

Comportamento alla corrosione di armature in calcestruzzo con materie prime contaminate da cloruri - Parte I: prove di laboratorio

Corrosion behaviour of reinforcement in concrete with chloride-contaminated raw materials - Part I: laboratory tests

F. Lollini, M. Carsana, M. Gastaldi, E. Redaelli, F. Torabian Isfahani, L. Bertolini - Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"

All'interno del progetto SEACON, finanziato dal programma Infravation (Advanced systems, materials and techniques for next generation infrastructure), sono in corso prove sperimentali, in laboratorio e in campo, che hanno l'obiettivo di valutare l'utilizzo di materie prime contaminate da cloruri, in combinazione con armature resistenti a corrosione, per la costruzione di infrastrutture in calcestruzzo armato sostenibili e durevoli. Questa prima nota riporta i risultati preliminari delle prove svolte in laboratorio su provini in calcestruzzo armato, contenenti diversi tipi di armature in acciaio inossidabile e, per confronto, in acciaio al carbonio, realizzati con materie prime contaminate da cloruri e con diverse percentuali di cloruri aggiunti, esposti a Milano in ambiente esterno non riparato dalla pioggia dove non è prevista l'ulteriore penetrazione di cloruri. La successiva nota riporterà i risultati preliminari delle prove in campo.

Parole chiave: acqua di mare, armature inossidabili, durabilità, cloruri, calcestruzzo, sostenibilità

Within the SEACON project, financed by the Infravation program (Advanced systems, materials and techniques for next generation infrastructure), experimental tests, in laboratory and on-site, are being carried out, aimed at demonstrating the safe utilization of chloride contaminated raw materials for the production of a sustainable concrete when combined with non-corrosive reinforcement to construct durable and economical concrete infrastructures. This first paper reports the preliminary results of the laboratory experimental tests carried out on concrete specimens, reinforced with different types of stainless steel bars and, for comparison, with carbon steel bars, made with chloride contaminated raw materials and different percentages of mixed-in chlorides, exposed in an unsheltered environment, in Milan, where no further penetration of chlorides is expected. Next paper will describe the preliminary results of the *demo project*.

Keywords: seawater, stainless steel bars, durability, chlorides, concrete, sustainability

INTRODUZIONE

L'intenso uso nell'industria delle costruzioni di risorse naturali come l'acqua potabile o le rocce per gli aggregati ha portato all'esigenza di cercare soluzioni alternative per la sostenibilità ambientale come, per esempio, l'utilizzo di acqua di mare e, in generale, materie prime contaminate da cloruri per la produzione del calcestruzzo. Tuttavia, l'uso di materie prime contaminate da cloruri potrebbe influenzare diverse proprietà come, ad esempio, il tempo di presa, la lavorabilità, la cinetica di idratazione del cemento portland e come conseguenza, lo sviluppo a breve e a lungo termine della resistenza a compressione [1-3]. Nelle vigenti normative il loro utilizzo, e in particolar modo l'utilizzo di acqua di mare, è infatti vietato a causa del rischio di corrosione delle armature in acciaio al carbonio. È infatti ben noto che se sono presenti cloruri, sopra una certa soglia, il film di passività sulla superficie delle armature inglobate nel calcestruzzo può essere distrutto, rendendo le armature suscettibili alla corrosione.

All'interno del progetto SEACON, svolto in collaborazione tra University of Miami, Politecnico di Milano e vari partner industriali e finanziato dal programma Infravation (Advanced systems, materials and techniques for next generation infrastructure) si sta svolgendo uno studio sperimentale che ha l'obiettivo di valutare l'utilizzo di acqua di mare e altre materie prime contaminate da cloruri per il confezionamento di calcestruzzi sostenibili e durevoli, mediante l'impiego di armature resistenti a corrosione [4]. Sono in corso prove sperimentali in laboratorio volte a valutare il comportamento alla corrosione di diversi tipi di armature in acciaio inossidabile,

Corrosion

sia austenitici sia duplex, e, per confronto, in acciaio al carbonio, inglobate in calcestruzzi realizzati con materie prime contaminate da cloruri. Inoltre, il progetto prevede un *demo project* con l'obiettivo di valutare la possibilità di utilizzare acqua di mare in una struttura reale (in c.a.), in relazione sia all'esecuzione e alla messa in opera del calcestruzzo, sia al comportamento alla corrosione delle armature per lunghi periodi. Questa prima nota riporta i risultati preliminari delle prove di laboratorio svolte sui provini armati, contenenti diverse percentuali di cloruri, esposti a Milano in ambiente esterno non riparato dalla pioggia dove non è prevista l'ulteriore penetrazione di cloruri, al fine di simulare una struttura lontana dal mare. La successiva memoria, descriverà, invece, i risultati preliminari relativi al *demo project*, realizzato nei pressi dell'autostrada A1.

