

Corrosione da carbonatazione nel calcestruzzo: valutazione del comportamento di un inibitore di corrosione a base nitrato

F. Bolzoni, MV. Diamanti, M. Ormellese, MP. Pedefferri, G. Cilluffo, W. Franke

La corrosione delle armature nel calcestruzzo è uno dei fenomeni che maggiormente influenza la durabilità delle costruzioni in c.a.. Gli inibitori di corrosione sono considerati tra le tecniche efficaci per rallentare l'innesco e/o la propagazione della corrosione. Negli anni, diverse sostanze sono state valutate come possibili inibitori, e tra queste l'inibitore commerciale più utilizzato è a base di nitrito di calcio. Di recente sono stati proposti come inibitori anche composti a base di nitrati, meno costosi dei nitriti, e già utilizzati nel calcestruzzo come acceleranti di presa. Alcuni studi dimostrano infatti che anche i nitrati hanno un potenziale come sostanze inibenti, con meccanismi simili a quelli dei nitriti. In questa memoria si valuta l'effetto inibente di una sostanza a base di nitrato come possibile inibitore di corrosione in strutture in calcestruzzo armato carbonatato. I risultati mostrano che il nitrato di calcio è in grado di rallentare la carbonatazione del calcestruzzo ma non ha effetto sulla velocità di corrosione dopo l'innesco.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE NEL CALCESTRUZZO, CARBONATAZIONE DEL CALCESTRUZZO, INIBITORI DI CORROSIONE, NITRATO, NITRITO.

INTRODUZIONE

La corrosione delle armature è una delle cause più importanti di degrado delle strutture in calcestruzzo armato [1-2]. 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 penetrazione di cloruri nel momento in cui si raggiunge una concentrazione critica di tali ioni sulla superficie dell'armatura [2]. La prevenzione della corrosione delle armature si effettua in primo luogo con una corretta scelta del mix design (rapporto acqua/cemento, A/C) e messa in opera (lavorabilità e stagionatura), come riportato anche nelle normative europee (EN 206, Eurocodice) e italiane (Norme Tecniche sulle costruzioni 2018). In ambienti aggressivi può essere utile fare riferimento a misure di protezione aggiuntiva, tra le quali le armature resistenti a corrosione, i rivestimenti del calcestruzzo, la prevenzione catodica e gli inibitori di corrosione. Questi ultimi sono stati proposti sia per aumentare il tempo di innesco della corrosione sia per ridurre la velocità dell'attacco una volta innescato [2-3]. Diverse sostanze, sia inorganiche che organiche, sono state pro-

**F. Bolzoni, MV. Diamanti, M. Ormellese,
MP. Pedefferri**

Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria
Chimica "G. Natta", Milano, Italy.

G. Cilluffo

YARA Italia SpA

W. Franke

Yara Industrial (Yara Intl. ASA)

poste per come inibitori nel calcestruzzo [2-5]. I prodotti commerciali più utilizzati sono a base di nitrito di calcio: il loro meccanismo di funzionamento si basa sul potere ossidante dello ione nitrito, che è quindi un inibitore anodico passivante, il cui ruolo è quello di incrementare la stabilità del film passivo. Il loro comportamento è stato caratterizzato ampiamente nella letteratura scientifica sia nel caso di corrosione da cloruri sia nel caso di corrosione da carbonatazione [6-8]. Più di recente è stato proposto come alternativa lo ione nitrato [9], in virtù della sua non tossicità e compatibilità con il calcestruzzo, tanto da essere comunemente utilizzato anche come accelerante di presa. Il meccanismo di funzionamento proposto è analogo a quello del nitrito, e dovrebbe svilupparsi già con aggiunte di nitrato di calcio del 3-4% in peso rispetto al cemento, simili a quelli necessari per il nitrito di calcio [9-12]. In un lavoro precedente [13] sono stati presentati i primi risultati di prove in soluzione simulante il calcestruzzo carbonatato e contenente cloruri. In questo lavoro il comportamento del nitrato di calcio (Na), aggiunto a calcestruzzo con rapporto A/C 0,6 e confezionato con tre tipi di cemento, è confrontato con quello del nitrito di calcio (Ni).

