

Caratterizzazione di miscele binarie per l'inibizione della corrosione dell'acciaio al carbonio in soluzione alcalina

Characterisation of binary mixtures for corrosion inhibition of carbon steel in alkaline solution

A. Brenna, F. Bolzoni, G. Fumagalli, MP. Pedefferri, B.E. Sanabria, M. Ormellese - Politecnico di Milano

L'uso di inibitori di corrosione è uno dei metodi utilizzati per prevenire o ritardare l'innesco della corrosione delle armature nel calcestruzzo. In questa memoria si presentano i risultati di prove di polarizzazione potenziostatica condotte in soluzione alcalina simulante quella contenuta nei pori del calcestruzzo, in presenza di cloruri fino a 0,8 mol/L. Sono state provate miscele di sostanze organiche (ammine, carbossilati, amminoacidi) e di nitrito, selezionate in una fase precedente della ricerca, con una concentrazione totale della miscela pari a 0,1 mol/L e diversi rapporti di concentrazione tra i diversi componenti. La maggior parte delle miscele ha migliorato il comportamento a corrosione localizzata rispetto alle prove in assenza di inibitore, ma il loro effetto inibente è risultato inferiore a quello del solo nitrito. Il comportamento sinergico, evidente per alcune miscele in prove di polarizzazione potenziostatica, non è stato confermato nelle prove di polarizzazione potenziostatica.

Parole chiave: corrosione delle armature, inibitori, contenuto critico di cloruri, polarizzazione potenziostatica

Corrosion inhibitors are used to prevent or delay corrosion of steel reinforcements in concrete. This paper presents the results of potentiostatic polarization tests carried out in alkaline solution (simulating concrete pore solution), in the presence of chlorides up to 0,8 mol/L. Tests were carried out on binary mixtures made with organic substances (amines, aminoacids and carboxylates) and nitrite, selected in a previous research phase. Total concentration of inhibiting admixture was 0.1 mol/L, with different concentration ratios. Most of the mixtures exhibited an improvement in localized corrosion resistance, but their inhibiting performance was worse than the performance of nitrite alone. Synergistic behavior, evident for some mixtures in potentiodynamic polarization tests, was not confirmed in potentiostatic polarisation.

Keywords: rebars corrosion, corrosion inhibitors, critical chloride content, potentiostatic polarisation

INTRODUZIONE

La corrosione delle armature è la principale causa di degrado delle strutture in calcestruzzo armato. Benché l'acciaio al carbonio sia inizialmente passivo nel calcestruzzo appena confezionato, nel tempo la passività può venir meno, a causa della carbonatazione del calcestruzzo o della presenza a livello delle armature di una concentrazione di cloruri superiore a un valore minimo ("tenore critico") [1]. La prevenzione dalla corrosione si attua in fase di progettazione confezionando un calcestruzzo di adeguata qualità, con basso rapporto acqua/cemento, eseguendo una corretta stagionatura e posa in opera, e utilizzando uno spessore di copriferro opportuno. Per opere realizzate in ambienti molto aggressivi, o per strutture con vita di progetto superiore a 50 anni, è possibile ricorrere a metodi di protezione aggiuntiva: tra questi, gli inibitori di corrosione offrono una soluzione semplice ed a costi contenuti rispetto ad altre tecniche [1, 2]. Sul mercato sono disponibili sia prodotti inorganici (a base di nitrito di calcio o di monofluorofosfato di sodio) sia formulazioni organiche [2]. Gli inibitori a base di nitrito di calcio sono i più efficaci nel contrastare la corrosione: è noto il loro meccanismo inibente ed è indicato il dosaggio in funzione del tenore di cloruri attesi nel calcestruzzo, mentre il loro limite principale è relativo alla tossicità [2]; d'altra parte, sebbene siano noti in parte i principi attivi degli inibitori organici, la composizione non è definita con precisione e non è indicato dai produttori il dosaggio di inibitore necessario per impedire la corrosione in funzione del contenuto di cloruri. Negli ultimi 20 anni si è assistito ad un crescente

interesse per lo studio di nuovi inibitori non commerciali [3-9]. Presso i laboratori del Politecnico di Milano è stata realizzata un'intensa ricerca sperimentale al fine di individuare nuove sostanze organiche, o miscele di esse, che avessero una migliore efficacia inibente nei confronti della corrosione da cloruri [10-12]. In questa memoria si illustrano i risultati di prove di polarizzazione potenziostatica condotte su miscele binarie realizzate con 3 sostanze organiche e il nitrito. Le miscele sono state selezionate in una fase precedente della ricerca dove sono state effettuate prove di polarizzazione potenziodinamica [13], nella quale le migliori prestazioni in termini di resistenza alla corrosione localizzata per vaiolatura e in fessura erano state verificate per:

