

Inibitori di corrosione per calcestruzzo armato: 15 anni di sperimentazione @PoliLaPP

F. Bolzoni, A. Brenna, G. Fumagalli, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, MP. Pedferri

La corrosione delle armature è la principale causa di degrado delle strutture in calcestruzzo armato. La sua prevenzione si attua in primo luogo in fase di progettazione mediante l'utilizzo di calcestruzzo di adeguata qualità e spessore di copriferro opportuno. In presenza di ambienti particolarmente aggressivi o per strutture che richiedano una vita di servizio particolarmente lunga, è possibile adottare metodi di prevenzione aggiuntiva tra i quali gli inibitori di corrosione offrono una soluzione semplice ed a costi contenuti. Gli inibitori di corrosione possono essere utilizzati sia come tecnica preventiva, qualora siano aggiunti durante l'impasto del calcestruzzo, sia come sistema di ripristino se applicati sul calcestruzzo indurito. In questa memoria sono presentati i risultati della sperimentazione relativa all'utilizzo di inibitori di corrosione per calcestruzzo che si è sviluppata negli ultimi 15 anni presso PoliLaPP, Laboratorio di corrosione dei materiali "P. Pedferri" del Politecnico di Milano.

Keywords: Acciaio - Corrosione - Elettrochimica - Calcestruzzo armato - Prove di corrosione - Prove elettrochimiche

INTRODUZIONE

La corrosione delle armature è la principale causa di cedimento prematuro delle strutture in calcestruzzo armato a livello mondiale, ed il suo studio è di crescente interesse a partire dalla fine degli anni '80 del secolo scorso. La passività delle armature promossa dall'alcalinità del calcestruzzo può venire meno essenzialmente per due motivi a) carbonatazione del calcestruzzo a seguito della reazione della CO₂ atmosferica con la pasta cementizia; b) presenza di cloruri alla superficie delle armature in una concentrazione superiore ad una soglia critica [1-2]. Il contenuto critico di cloruri è fortemente influenzato dal potenziale elettrochimico come ben descritto dai "Diagrammi Pedferri" per la protezione e la prevenzione catodica [3-5].

La prevenzione dalla corrosione si attua in primo luogo in fase di progettazione mediante l'utilizzo di calcestruzzo di adeguata qualità e spessore di copriferro opportuno.

Tra i metodi di prevenzione aggiuntiva che possono essere utilizzati in presenza di ambienti particolarmente aggressivi o per strutture che richiedano una vita di servizio particolarmente lunga, gli inibitori di corrosione offrono una soluzione semplice ed a costi contenuti rispetto ad altre tecniche. Possono infatti incrementare sia il periodo d'innescio (innalzando il contenuto critico di cloruri o riducendo la velocità di penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo) sia il tempo di propagazione [6].

**F. Bolzoni, A. Brenna, G. Fumagalli, S. Goidanich,
L. Lazzari, M. Ormellese, MP. Pedferri**

*Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria
Chimica, "Giulio Natta", Politecnico di Milano,
Via Mancinelli, 7 - Milano, Italia*

Gli inibitori di corrosione possono essere divisi in due gruppi a seconda della modalità applicativa e della finalità: inibitori in massa aggiunti al calcestruzzo fresco per le nuove strutture, inibitori migranti che possono penetrare nel calcestruzzo indurito proposti per il ripristino; sono disponibili prodotti sia inorganici (a base nitrito) sia organici [6-8].

Mentre per il nitrito sono noti gli effetti inibenti [1, 6], per gli inibitori organici commerciali, sebbene questi siano disponibili a partire dagli anni '80 del secolo scorso, non c'è accordo nella comunità scientifica nel definire l'efficacia di questi inibitori [6, 9-17]. Non sono note né la composizione chimica degli inibitori commerciali organici né la concentrazione delle sostanze inibenti. Inoltre, non sono fornite indicazioni circa il dosaggio di inibitore necessario per inibire la corrosione in funzione del contenuto di cloruri, e peraltro nessun dato di letteratura propone valori di tenori critici di cloruri in presenza di inibitori organici.

Negli ultimi vent'anni si è assistito ad un crescente interesse per lo studio di nuovi composti in grado di prevenire o arrestare la corrosione, e per la comprensione del meccanismo di inibizione. Sono stati studiati inibitori non commerciali, sia inorganici (ossido di zinco, molibdati, borati, stannati) che composti organici (benzoato e suoi derivati, ioni carbossilato, sali di ammonio quaternari, citrato e sostanze a base di ammine) [6, 18-22].