MATERIALI E METODI

Le prove sono state realizzate su provini in calcestruzzo contenenti l'inibitore a base nitrato e per confronto in calcestruzzo contenente nitrito di calcio o senza inibitore. Sono stati realizzati provini in calcestruzzo, armati e non armati, con rapporto A/C 0,6, utilizzando tre diversi cementi secondo EN 197: CEM I 52.5R (Portland), CEM II/B-S 52.5 e CEM II/B-M 42.5 (Portland con aggiunte rispettivamente di loppa d'altoforno e composito). Gli inibitori sono stati aggiunti all'impasto in quantità pari a 2% in massa rispetto al cemento (Ni) e 2% e 4% rispetto alla massa di cemento (Na). Sono stati pertanto confezionati 12 impasti diversi. Per la valutazione della penetrazione della carbonatazione e per le misure di corrosione, i provini in calcestruzzo sono stati confezionati in ambiente a elevata umidità relativa (>95%) per una settimana nel caso di calcestruzzi confezionati con cemento Portland (CEM I) e per due settimane nel caso di calcestruzzi confezionati con CEM II. Per la misura della resistenza a compressione la stagionatura è stata di 7 e 28 giorni. Sono stati confezionati provini prismatici non armati, di dimensioni 15x6x6 cm e provini cilindrici armati di diametro 6 cm e altezza 15 cm. In questi ultimi è presente un'armatura centrale

ad aderenza migliorata di acciaio tipo B450C conforme alla normativa europea, di diametro nominale 6 mm. L'estremità dell'armatura è stata isolata con guaina auto-agglomerante: la lunghezza della barra di acciaio esposta al calcestruzzo è di 10 cm. All'interno del calcestruzzo, in prossimità dell'armatura, è presente un elettrodo di riferimento in titanio attivato.

Una parte dei campioni è stata esposta in camera di carbonatazione accelerata (CO₂ 4% e umidità relativa 65%) mentre altri campioni sono stati esposti all'atmosfera esterna di Milano. La profondità di carbonatazione è stata misurata nei provini non armati mediante test alla fenolftaleina spruzzata sulla superficie del calcestruzzo dopo rottura. Il comportamento alla corrosione è stato misurato dopo carbonatazione accelerata in due ambienti atmosferici: riparato e non riparato dalla pioggia. Sono state effettuate misure di potenziale e di velocità di corrosione, mediante il metodo della resistenza di polarizzazione, con una scansione del potenziale di 0,166 mV/s tra E_{corr} -10 mV e E_{corr} +10 mV [2]. Per queste ultime l'elettrodo di riferimento utilizzato è quello interno in prossimità dell'armatura, mentre il contro elettrodo è una rete di titanio attivato a contatto con il calcestruzzo attraverso una spugna inumidita.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La resistenza a compressione del calcestruzzo dopo stagionatura di 28 giorni è risultata nell'ordine di 50 MPa, 40 MPa e 32 MPa rispettivamente per i calcestruzzi confezionati con i cementi CEM I 52.5R, CEM II/B-S 52.5, CEM II/B-M 42.5. La lavorabilità del calcestruzzo è risultata, per tutti i getti, di classe S4 in accordo alla normativa europea EN 206. La presenza di inibitori non ha influenzato negativamente le proprietà del calcestruzzo fresco e indurito. Le misure di carbonatazione accelerata hanno consentito in primo luogo di confrontare la penetrazione della carbonatazione per i diversi tipi di calcestruzzo confezionati con diversi cementi e, in secondo luogo, di verificare che nei provini contenenti l'armatura la carbonatazione avesse raggiunto lo spessore del copriferro. Lo spessore di carbonatazione misurato è stato interpolato con una legge del tipo parabolico [2]:

$$s = K t^{1/2} \quad 1)$$

dove s è lo spessore carbonatato (in mm), t è il tempo (in anni) e K è il coefficiente di velocità di carbonatazione (in $\text{mm}/\sqrt{\text{anno}}$). I risultati sono riportati in Fig. 1 e Fig. 2. Per i provini senza inibitore, l'andamento del coefficiente di carbonatazione in condizioni di carbonatazione accelerata è risultato in buon accordo con le misure di resistenza a compressione: questo è atteso perché entrambe le proprietà sono legate alla porosità del calcestruzzo. Si nota anche un'influenza positiva dell'inibitore a base nitrato, soprattutto nel dosaggio più elevato (4% in massa rispetto al cemento), soprattutto nel calcestruzzo confezionato con cemento CEM I (Portland) con una riduzione del co-

efficiente di carbonatazione del 30% rispetto al provino di riferimento.

In Fig. 3 e Fig. 4 sono riportati i coefficienti di carbonatazione naturale stimati dopo circa un anno di esposizione atmosferica. I valori sono sempre inferiori a $7 \text{ mm}/\sqrt{\text{anno}}$, indice di calcestruzzi poco porosi. Il coefficiente minore è stato misurato in presenza di CEM I; sia in presenza di nitrato che nitrato si osserva una significativa diminuzione, da circa $5 \text{ mm}/\sqrt{\text{anno}}$ a meno di $3/\sqrt{\text{anno}}$ per i provini riparati dalla pioggia. Nei provini esposti alla pioggia l'effetto più importante è stato osservato nei provini confezionati con cemento composito.

