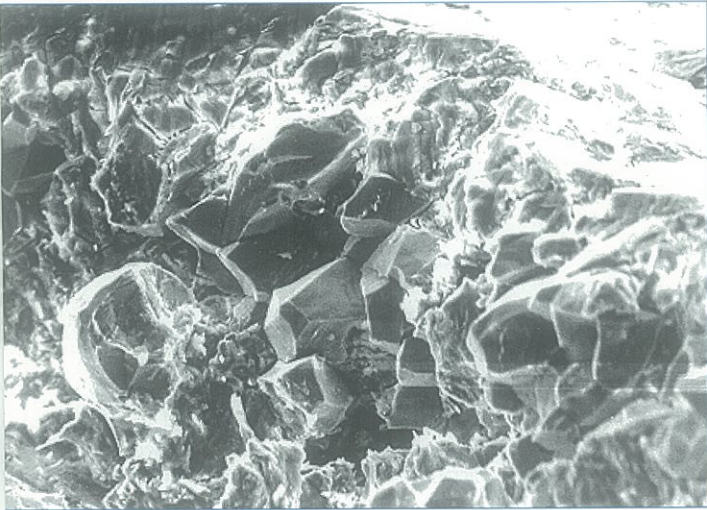
2. Materiales de resistencia intermedia

- Aleaciones de cobre

3. Materiales no resistentes a la corrosión generalizada o consumibles

- Aceros al carbono

En el caso de los materiales resistentes a la corrosión, que en el extremo ideal serían aquellos cuya velocidad de corrosión



F III - Micrografía electrónica de superficie de fractura de probeta de aleación Cu30Ni ensayada en agua gránito-bentonítica a 90°C, a la velocidad de deformación de 10^{-3} s^{-1}

generalizada en función del tiempo fuese nula, a la hora de dimensionar el contenedor sólo habría que considerar el espesor de material que garantizase la resistencia mecánica requerida. Sin embargo esto no ocurre nunca en la realidad por lo que, además de un espesor que garantice la resistencia mecánica, es necesario considerar un sobreespesor de corrosión que será tanto mayor cuanto mayor sea el tiempo de vida exigido a la cápsula.

Además de la elección del metal, el procedimiento de soldadura empleado en la fabricación o cierre de la cápsula es un factor de suma importancia, ya que determinará en buena medida el comportamiento de la cápsula frente a la corrosión.

Por último, el diseño del contenedor será también un factor de suma importancia. Hay aspectos geométricos que deberán ser tenidos en cuenta para optimizar el comportamiento del contenedor.

MATERIALES ESTUDIADOS

Aceros al carbono

Los aceros al carbono, pese a su escasa resistencia a la corrosión generalizada son materiales interesantes para la fabricación de cápsulas de almacenamiento de residuos, debido al hecho de que son prácticamente inmunes a determinados fenómenos de corrosión localizada, como la corrosión por picaduras, la corrosión por solapamiento o la corrosión bajo tensión. Son aleaciones relativamente baratas, fácilmente disponibles y de las que se tiene gran experiencia en todo lo referente a su manufactura y fabricación. Constituyen un grupo de materiales candidatos para cualquiera de las tres formaciones geológicas consideradas.

Los tres aceros que se han estudiado han sido el acero sin alear TSt E355 y los aceros débilmente aleados con Ni y V, TSt

E460 y 15MnNi6,3. La adición de pequeñas cantidades de Ni y V se realiza con el objeto de mejorar la escasa resistencia a la corrosión generalizada de los aceros al carbono. Esto, sin embargo, puede ir en detrimento de la resistencia a los fenómenos de corrosión localizada que los aceros al carbono no aleados poseen.

Sobre estos materiales se ha evaluado la resistencia a la CBT en medios salinos y graníticos, así como la velocidad de corrosión generalizada en los dos medios citados anteriormente.

Aceros inoxidables

En el caso de considerar una formación geológica granítica los aceros inoxidables son una de las opciones más ampliamente aceptadas. Son materiales muy resistentes a la corrosión generalizada gracias a la formación de una capa de óxido adherente que es la que confiere pasividad a estos metales. No son metales válidos para medios salinos ricos en cloruros, ya que éstos rompen la capa pasiva de estos aceros, pudiendo dar origen a fenómenos de corrosión localizada. El acero inoxidable AISI 316L constituye una de las opciones más aceptadas. El bajo contenido en carbono reduce el riesgo de sensibilización en el material (precipitación de carburos de cromo en junta de grano) minimizando el riesgo de fenómenos de corrosión intergranular. Se ha estudiado su comportamiento frente a la CBT y a la corrosión por solapamiento en medios graníticos.