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Oltre alla miscela di riferimento (*Ref*), con ingredienti non contaminati da cloruri, sono state confezionate miscele con materie prime contaminate da cloruri: nelle miscele *Cem* e *Cem-FA* è stato utilizzato un cemento contaminato da cloruri, nelle miscele *Sea* e *RCA*, si sono utilizzati rispettivamente acqua di mare e aggregati riciclati da calcestruzzi con cloruri. Sono stati inoltre confezionati calcestruzzi con cloruri aggiunti al getto (*X%-Cl*), in forma di NaCl, con contenuti di 1, 3 e 5% in massa rispetto al legante. Calcestruzzi con rapporto acqua/cemento 0.52 sono stati ottenuti miscelando 335 kg/m³ di cemento (CEM II/A-L come riferimento o cemento contaminato), 175 l/m³ di acqua (deionizzata o acqua di mare), 30 kg/m³ di ceneri volanti da carbone (80 kg/m³ per la miscela *Cem-FA*) e 1824 kg/m³ di aggregati silicei (nella miscela *RCA* 365 kg/m³ della frazione grossolana di aggregato sono stati sostituiti con l'aggregato riciclato). I cloruri attesi sono circa 0.21%, 0.19%, 0.71% e 1.02% in massa rispetto al cemento rispettivamente per le miscele *Cem*, *Cem-FA*, *RCA* e *Sea*.

Sulla base di precedenti ricerche [5-6], oltre che su armature nervate di diametro 16 mm di acciaio al carbonio, le prove sono state svolte su analoghe barre di acciaio inossidabile di tipo 304L, 22-05, 23-04 e XM-28 (quest'ultimo avente diametro 20 mm). La Tab. 1 riporta le proprietà meccaniche e la composizione chimica delle barre. Le armature in acciaio inossidabile sono state sabbiare e decapate in produzione; le armature in acciaio al carbonio sono state sabbiare in laboratorio. Prima del confezionamento, le due estremità delle armature sono state rivestite con una malta cementizia modificata con stirene-butadiene e nastro autoagglomerante, lasciando scoperta una lunghezza di 80 mm. Per ogni miscela sono stati confezionati tre provini in calcestruzzo armato con dimensione di 250×120×50 mm³, contenenti una armatura (copriferrò = 15 mm) per ogni tipo di acciaio (Fig. 1). Dopo il confezionamento i provini sono stati stagionati a umido 7 giorni e, quindi, esposti a Milano in un ambiente esterno non riparato dalla pioggia per un periodo di 6-9 mesi (con inizio esposizione a marzo 2016, per le miscele *Ref* e *Sea*, e a giugno, per le miscele 3%-Cl e 5%-Cl).

Tab. 1 – Proprietà meccaniche (f_t = tensione di rottura; $f_{y,0.2\%}$ = tensione di snervamento; A_{gt} = allungamento totale al carico massimo) e principali elementi di lega delle barre in acciaio inossidabile - *Mechanical properties* (f_t = ultimate strength; $f_{y,0.2\%}$ = yield strength; A_{gt} = total elongation at maximum stress) and main alloy elements of the stainless steel bars.

NOME	PROPRIETÀ MECCANICHE			PRINCIPALI ELEMENTI DI LEGA (%)						Microstruttura
	f_t (MPa)	$f_{y,0.2\%}$ (MPa)	A_{gt} (%)	C	Cr	Ni	Mo	Mn	N	
304L	760	543	24	0.021	18.51	8.61	0.15	1.31	0.146	Austenitica
22-05	838	607	24	0.021	22.56	5.26	3.332	1.48	0.158	Duplex
23-04	750	524	18	0.019	23.37	4.27	0.30	1.23	0.095	Duplex
XM-28	923	672	-	0.11	17.41	2.23	0.18	12.02	0.3	Austenitica