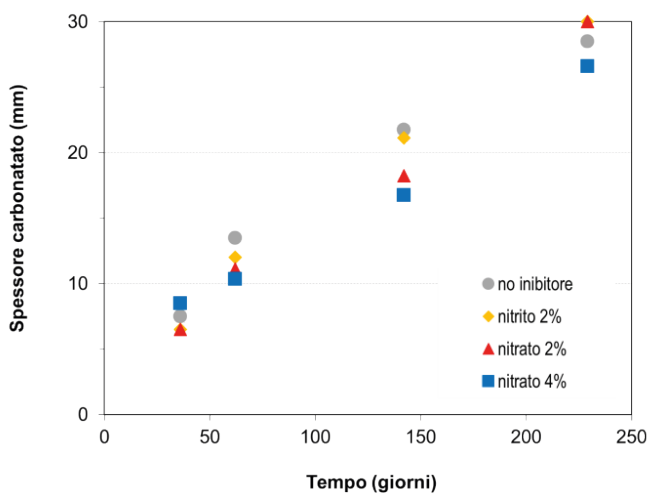


Fig. 1 - Carbonatazione accelerata in calcestruzzo confezionato con CEM I 52.5 - Accelerated carbonation in concrete cast with CEM I 52.5.

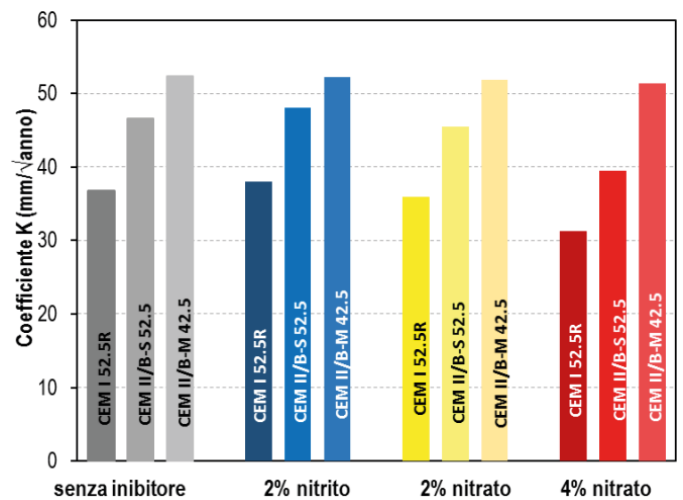


Fig. 2 - Coefficiente di carbonatazione accelerata - Accelerated carbonation coefficient.

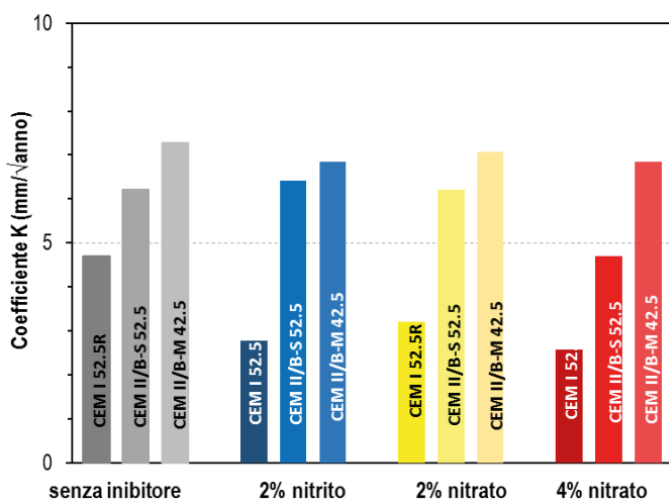


Fig. 3 - Coefficiente di carbonatazione per i provini riparati dalla pioggia - Carbonation coefficient for specimens sheltered from the rain.

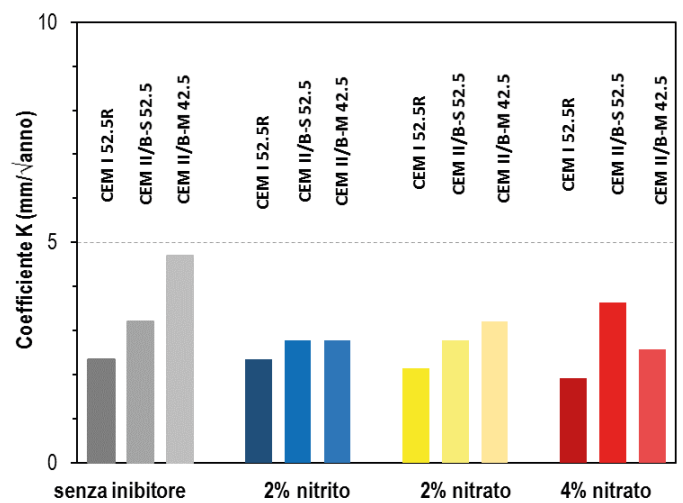


Fig. 4 - Coefficiente di carbonatazione per i provini esposti alla pioggia - Carbonation coefficient for specimens exposed to rain.