Aleaciones de titanio

Son materiales muy resistentes a la corrosión generalizada en las diferentes salmueras características de las formaciones salinas. Presentan velocidades de corrosión muy bajas debido a la formación de una película de óxido de titanio muy protectora. Sin embargo el titanio es susceptible de sufrir procesos de corrosión localizada, siendo la corrosión por solapamiento y la fragilización por hidrógeno los dos más probables. De hecho, las aleaciones de titanio grados 7 y 12 surgieron para mejorar la resistencia a la corrosión por solapamiento del titanio grado 2 no aleado. Se ha estudiado el comportamiento de las tres aleaciones

de titanio citadas frente a los modos de corrosión que pueden afectar a los contenedores fabricados en este material: corrosión bajo tensión, corrosión bajo tensión asistida por hidrógeno y corrosión por solapamiento. El medio considerado en todos los casos ha sido salino.

Cobre y aleaciones

El cobre y sus aleaciones entran dentro de la categoría de materiales con una resistencia intermedia a la corrosión generalizada. Constituyen un grupo de materiales candidatos fundamentalmente para formaciones geológicas graníticas.

Los cobs electrolíticos Cu-ETP calidad UNS 36080 y CU-OF calidad UNS C10200, (CDA 102) y el cuproníquel Cu-30Ni, calidad UNS C71500 (CDA 715), son los materiales habitualmente considerados.

PROCEDIMIENTOS DE SOLDADURA

Con cada uno de los materiales anteriormente citados se han estudiado diversos métodos de soldadura.

Aceros al carbono:

- MAGW (Metal Active Gas Welding). Soldadura por arco pulsado con electrodo de wolframio (SA-EV).
- FCAW (Flux Cored Arc Welding). Soldadura por arco con hilo tubular (SA-HT). Proceso habitualmente conocido como soldadura con electrodo revestido.
- EBW (Electron Beam Welding). Soldadura por haz de electrones (SHE).

Acero inoxidable:

- GTAW (Gas Tungsten Arc Welding). Soldadura por arco pulsado con electrodo de wolframio (SA-EV).
- PAW (Plasma Arc Welding). Soldadura por arco de plasma (SAP).
- EBW (Electron Beam Welding). Soldadura por haz de electrones (SHE).

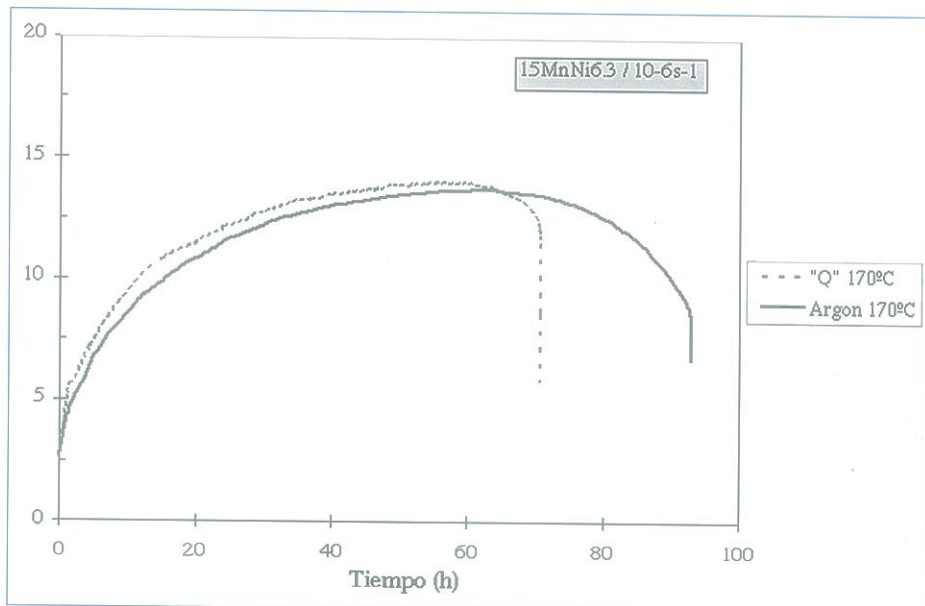
Aleaciones de titanio:

- PAW (Plasma Arc Welding). Soldadura por arco de plasma (SAP).
- EBW (Electron Beam Welding). Soldadura por haz de electrones (SHE).

MEDIOS GEOLÓGICOS

Los medios de ensayo contemplados en los estudios realizados hasta la fecha han sido los representativos de los tres tipos de yacimientos geológicos españoles considerados como candidatos para esta aplicación, que son el salino, el granítico y el arcilloso.