- le miscele con nitrito e un amminoacido (glutamminato, glutammato, aspartato, asparginato) e la miscela nitrito-benzoato, che mostravano un effetto sinergico per concentrazioni di nitrito inferiori al 50%;
- le miscele benzoato-glutamminato, aspartato-benzoato, glutammato-aspartato che hanno mostrato il migliore effetto sinergico per composizione 50%-50%

MATERIALI E METODI

Le prove sono state effettuate in soluzione satura di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con NaOH 0.01 mol/L (pH 12.6), simulante la soluzione contenuta nei pori del calcestruzzo. Le sostanze considerate per le miscele binarie sono elencate in Tabella 1. Le prove sono state eseguite mantenendo la concentrazione totale della miscela pari a 0,1 mol/L, in particolare sono state studiate le seguenti miscele:

- nitrito 0,03 mol/L - benzoato 0,07 mol/L
- nitrito 0,05 mol/L - benzoato 0,05 mol/L
- nitrito 0,05 mol/L - dimetiletanolammina (DMEA) 0,05 mol/L
- nitrito 0,03 mol/L - glutammato 0,07 mol/L
- benzoato 0,05 mol/L - glutammato 0,05 mol/L

I risultati sono stati confrontati sia con quelli ottenuti in assenza di inibitore sia con quelli ottenuti con le sostanze pure in dosaggio 0,1 mol/L. I provini sono stati ricavati da armature di diametro 8 mm per calcestruzzo armato in acciaio al carbonio tipo B450C (conformi alle Norme Tecniche sulle costruzioni). Le due estremità del provino sono state schermate con un rivestimento polimerico (guaina auto-agglomerante) allo scopo di isolare dalla soluzione le superfici trasversali e ottenere una superficie laterale esposta pari a 10 cm². Prima delle prove il provino è stato sabbiato allo scopo di rimuovere inquinanti presenti sulla superficie.

Le prove di polarizzazione potenziostatica sono state eseguite in una cella cilindrica di diametro 20 cm e volume 3 L. In ogni cella sono stati immersi 13 provini di acciaio al carbonio. Dopo la misura del potenziale di corrosione libera, i provini sono stati collegati tra di loro e sono stati polarizzati anodicamente a un potenziale di 0 V vs SCE ($E_{\text{SCE}} = +0,24$ V rispetto all'elettrodo standard d'idrogeno), usando un controlettrodo in titanio attivato posizionato sulla superficie inferiore della cella. Inizialmente la soluzione era priva di cloruri, successivamente i cloruri sono stati aggiunti ogni 80-90 ore, inizialmente due aggiunte di 0,05 mol/L fino a 0,1 mol/L, poi aggiunte di 0,1 mol/L fino a 0,8 mol/L. Durante la prova è stata misurata la corrente circolante su ogni provino con uno shunt in serie: l'innesco della corrosione è stato individuato in corrispondenza di un brusco aumento della corrente e confermato dall'osservazione visiva del campione. La concentrazione di cloruri presente all'innesco della corrosione è stata considerata come contenuto critico.

Tab. 1 – Composizione chimica delle sostanze provate – *Chemical composition of tested substances*

Dimetiletanolammina (DMEA)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{OH}-\text{CH}_2\text{CH}_2)$
Glutammina	$\text{COOH}-\text{NH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$
Benzoato	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$
Nitrito	NaNO_2

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati delle prove di polarizzazione potenziostatica indicano che tutte le miscele sono in grado di aumentare la concentrazione critica di cloruri rispetto alla soluzione senza inibitore, come evidente nelle Figure 1 e 2. Le prestazioni migliori si ottengono per le miscele nitrito - benzoato (30% - 70%), nitrito - glutammato (30% - 70%) e nitrito - DMEA (50% - 50%). L'effetto di inibizione della corrosione, nelle miscele contenenti nitrito, è comunque

inferiore all'effetto del solo nitrito in concentrazione 0,1 mol/L. La miscela benzoato - glutammina (50% - 50%), che pure aveva mostrato un effetto sinergico nelle prove di polarizzazione potenziodinamica [13], non ha mantenuto i buoni risultati nelle prove di polarizzazione potenziostatica, risultando peggiore di entrambi i costituenti (Fig. 2).