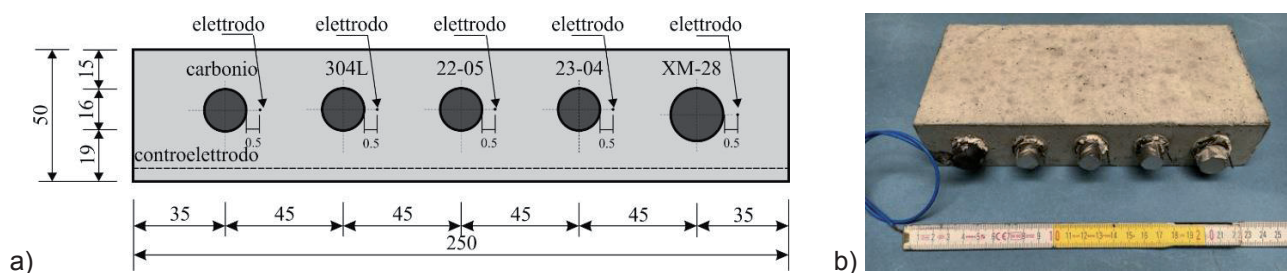


Fig. 1 – Geometria (a) e immagine (b) dei provini armati (dimensioni in mm) - *Geometry (a) and photo (b) of reinforced specimens (dimensions in mm)*.

Durante l'esposizione, il comportamento alla corrosione delle barre è stato monitorato attraverso misure di potenziale di corrosione (E_{corr}), rispetto ad un elettrodo al calomelano saturo (SCE), e di velocità di corrosione, valutata attraverso la misura della resistenza di polarizzazione lineare (R_p), assumendo $V_{corr} = B/(R_p)$, con B pari a 26 mV.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il monitoraggio del potenziale di corrosione (E_{corr}) e della velocità di corrosione (V_{corr}) delle barre d'armatura è iniziato subito dopo il confezionamento. La Fig. 2 mostra, come esempio, l'evoluzione nel tempo di E_{corr} e V_{corr} dell'acciaio al carbonio nei provini replicati per ogni tipo di calcestruzzo (*Ref*, *Cem*, *Sea*, *RCA* e *Cem-FA*). L'asse del tempo inizia dal giorno di esposizione della prima serie di provini (calcestruzzo *Ref*); le altre serie di provini sono state esposte successivamente, in accordo a quando sono state confezionate. Quindi, tempo uguale indica uguale giorno di misura, non stessa durata di esposizione; questo permette di considerare eventuali variazioni climatiche. Si può osservare in tutti i campioni un progressivo aumento di E_{corr} (Fig. 2a) e una diminuzione della V_{corr} (Fig. 2b) nei primi 28 giorni di esposizione, indicando l'avvenuta formazione del film di passività. Nei successivi mesi di esposizione, è stato osservato in tutti i campioni un ulteriore incremento di E_{corr} dovuto all'asciugatura del calcestruzzo a seguito dell'esposizione esterna; successivamente, si sono raggiunte condizioni stabili, con piccole fluttuazioni dovute alle variazioni climatiche.

Dal momento che tra i campioni replicati le differenze di E_{corr} e V_{corr} erano trascurabili, sono stati calcolati, per entrambi i parametri, i valori medi nel periodo di esposizione (sono state escluse le misure prese nei primi 28 giorni, a seguito delle significative variazioni osservate nel primo periodo di esposizione). La Fig. 3 riassume, per i diversi tipi di armatura, i valori medi del potenziale di corrosione e i valori medi relativi della velocità di corrosione, misurati, durante il periodo di esposizione, nelle diverse miscele indicate nel grafico per contenuto crescente di cloruri. Per ogni tipo di calcestruzzo, la velocità di corrosione relativa è stata calcolata come il rapporto tra la velocità misurata in quel calcestruzzo e la velocità misurata nel *Ref*. Si può osservare che E_{corr} dell'acciaio al carbonio nei calcestruzzi *Cem*, *Cem-FA* e *RCA* è confrontabile con quello misurato nel *Ref* e intorno a -50 mV vs SCE; mentre la velocità di corrosione relativa è intorno a 1, indicando che anche nel calcestruzzo *RCA*, contenente un quantitativo di cloruri significativamente maggiore rispetto al *Ref*, la corrosione non si è innescata. Potenziali leggermente più bassi e velocità relative leggermente superiori a 1 sono stati osservati sull'acciaio al carbonio, nelle miscele *Sea* e *1%-Cl*. Una diminuzione significativa di E_{corr} e un aumento significativo della V_{corr} relativa si osservano sulle barre inglobate nei calcestruzzi con *3%-Cl* e *5%-Cl*, indicando chiaramente condizioni di attività.