En cuanto al salino se han contemplado dos variantes, una rica en cloruro magnésico y otra rica en cloruro sódico, siendo esta última la más representativa de los yacimientos españoles.



F IV - Curvas de carga en función del tiempo de ensayo correspondientes a probetas de acero 15MnNi6.3 ensayadas por SSRT, en argón y salmuera "Q" a 170°C, a la velocidad de deformación de 10^{-4} s^{-1}

TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN

Ensayos de corrosión generalizada

La determinación de la velocidad de corrosión generalizada se realiza por inmersión de probetas, de los diferentes materiales y sus uniones soldadas, en los medios de ensayo durante tiempos variables, evaluándose los resultados mediante técnicas gravimétricas.

En la figura 1 se recoge un grupo de probetas, previamente pesadas e identificadas, montadas en un soporte de teflón.

Ensayos de Corrosión Bajo Tensión (CBT)

Los estudios llevados a cabo para evaluar la susceptibilidad de los materiales a la CBT se han basado en la técnica SSRT. La probeta, ubicada en una autoclave, se tensiona hasta rotura a una velocidad de deformación lenta y constante. La sensibilidad del material a la CBT se pondrá de manifiesto, principalmente, en la aparición de grietas secundarias.

Para la realización de los ensayos se mecanizan probetas cilíndricas de tracción de material base y probetas con uniones soldadas en la zona de ensayo.

Después de cada ensayo se calculan una serie de parámetros mecánicos como el límite elástico, carga máxima, alargamiento, estricción y tensión real de rotura, completándose el estudio con una análisis metalográfico y fractográfico de las probetas ensayadas mediante el uso de técnicas de microscopía óptica y electrónica (Ver Figuras 2 y 3).

Un ejemplo de las curvas de carga en función del tiempo de ensayo se muestra

en la figura 4, en la que se representa, simultáneamente para un mismo material, la curva obtenida en salmuera "Q", y la obtenida en argón, a la misma velocidad y temperatura de ensayo.

Ensayos de corrosión bajo tensión con polarización catódica

Con el objeto de determinar el efecto del hidrógeno en la resistencia a la CBT de algunos de los materiales candidatos

se realizan ensayos SSRT con polarización catódica. Durante el ensayo se genera hidrógeno electroquímicamente en la superficie de la probeta aplicando potenciales catódicos de hasta -1300mV (ECS).

Ensayos de corrosión por solapamiento

Para evaluar la sensibilidad de las aleaciones de titanio y acero inoxidable a la corrosión por solapamiento (aireación diferencial), se crean cavidades o zonas solapadas artificiales, mediante el acople de probetas de forma paralelepípedica a dispositivos de teflón de superficie no uniforme (ensayo ASTM G-78).

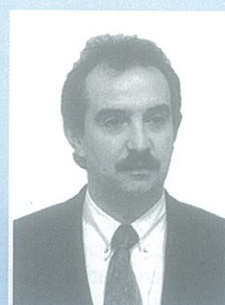
El análisis por microscopía óptica y electrónica de las probetas ensayadas permitirá determinar la naturaleza de los fenómenos de corrosión localizada que se puedan producir.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en los estudios realizados junto con los que están en fase de desarrollo están permitiendo seleccionar y predecir el comportamiento en servicio de los materiales y las técnicas de soldadura más adecuados para la fabricación de cápsulas de almacenamiento definitivo de residuos de alta actividad para cada tipo de formación candidata: granito, arcilla y sal.



Virginia MADINA ARRESE es Licenciada en Ciencias Químicas por la Facultad de Químicas de San Sebastián. En el año 1989 se incorpora a INASMET desarrollando su actividad en el campo de los materiales metálicos y su comportamiento frente a fenómenos de corrosión. Ha participado en los proyectos de selección de materiales para la fabricación de cápsulas de almacenamiento de residuos que se han llevado a cabo para ENRESA. En la actualidad realiza su Tesis Doctoral en el área del comportamiento de materiales metálicos frente a la corrosión bajo tensión.



Iñaki AZKARATE PEÑA es Doctor Ingeniero Químico por el Instituto Químico de Sarriá e Ingeniero Industrial por la Universidad Ramón Llull. En el año 1981 se incorpora a INASMET y desarrolla su actividad en el campo del comportamiento de los materiales metálicos en condiciones de servicio. Actualmente es responsable del Departamento de Caracterización. Ha participado en los proyectos de selección de materiales para la fabricación de cápsulas de almacenamiento de residuos que se han llevado a cabo para ENRESA.