Dal grafico riassuntivo della figura 3, che consente di confrontare le prestazioni delle miscele e dei costituenti puri in termini di inibizione della corrosione, si può osservare che non è stato confermato l'effetto sinergico evidenziato nelle prove di polarizzazione potenziodinamica, trovato in precedenza per le miscele nitrito - benzoato e nitrito - glutammina [13]. Addirittura c'è un lieve effetto peggiorativo per la miscela 50% nitrito - 50% benzoato. Per la miscela nitrito - DMEA (50% - 50%) il comportamento è additivo e non sinergico, come evidente dal confronto dei punti sperimentali con la retta tratteggiata (media pesata dei risultati delle sostanze singole), in accordo ai risultati delle prove di polarizzazione potenziodinamica [13].

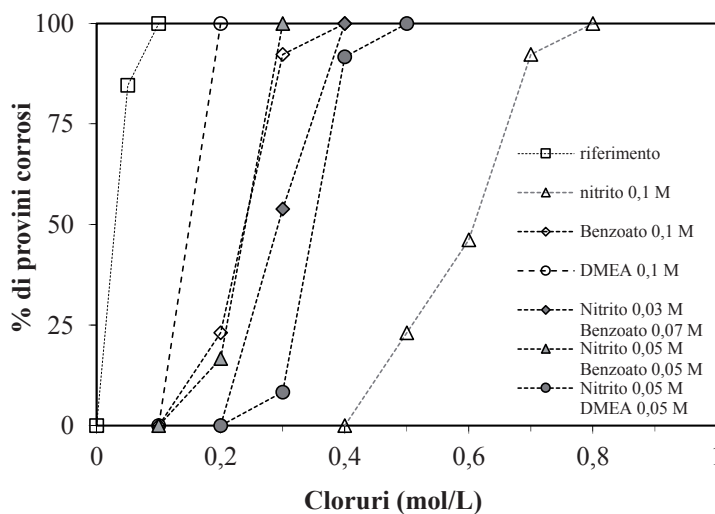


Fig. 1 – Risultati delle prove di polarizzazione potenziostatica: confronto tra nitrito, benzoato, DMEA e loro miscele – Results of the potentiostatic polarisation tests: comparison of nitrite, benzoate, DMEA and their mixtures

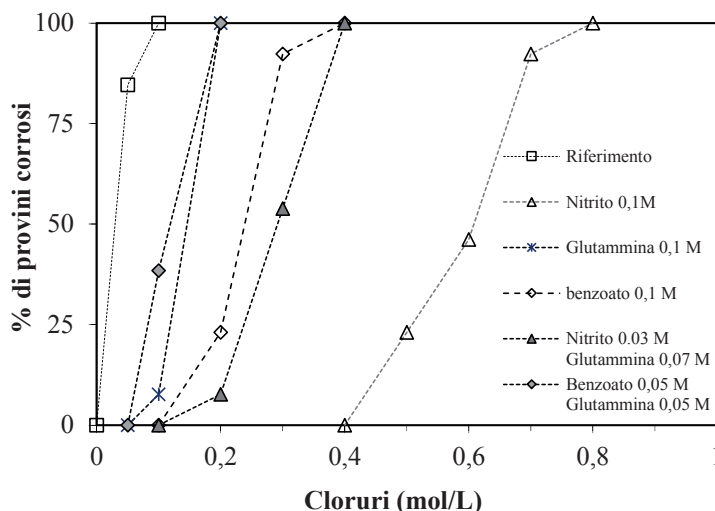


Fig. 2 – Risultati delle prove di polarizzazione potenziostatica: confronto tra nitrito, glutammina, benzoato e loro miscele – Results of the potentiostatic polarisation tests: comparison of nitrite, glutamine, benzoate and their mixtures