Non si osservano differenze significative di E_{corr} e V_{corr} per tutte le barre in acciaio inossidabile, con differenti composizione chimica, inglobate nei diversi calcestruzzi. Anche al maggiore contenuto di cloruri E_{corr} e V_{corr} sono confrontabili con quelli del calcestruzzo *Ref*.

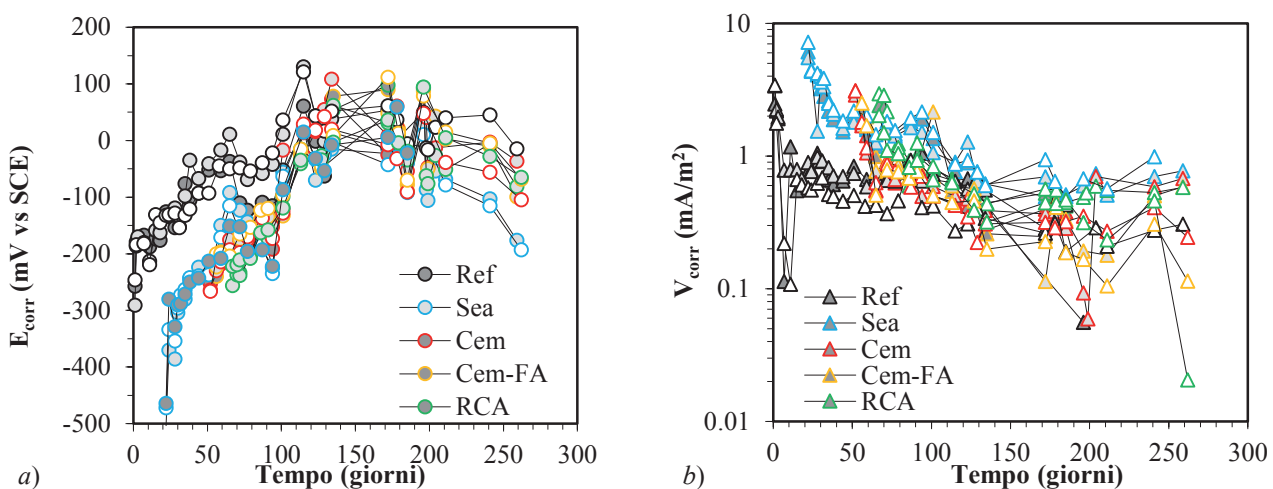


Fig. 2 – Andamento nel tempo del potenziale di corrosione (a) e della velocità di corrosione (b) delle barre di acciaio al carbonio inglobate in diversi calcestruzzi (il riempimento dei simboli indica i campioni replicati) - Evolution in time of the corrosion potential (a) and corrosion rate (b) of carbon steel bars embedded in the different concretes (the symbols filled indicates the replicate specimens).

Corrosion

Il potenziale di corrosione dell'acciaio inossidabile 304L nei diversi calcestruzzi è nell'intervallo -120/-20 mV vs SCE, quello degli acciai 22-05 and 23-04 nell'intervallo -100/0 mV vs SCE, mentre quello dell'acciaio XM-28 nell'intervallo -80/50 mV vs SCE.

Per quanto riguarda la velocità di corrosione, per tutti i tipi di acciaio inossidabile nei calcestruzzi contaminati da cloruri, sono stati misurati valori simili in confronto a quelli misurati nel calcestruzzo di riferimento. Questi risultati suggeriscono che durante il periodo di esposizione, anche se sono state raggiunte temperature elevate (nella stagione estiva, le temperature esterne occasionalmente hanno superato 35°C), anche l'acciaio inossidabile meno legato non ha evidenziato condizioni d'innescò della corrosione nei diversi calcestruzzi considerati nel progetto. Tuttavia, dal momento che la resistenza alla corrosione è influenzata dalle condizioni di esposizione ambientali e, in particolare dalla temperatura, così come dall'alcalinità del calcestruzzo, ulteriori condizioni di esposizione verranno considerate per confermare che le armature inossidabili studiate siano adatte per confezionare calcestruzzi durevoli con materie prime contaminate da cloruri.