Dopo completa carbonatazione, i provini armati sono stati esposti all'atmosfera di Milano sempre in due condizioni: riparati o esposti alla pioggia. In Fig. 5 si mostra l'andamento del potenziale di libera corrosione delle armature presenti nel calcestruzzo confezionato con CEM I 52.5R. I valori sono compresi nell'intervallo -200/-500 mV CSE, minore pertanto di -200 mV CSE, soglia al di sotto della quale aumenta la probabilità di corrosione in accordo con ASTM G876. In generale, le armature dei provini riparati dalla pioggia (simboli vuoti) mostrano maggiore variabilità di potenziale, a causa della maggior resistività del calcestruzzo. Il monitoraggio della velocità di corrosione è riportato in Fig. 6. Le armature dei provini esposti alla pioggia mostrano valori ben superiori a 1 $\mu\text{m}/\text{anno}$,

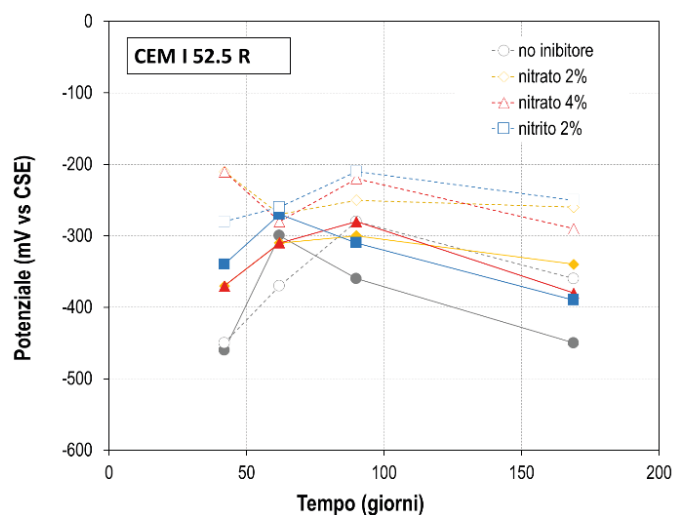


Fig.5 - Potenziale di corrosione delle armature in calcestruzzo carbonatato. Simboli pieni: esposto alla pioggia. Simboli vuoti: riparato - Corrosion potential rebars in carbonated concrete. Full symbols: exposed to rain. Empty symbols: repaired.

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti nei due anni circa di sperimentazione hanno permesso di trarre le seguenti conclusioni:

- il nitrato di calcio è in grado di ritardare l'ingresso dell'anidride carbonica: l'effetto è maggiore in presenza di una quantità più elevata (4%) e in calcestruzzo con cemento Portland; questo effetto aumenta il tempo di innesco della corrosione;
- dopo l'innesco della corrosione, il nitrato, in concen-

quindi oltre la soglia di accettabilità, così come indicato in letteratura [2]. Per i provini contenenti nitrato, la velocità di corrosione è superiore a 10 $\mu\text{m}/\text{anno}$. In presenza di inibitore a base nitrito è prossima a 10 $\mu\text{m}/\text{anno}$, quindi non trascurabile. Questo conferma i dati di letteratura: in calcestruzzo carbonatato è necessaria una concentrazione di nitrito almeno del 3% per inibire la corrosione [8]. Le velocità di corrosione minime, tra 1 e 10 $\mu\text{m}/\text{anno}$, sono state misurate nei provini senza inibitore. Le armature dei provini riparati dalla pioggia (Fig. 6 - simboli vuoti) hanno velocità di corrosione inferiori a 10 $\mu\text{m}/\text{anno}$; anche in questo caso, solo le armature dei provini senza inibitore hanno velocità di corrosione prossime a 1 $\mu\text{m}/\text{anno}$.

