

Ensayos dinámicos y estáticos para la identificación de procesos transitorios de corrosión en bentonita

Paula Nieto Chacón (1*), Ana María Fernández Díaz (1), Úrsula Alonso de los Ríos (1), Manuel Mingarro Sainz-Esquerro (1), Tiziana Missana (1)

(1) CIEMAT. Av. Complutense, 40, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: Paula.Nieto@ciemat.es

Palabras Clave: Corrosión, Bentonita, metales. **Key Words:** Corrosion, Bentonite, Metallic coupons.

INTRODUCCIÓN

La corrosión de los materiales metálicos empleados en los almacenamientos geológicos profundos (AGP) se ha estudiado a lo largo del tiempo con el fin de ver la viabilidad de las barreras de ingeniería diseñadas para la contención a largo plazo de los residuos radiactivos de alta actividad. En el marco de proyecto Eurad ConCorD WP (Fernández et al. 2024), se han llevado a cabo varios experimentos con temperatura para analizar los procesos de corrosión del contenedor de residuos en la interfase con la barrera de bentonita compactada a distintas densidades.

MATERIALES Y MÉTODOS

Con el fin de investigar la corrosión de los materiales metálicos y la interacción con la barrera de bentonita colindante durante el transitorio hidráulico, térmico y redox, se han realizado dos tipos de experimentos: ensayos dinámicos (Fig. 1A) y estáticos (Fig. 1B), variando las condiciones iniciales: grado de saturación de la bentonita compactada, temperatura (hasta 80°C), la salinidad de las aguas de infiltración y el tipo de ambiente: óxico/anóxico.



Fig 1. A) Ensayos de corrosión dinámicos y B) Ensayos de corrosión estáticos.

Los materiales empleados para realizar estos ensayos son tres tipos de bentonitas (Febex, SWy-3 y Czech) compactadas a una densidad seca de 1.40 y 1.65 g/cm³. En el centro de esta bentonita compactada se han colocado tres tipos de metales: acero al carbono de Nagra (Suiza), cobre de SKB (Suecia) y acero al carbono de SURAO (República Checa). El agua de infiltración empleada para saturar las bentonitas ha sido de dos tipos: agua granítica (GW) y agua de poro sintética salina de la bentonita Febex (PW). Posteriormente a la realización de los ensayos estáticos y dinámicos, se han analizado los metales, la bentonita compactada y los productos de corrosión mediante diferentes técnicas: DRX, FTIR TG-DSC, Raman y SEM; con el fin de determinar la tasa de corrosión de los metales por pérdida de masa, la identificación de los productos de corrosión, así como la alteración de la bentonita en la interfase canister/bentonita.

Los *ensayos dinámicos* consisten en ensayos de flujos convectivos de agua-vapor. Las muestras de bentonita compactada con el coupon en su interior se introdujeron en celdas de acero y éstas, dentro de desecadores con agua desionizada y cerrados al vacío, dando lugar a una humedad relativa de 95-100%. Los desecadores se mantuvieron a una temperatura de 80°C dentro de una estufa durante 346 días. Los *ensayos estáticos* fueron llevados a cabo dentro de un reactor a 80°C con el fin de reproducir las condiciones en los estados transitorios, desde la bentonita compactada en su estado original (saturación 60%) hasta condiciones saturadas (100%), permitiendo el estudio de

las interacciones entre el agua, el metal y la bentonita a alta temperatura. En este caso se introdujo dentro del reactor una celda con bentonita Febex compactada a 1.4 g/cm^3 y un metal de acero al carbono en su interior, en contacto con 200 mL de agua granítica durante 135 días. Al final del ensayo y antes de abrir el reactor, se tomaron las muestras de gas y agua. Posteriormente, la celda fue desmantelada y el bloque de bentonita compactada junto con el metal en su interior se introdujo en una cámara anóxica para la toma de muestras y su posterior análisis

RESULTADOS

Tras el desmantelamiento del ensayo dinámico (Fig. 2), todas las muestras estaban completamente saturadas. Los metales presentaban distintos grados de corrosión (29 a $413 \mu\text{m/año}$), siendo mayor en las bentonitas con menor densidad seca. El mayor grado de corrosión se observó con el metal de acero al carbono de Nagra en interacción con la bentonita Febex compactada a 1.4 g/cm^3 , posiblemente debido a la alta salinidad del agua PW. La corrosión en todas las muestras fue $<2 \text{ mm}$ de espesor en la parte central. En el caso del cobre, el grado de corrosión de $3\text{-}6 \mu\text{m/año}$, fue mucho menor que el observado para el acero al carbono. El principal producto de corrosión en acero al carbono fue la magnetita, junto con otros Fe-oxihidróxidos: hematite, goetita, lepidocrocita y akaganeita. En el caso del cobre, se observaron ambas fases de Cu(I) y Cu(II), cuprita (roja, Cu_2O) y tenorita (negra, CuO).



Fig 2. Bentonitas compactadas a 1.4 g/cm^3 con el metal de acero al carbono Nagra: A) Febex, B) Czech, C) SWy 3; D) Bentonita FEBEX compactada a 1.4 g/cm^3 con metal de cobre SKB.

Al final del ensayo estático, la bentonita mostraba un cambio de color (Fig. 3) en la parte central (zona donde se situó el metal), verdosa en el interior y gris hacia los extremos, indicando un frente redox de difusión del Fe^{2+} a través de la muestra. La tasa de corrosión del acero al carbono de Nagra fue de $53.2 \mu\text{m/año}$; generándose los gases H_2 y CH_4 (Tabla 1), y el producto de corrosión únicamente detectado fue la magnetita.



Fig 3. A y B) Detalle de la bentonita Febex compactada a 1.4 g/cm^3 tras el desmantelamiento del ensayo estático a 80 °C ; C) Imagen de SEM de los oxo-hidróxidos de Fe formados en la superficie del metal de acero al carbono de Nagra.

Tabla 1. Análisis de los gases obtenidos al final del ensayo estático con bentonita Febex compactada a 1.4 g/cm^3 de densidad seca.

O ₂	N ₂	He	Ar	CO ₂	H ₂	CH ₄ methane	C ₂ H ₆ ethane	C ₃ H ₈ propane	i-C ₄ H ₁₀ i-butane	n-C ₄ H ₁₀ n-butane	C ₂ H ₄ ethene	C ₃ H ₆ propene
vol%					vpm							
12.7	68.3	<0.05	0.8	9.3 (pCO ₂ =10 ⁻¹ bar)	8.3	71	3	1	<1	2	5	1

REFERENCIAS

Fernández A.M, Alonso U., Nieto P., Mingarro M, Missana T, Muñoz A, Finck N., Müller N., Schild D., Singh A. R, Šachlová S., Kašpar V., Dobrev D., Götz D., Kolomá K., Večerník P., Zuna M., Matulová M. (2024): Deliverable D15.12, Final version of the HORIZON 2020 project EURAD. EC Grant agreement no: 847593.