Le prestazioni degli inibitori di corrosione per le strutture in calcestruzzo armato sono state oggetto di studio e sperimentazione negli ultimi 15 anni presso PoliLaPP, Laboratorio di Corrosione dei materiali "P. Pedferri" del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", Politecnico di Milano.

In questa memoria particolare attenzione è data ai risultati della sperimentazione relativa a inibitori di corrosione com-

		Inibitori commerciali	Sostanze pure
Contenuto di cemento	kg/m ³	367	367
Rapporto acqua cemento (a/c)		0,6	0,6
Contenuto di aggregati	kg/m ³	1770	1770
Fluidificante	kg/m ³	2.2	2.2
Slump	mm	190	150-210
Stagionatura (95% UR)	190 giorni	28	28
Resistenza a compressione	MPa	40-43	36-40

Tab. 1 - Mix design e proprietà meccaniche

Tab. 1 - Mix design and mechanical properties

mercials in massa (a base di nitrito e di composti organici) e migranti [23-27] e sostanze organiche, principalmente ammine, carbossilati e aminoacidi [28-31]. I risultati presentati sono relativi alla corrosione da cloruri e, in misura minore, da carbonatazione.

MATERIALI E METODI

La ricerca sperimentale volta allo studio dell'efficacia degli inibitori di corrosione è stata condotta nell'arco degli ultimi 15 anni mediante prove preliminari in soluzione e prove in calcestruzzo armato opportunamente addizionate con le sostanze inibenti oggetto di studio.

Calcestruzzo e armature

I provini in calcestruzzo sono stati confezionati con cemento CEM II A/L 42,5R (CEN ENV 197/1) e aggregati calcarei (il mix design è riportato in Tabella 1). Il rapporto acqua/cemento (a/c) utilizzato è di 0,6. La lavorabilità del calcestruzzo fresco è stata misurata mediante l'abbassamento del cono di Abrams, o slump [32]. La resistenza a compressione dei provini è stata misurata su provini cubici dopo 28 giorni di stagionatura [32]. Gli inibitori sono stati aggiunti in dosaggi che consentissero di non ridurre significativamente né le proprietà meccaniche (resistenza a compressione) né la lavorabilità. Sono state realizzate due serie di provini: la prima serie contiene inibitori commerciali, la seconda le sostanze organiche pure. Per ogni condizione sono stati preparati provini di calcestruzzo armato per le misure elettrochimiche, mentre per la determinazione del contenuto di cloruri sono stati realizzati provini cubici non armati.

Le armature utilizzate sono ad aderenza migliorata, con carico di snervamento caratteristico pari a 450 MPa, e sono conformi alla normativa italiana ed europea (corrispondono all'attuale designazione B450C). E' stata espo-

sta al calcestruzzo o alla soluzione la superficie laterale dell'armatura, per riprodurre le condizioni di esposizione reale. Prima delle prove le armature sono state sabbiate e le estremità sono state rivestite con nastro autoagglomerante per isolare le superfici di taglio e le connessioni.

Inibitori di corrosione commerciali

Gli inibitori commerciali sono stati aggiunti all'impasto in accordo alle specifiche dei produttori. Sono stati presi in considerazione tre prodotti organici e uno a base di nitrito (disponibili in commercio nel 2000). I dosaggi sono riportati in Tabella 2. Per confronto, sono stati gettati anche provini senza inibitori [23, 24, 26]. La composizione chimica degli inibitori commerciali, come pure il dosaggio dei composti presenti, non è nota; si conosce solo la classe di sostanze presenti.

Sono state provate anche due tipologie di inibitori commerciali migranti (disponibili in commercio nel 2000) a base di ammine e alcanolammine [25, 27].

Sostanze organiche

OCIA-1 (amminoalcooli)	L/m ³	10
OCIA-2 (alcanolammine)	L/m ³	1.6
OCIA-3 (ammine-esteri)	L/m ³	5
NIT (30 % nitrito di calcio)	kg/m ³	10

Tab. 2 - Dosaggi degli inibitori commerciali

Tab. 2 - Commercial corrosion inhibitors dosages

Sono state prese in considerazione sostanze organiche pure. Dapprima è stato effettuato uno screening mediante prove in soluzione considerando 80 sostanze (principalmente ammine, aminoacidi e carbossilati) al fine di identificare le sostanze più promettenti [29]. Le 9 sostanze selezionate sono state testate in prove di maggiore durata in soluzione e in calcestruzzo. Il dosaggio delle sostanze in soluzione è stato pari a 1 mol/L, in calcestruzzo 1% rispetto al peso di cemento, con l'eccezione del tartrato di sodio che è stato aggiunto in misura dello 0.1%, a causa di un effetto sul tempo di presa [30].