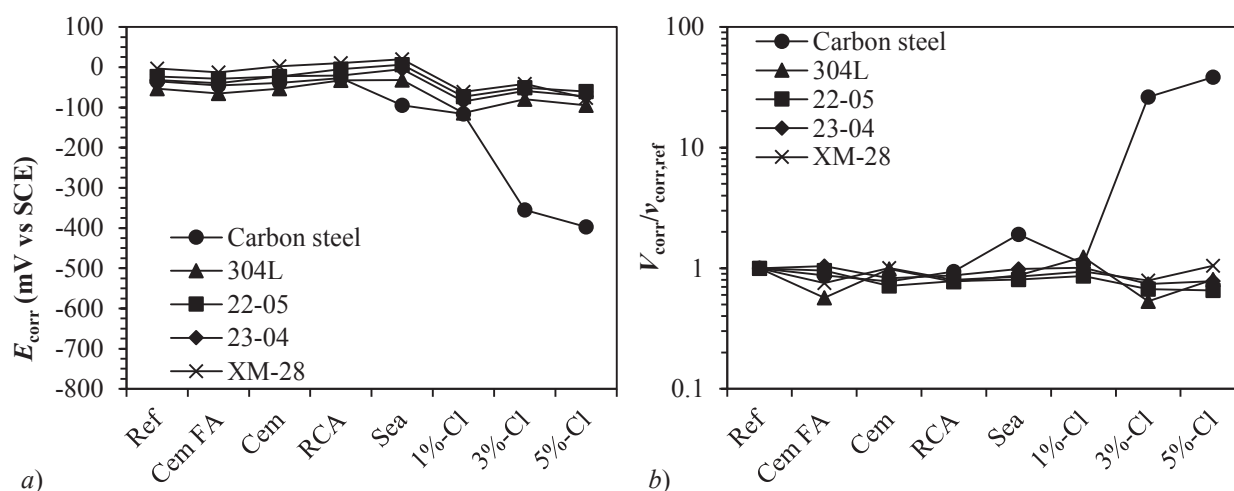


Fig. 3 – Valori medi del potenziale di corrosione (a) e della velocità di corrosione relativa (b) dei diversi tipi di armature inglobate in diversi calcestruzzi – Average values of the corrosion potential (a) and relative corrosion rate (b) of the different types of reinforcement bars embedded in the different concretes.

CONCLUSIONI

Le prove di corrosione eseguite su provini di calcestruzzo armato esposti in ambiente esterno, a Milano, non riparato dalla pioggia sino a 9 mesi hanno mostrato che, in assenza di ulteriore penetrazione di cloruri, come può accadere ad esempio per strutture lontane dal mare, la corrosione non si è innescata in nessuna delle armature in acciaio inossidabile considerate in questo studio, anche quando il 5% di cloruri (rispetto al legante) è stato aggiunto al getto. Questo quindi indica che sia possibile l'uso di materie prime contaminate da cloruri in combinazione con armature inossidabili. L'acciaio al carbonio è rimasto passivo nei calcestruzzi confezionati con cementi contaminati da cloruri e aggregati riciclati contaminati; nei calcestruzzi con acqua di mare e 1%-Cl, invece, ha mostrato condizioni che si discostano leggermente da quelle rilevate nel calcestruzzo senza cloruri. La corrosione si è innescata sulle armature al carbonio nei calcestruzzi con 3 e 5% di cloruri aggiunti.

RINGRAZIAMENTI

Il lavoro presentato è finanziato dal programma Infravation (Grant Agreement No. 31109806.005-SEACON). Le opinioni espresse sono quelle degli autori e non necessariamente quelle degli sponsor e dei collaboratori.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.M. Neville, Properties of Concrete, fifth ed. Ed. Longman & J. Wiley, Londra (2011).
- [2] S.F. Kaushik, S. Islam, Cement and Concrete Composites, 17, pp. 177-185 (1995).
- [3] T. U. Mohammed, H. Hamada, T. Yamaji, Cement and Concrete Research, 34, pp. 593-601 (2004).
- [4] S. Khatibmasjedi, F De Caso, A. Nanni, SEACON: Redefining Sustainable Concrete, Fourth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Las Vegas, USA, August 7-11, 2016.
- [5] M. Gastaldi, F. Lollini, L. Bertolini, Metallurgia Italiana, 106, pp. 17-20 (2014).
- [6] M. Gastaldi, L. Bertolini, Cement and Concrete Research, 56, pp. 52-60 (2014).