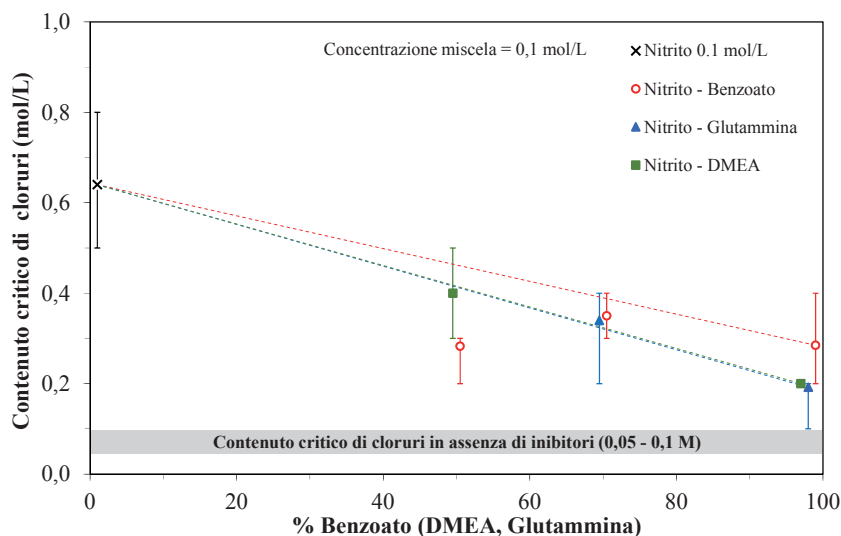


Fig. 3 – Contenuto critico di cloruri misurato nelle prove di polarizzazione potenziostatica per miscele nitrito - benzoato, nitrito - DMEA e nitrito - glutammato – *Critical chloride content measured in potentiostatic polarization tests for nitrite - benzoate, nitrite - DMEA and nitrite - glutamine mixtures*

CONCLUSIONI

Nelle prove di polarizzazione potenziostatica le miscele nitrito - benzoato (30% - 70%), nitrito - glutammato (30% - 70%) e miscela nitrito - DMEA (50% - 50%) aumentano in modo significativo il contenuto critico di cloruri rispetto alla soluzione che non contiene inibitore di corrosione. Il miglioramento è comunque inferiore a quanto è possibile ottenere in una soluzione con nitrito 0,1 mol/L. Non è stato evidenziato alcun effetto sinergico, contrariamente a quanto osservato in precedenza nelle prove di polarizzazione potenziodinamica.

Le miscele benzoato - glutammato mostrano addirittura un effetto peggiorativo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. BERTOLINI, B. ELSENER, E. REDAELLI, P. PEDEFERRI, R. POLDER, Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair, 2nd ed., Wiley, Weinheim, 2013.
- [2] B. ELSENER, Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete – State of the Art Report, EFC Publications n.35, Institute of Material, London, 2001.
- [3] C. MONTICELLI, A. FRIGNANI, G. TRABANELLI, Cement and Concrete Research, 30 (2000) 635.
- [4] E.V. STAROVOITOVA, I.A. GEDVILLO, A.S. ZHMAKINA, N.N. ANDREEV, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2010, 46, No. 7, pp. 793–796.
- [5] C. MONTICELLI, A. FRIGNANI, A. BALBO, F. ZUCCHI, Materials and Corrosion, 62 (2011) 178.
- [6] N.N. ANDREEV, D.S. BULGAKOV, I.A. GEDVILLO, A.S. ZHMAKINA, S.S. VESELY, International Journal of Corrosion and Scale Inhibitors, 3 (2014) 238.
- [7] M. CABRINI, S. LORENZI, T. PASTORE, Electrochimica Acta, 124 (2014) 156.
- [8] F.L. FEI, J. HU, J.X. WEI, Q.J. YU, Z.S. CHEN, Construction and Building Materials, 70 (2014) 45-53.
- [9] H.S. RYU, J.K. SINGH, H.M. YANG, H.S. LEE, M.A. ISMAIL, Construction and Building Materials, 114 (2016) 223-231.
- [10] F. BOLZONI, L. COPPOLA, S. GOIDANICH, L. LAZZARI, M. ORMELLESE, M. PEDEFERRI, Corr. Engin. Sci. and Tech., 2004, 39, 219-228.
- [11] M. ORMELLESE, F. BOLZONI, L. LAZZARI, A. BRENNI, M.P. PEDEFERRI, Mater. Corros. 62 (2011) 170-177.
- [12] M.V. DIAMANTI, E.A. PÉREZ ROSALES, G. RAFFAINI, F. GANAZZOLI, A. BRENNI, M. PEDEFERRI, M. ORMELLESE, Corr. Sci. 100 (2015) 231 - 241
- [13] A. BRENNI, S. BERETTA, F. BOLZONI, M.V. DIAMANTI, L. LAZZARI, M.P. PEDEFERRI, M. ORMELLESE, Studio di miscele binarie per la messa a punto di un inibitore di corrosione da cloruri per il calcestruzzo armato, XI Giornate Nazionali di Corrosione e protezione, Ferrara, 15-17 giugno 2015.