Prove in soluzione

Le prove preliminari di polarizzazione potenziodinamica e potenziostatica sono state effettuate in soluzione satura di Ca(OH)₂ con NaOH 0.01 mol/L (pH 12.6), simulante la soluzione contenuta nei pori del calcestruzzo a contatto con le armature

Le prove di polarizzazione potenziodinamica, di uso comune nella valutazione del comportamento alla corrosione localizzata [33], sono state utilizzate come screening per selezionare le sostanze più promettenti (Tabella 3) nel prevenire la corrosione. Le sostanze scelte sono state provate in condizioni di corrosione libera e di polarizzazione potenziostatica a 0 V vs SCE. In entrambi i casi inizialmente l'acciaio al carbonio era immerso in soluzione alcalina senza cloruri; dopo un periodo di stabilizzazione, i cloruri

Ammine	Dimetiletanolamina (DMEA)	$(\text{CH}_3)_2(\text{OH}-\text{CH}_2\text{CH}_2)-\text{N}$
	Trietilentetrammina (TETA)	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$
Aminoacidi	Aspartato di sodio	$\text{COOH}-\text{NH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
	Asparagina	$\text{COOH}-\text{NH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$
	Glutammato di sodio	$\text{COOH}-\text{NH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
	Glutammina	$\text{COOH}-\text{NH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$
Carbossilati	Benzoato di sodio	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$
	Tartrato di sodio	$\text{HOOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COOH}$
	EDTA	$(\text{HOOC})_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{COOH})_2$

Tab. 3 - Sostanze organiche analizzate

Tab. 3 - Analysed organic substances

sono stati progressivamente aggiunti a intervalli fissati. In questo modo è stato possibile ottenere una valutazione migliore della concentrazione critica di cloruri.

Prove in calcestruzzo

In ogni provino di calcestruzzo (200 x 250 x 50 mm) sono state inserite 2 armature di acciaio al carbonio di diametro 10 mm (Figura 1). La parte terminale di ogni barra è stata rivestita in modo che la lunghezza esposta al calcestruzzo fosse pari a 210 mm. Il copriferro è 20 mm. Un filo di titanio attivato (Ti-MMO) è stato fissato in corrispondenza di ogni barra come elettrodo di riferimento locale, mentre tre fili di acciaio inossidabile AISI 304 (2 mm di diametro) annegati nel calcestruzzo sono stati utilizzati come controelettrodi per le misure di polarizzazione. Per ogni condizione sono stati confezionati due provini.

Per le prove di corrosione da cloruri sono stati realizzati 2 tipi di provini: con o senza cloruri. I provini del primo tipo sono stati esposti all'atmosfera di Milano, mentre i provini della seconda tipologia sono stati sottoposti a penetrazione

accelerata di cloruri, ossia a cicli di ponding costituiti da una settimana di bagnamento con soluzione 3,5% di NaCl e due settimane di asciugamento in atmosfera.

Nel caso di corrosione da carbonatazione i provini, dopo stagionatura, sono stati dapprima sottoposti a carbonatazione accelerata (con CO₂ pura) a temperatura ambiente e U.R. 65% e quindi esposti all'ambiente atmosferico.

La corrosione è stata monitorata mediante misure di potenziale rispetto ad un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE, +244 mV SHE) posto sulla superficie bagnata del calcestruzzo [34] e dalla valutazione della velocità di corrosione, calcolata a partire dalla misura della resistenza di polarizzazione [35-36]. La misura del potenziale può essere interpretata con riferimento ai criteri riportati nella normativa ASTM, oppure con un criterio relativo: si evidenzia una differenza di alcune centinaia di mV tra le armature passive e le armature in condizioni attive. Nel caso dei provini sottoposti a penetrazione accelerata dei cloruri (ponding) quando avviene l'innesco della corrosione si verifica un brusco abbassamento del potenziale (alcune centinaia di mV). Parallelamente, si assiste anche a un aumento di 2-3 ordini di grandezza della velocità di corrosione, che passa da valori tipici della passività (inferiori a 1 mA/m² che corrisponde a circa 1 µm/anno) a valori molto più elevati.