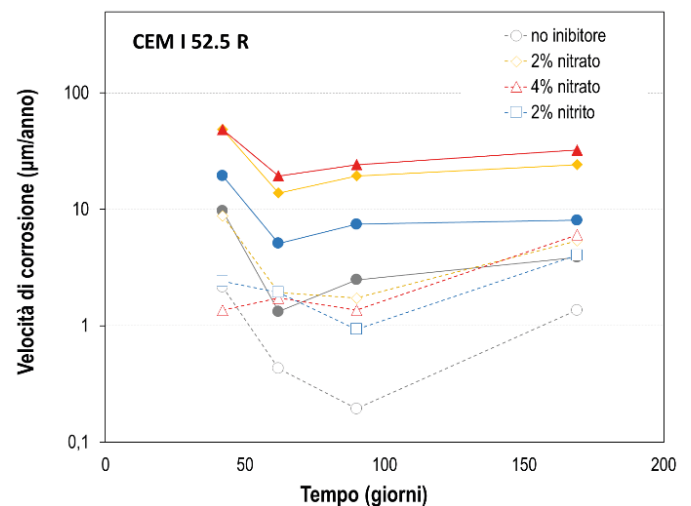


Fig.6 - Velocità di corrosione delle armature in calcestruzzo carbonatato. Simboli pieni: esposto alla pioggia. Simboli vuoti: riparato - Corrosion rate of rebars in carbonated concrete. Full symbols: exposed to rain. Empty symbols: repaired

trazione di 2% e 4% rispetto alla massa del cemento non è efficace nel ridurre la velocità di corrosione; comportamento simile è stato osservato anche in presenza di nitrito 2% (è noto che è necessario almeno una concentrazione di nitrito del 3% in calcestruzzo carbonatato).

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Pedferri, Corrosion science and engineering, Springer, 2018.
- [2] L. Bertolini, B. Elsener, E. Redaelli, P. Pedferri, R. Polder, Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair, 2nd ed., Wiley, Weinheim, 2013.
- [3] B. Elsener, Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete – State of the Art Report, EFC Publications n.35, Institute of Material, London, 2001.
- [4] M. Cabrini, F. Fontana, S. Lorenzi, T. Pastore, S. Pellegrini, Journal of Chemistry, 2015, N. 521507.
- [5] F. Bolzoni, A. Brenna, G. Fumagalli, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, M. Pedferri, Int. J. Corros. Scale Inhib., 2014, 3, no. 4, 254–278.
- [6] N.S. Berke, T.G. Weil, World-wide review of corrosion inhibitors in concrete; advances in concrete technology, in: Int. Conf. CANMET, Athens, Greece, 1992, 899-924.
- [7] C. Andrade, C. Alonso, J.A. Gonzalez, Cem. Concr. Aggregates 1986, 8, 110-116.
- [8] C. Alonso and C. Andrade, ACI Mater. J. 1990, vol. 87, no. 2, 130–137.
- [9] H. Justnes, E.C. Nygaard, The influence of technical calcium nitrate additions on the chloride binding capacity of cement and the rate of chloride induced corrosion of steel embedded in mortars. In: Proc. Int. Conf. on Corrosion protection of steel in concrete, Sheffield, UK, 1994, vol. 1, 491-502.
- [10] T.A. Østnor, H. Justnes, Adv. Appl. Cer.. 2011, 110, 131-136.
- [11] O.S.B. Al-Amoudi, M. Maslehuddin, A.N. Lashari, A.A. Almusallam, Cem. Concr. Comp. 2003, 25, 439-449.
- [12] W. Franke, D. Weger, J. Skarabis, C. Gehlen, Study on calcium nitrate impact on carbonation of concrete. 1st Int. Conf. on Grand Challenges in Construction Materials, Los Angeles, USA, 2016.
- [13] M.V. Diamanti, B. del Curto, M. Ormellese, F. Bolzoni, G. Cilluffo, La metallurgia italiana, n.7/8, 2017, 55-58.

Carbonation induced corrosion in concrete: evaluation of a nitrate based corrosion inhibitor

Rebars corrosion is one of the most important phenomena affecting durability of reinforced concrete structures. Corrosion inhibitors are considered as an effective preventative technique to slow down the onset and/or propagation of corrosion. Several substances have been evaluated as possible candidates, among these the most used commercial inhibitor is based on nitrites. Recently, nitrate based compounds have been proposed as corrosion inhibitors, as they present lower cost than nitrites and are already used in concrete as set accelerators. Some studies have shown that nitrates inhibiting mechanism is similar to that of nitrites. This work evaluate a nitrate based substance as possible corrosion inhibitor in carbonated reinforced concrete. The results show that the nitrate is able to delay concrete carbonation but has no effect on corrosion rate after the corrosion initiation.

KEYWORDS: CORROSION IN CONCRETE, CONCRETE CARBONATION, CORROSION INHIBITORS, NITRATE, NITRITE.