Il profilo di penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo è stato determinato analizzando carote estratte a tempi diversi (30 mm di diametro) da campioni di calcestruzzo. Il coefficiente di diffusione apparente è stato ottenuto mediante interpolazione del profilo di cloruri con la soluzione analitica della 2° legge di Fick [1].

RISULTATI E DISCUSSIONE

La discussione dei risultati sarà focalizzata sull'effetto degli inibitori di corrosione sulla vita di servizio della struttura in calcestruzzo armato, considerando il ritardo dell'innesco della corrosione e la riduzione della velocità di corrosione dopo l'innesco.

I risultati saranno presentati separatamente in riferimento alle tre tipologie di sostanze utilizzate: inibitori di corrosione da impasto commerciali, inibitori migranti e sostanze

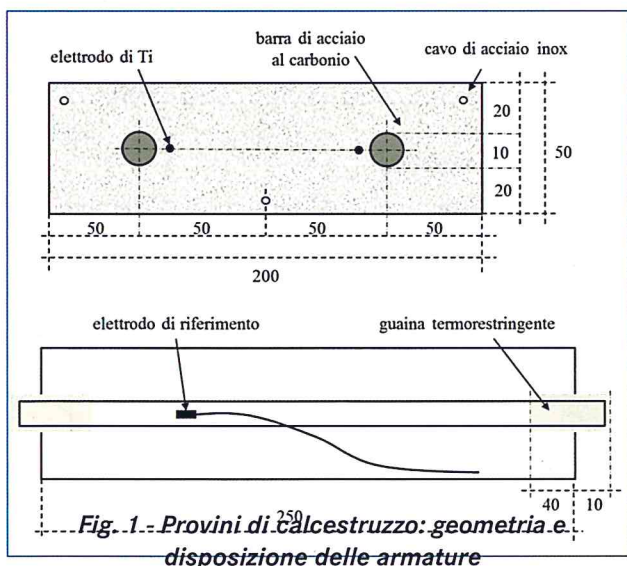


Fig. 1 - Concrete specimens: geometry and position of rebars

organiche. Per ogni tipologia, sarà discusso l'effetto sulla corrosione da cloruri e da carbonatazione.

INIBITORI DI CORROSIONE COMMERCIALI AGGIUNTI ALL'IMPASTO

Corrosione da cloruri

Il monitoraggio del potenziale (mostrato in Figura 2) e della velocità di corrosione nei provini di calcestruzzo sottoposto a ponding di cloruri, evidenziano come la presenza di inibitori in massa aumenti il tempo di innesco: in queste prove, l'innesco di corrosione è evidenziato da un'improvvisa diminuzione del potenziale di corrosione e un quasi contemporaneo aumento della velocità di corrosione. Il minimo tempo d'innesco si osserva per le armature del calcestruzzo senza inibitori mentre l'inibitore più efficace è OCIA-1 (liquidi a base di amminoalcoli): al termine della prova (dopo 86 cicli di ponding, corrispondenti a più di 5 anni) una barra è ancora in condizioni di passività (potenziale di corrosione compreso tra -100 e -200 mV SCE). L'inibitore OCIA-2 ha avuto un effetto modesto mentre l'inibitore OCIA-3 ha mostrato un comportamento intermedio.

L'effetto dell'inibitore a base di nitriti (NIT) è disperso: il tempo d'innesco varia da valori simili a quelli misurati in assenza di inibitori a valori leggermente inferiori a quelli

ottenuti in presenza di inibitore OCIA-3.

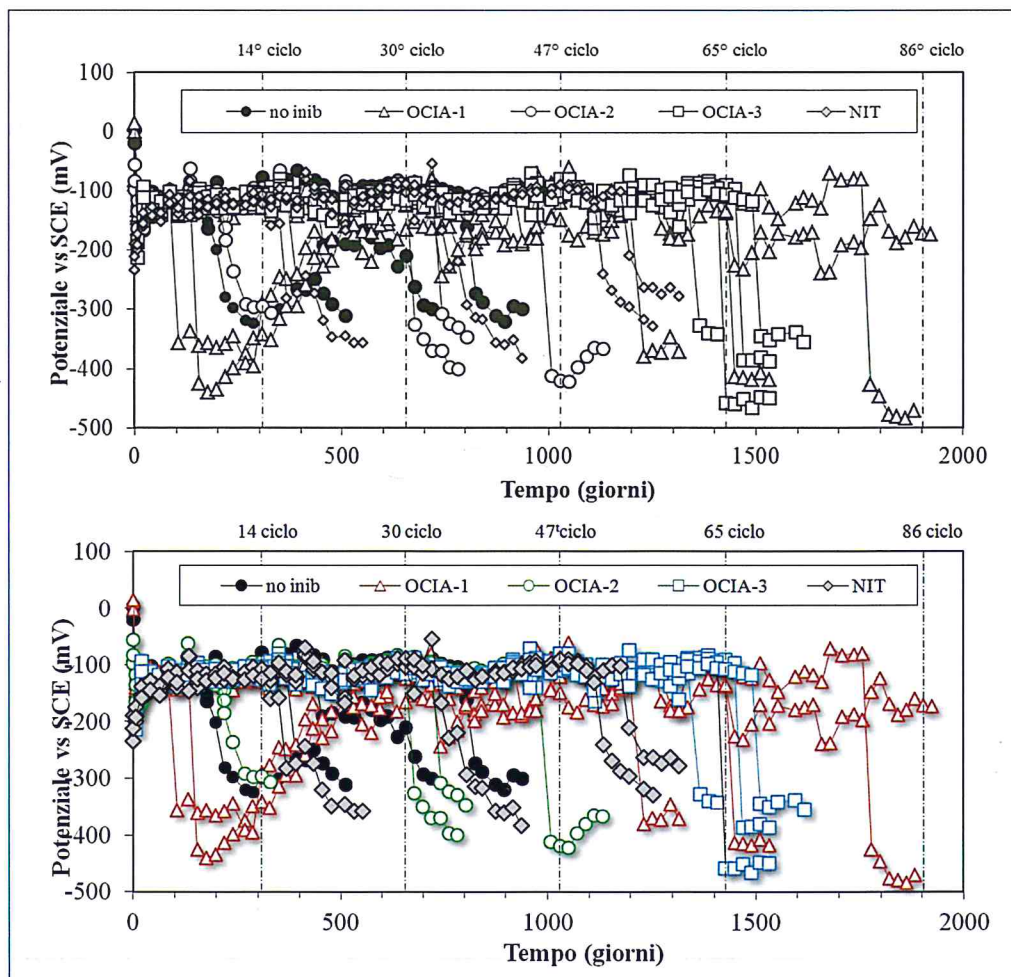
L'influenza degli inibitori sul tempo di innesco può essere correlata a un aumento della soglia critica di cloruri, nonché a una riduzione della velocità di penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo. La presenza di inibitori organici riduce il coefficiente di diffusione apparente dei cloruri da 2 a 4 volte rispetto ai valori ottenuti per il calcestruzzo di riferimento. La massima riduzione si verifica nei campioni contenenti gli inibitori OCIA-2 e OCIA-3. Effetti simili sono stati riportati in letteratura [6].

Il contenuto critico di cloruri è stato calcolato noto il tempo di innesco dai profili di potenziale e il coefficiente di diffusione apparente. In assenza di inibitori, il contenuto critico di cloruri è nell'intervallo 0,5-1,2% rispetto al peso del cemento: tali valori sono in accordo con la letteratura, almeno quelli minimi [1].

In presenza di inibitori organici OCIA-1 e OCIA-3 aumenta il contenuto critico di cloruri: sia i valori minimi che quelli massimi sono raddoppiati rispetto alla condizione di riferimento. L'effetto dell'inibitore OCIA-1 è anche confermato dai risultati ottenuti in una serie parallela di prove in cui i cloruri sono stati aggiunti direttamente nella miscela del calcestruzzo in concentrazione 1,2% rispetto al peso del cemento: tutte le armature in acciaio al carbonio erano in condizione passiva anche dopo 5 anni [24]. Nonostante non siano note con precisione le sostanze presenti negli inibitori commerciali, ma solo la

Fig. 2 - Potenziale di corrosione libera di armature nei campioni sottoposti a penetrazione dei cloruri [26]

Fig. 2 - Rebar free corrosion potential in concrete specimens subjected to chloride ponding [26]



classe (alcanolammine e ammino-esteri), nella nostra sperimentazione il tenore critico di cloruri degli inibitori commerciali in soluzione è risultato simile a quello dell'ammina DMEA (si veda il riferimento [26]).

L'inibitore a base di nitrito di calcio (NIT) deve essere analizzato separatamente; in letteratura sono disponibili numerosi dati che suggeriscono un rapporto molare $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ superiore a 0,5-0,6 affinché l'inibitore di corrosione sia efficace [6]. I risultati delle prove effettuate sono in accordo con la letteratura: l'affidabilità del rapporto molare critico è stata confermata anche da prove eseguite su provini di calcestruzzo contenenti cloruri nell'impasto: dopo cinque anni le armature sono ancora in condizione di passività in presenza di 0,8% e 1,2% di cloruri rispetto al peso di cemento, rapporto molare $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ rispettivamente 0,55 e 0,37; per il calcestruzzo con elevato contenuto di cloruri (1,5% e 2,5% rispetto al peso di cemento) e rapporto molare $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ inferiore le armature erano in condizioni di attività [23].

Velocità di corrosione. Solo l'inibitore a base di nitriti nel dosaggio più elevato (rispetto a quello minimo suggerito dal produttore) riduce la velocità di corrosione in provini contenenti cloruri: questi risultati sono riportati nel riferimento [23]. Una minore velocità di corrosione, è stata misurata anche per l'inibitore OCIA-1: tuttavia, la velocità media di penetrazione riferita alla zona corrosa è superiore a $10 \mu\text{m}/\text{anno}$, e quindi la corrosione non può essere considerata trascurabile.

Anche nei campioni sottoposti a penetrazione accelerata di cloruri si è osservata una riduzione della velocità di corrosione dopo l'innescò solo in presenza dell'inibitore a base di nitriti. Negli altri casi, le velocità di corrosione variano tra $4,5$ e $12 \mu\text{m}/\text{anno}$ [23].

Va sottolineato che per la corrosione da cloruri l'approccio condiviso a livello mondiale è quello di considerare la vita di servizio di una struttura in calcestruzzo pari al tempo di innescò, per cui l'effetto degli inibitori di corrosione sul tempo di propagazione (velocità di corrosione) è meno importante.

Corrosione da carbonatazione

Gli inibitori di corrosione organici non riducono la penetrazione della carbonatazione (solo in presenza di OCIA-1 il coefficiente di carbonatazione è leggermente inferiore) e non influenzano in modo significativo la velocità di corrosione dopo l'innescò (per OCIA-2 e OCIA-3 la velocità di corrosione è ridotta del 25%).

Il dosaggio di inibitore a base nitrito (1% in peso rispetto al cemento) è inferiore rispetto al valore minimo indicato dalla letteratura nel caso di corrosione da carbonatazione (2-3%) [37].

INIBITORI DI CORROSIONE MIGRANTI

Corrosione da cloruri

Gli inibitori di corrosione migranti (ICM), se applicati al calcestruzzo con armature passive, sono in grado di ritardare l'innescò della corrosione, come mostrato in

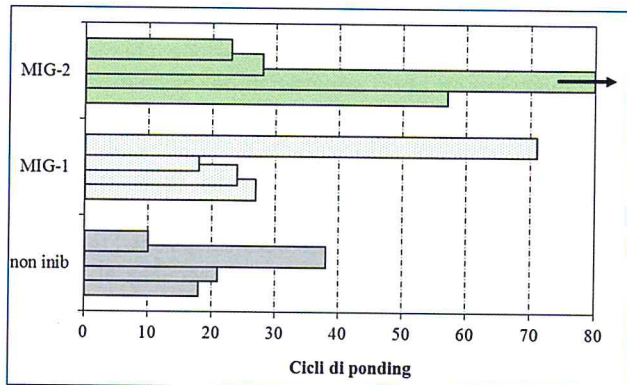


Fig. 3 - Tempo d'innescò della corrosione per le armature nei campioni sottoposti a cicli di ponding (gli inibitori migranti sono stati applicati prima dell'innescò della corrosione) [25].

Fig. 3 - Time to corrosion for rebars in specimens subjected to chloride ponding (migrating inhibitors applied before corrosion initiation) [25].

Fig. 3. I migliori risultati sono stati ottenuti nel caso dell'inibitore migrante MIG-2: la prima armatura si è corrosa al 23° ciclo, ma un'armatura è ancora nello stato passivo dopo 80 cicli di ponding. Gli inibitori migranti riducono la velocità di penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo. Il coefficiente di diffusione apparente dei cloruri si riduce notevolmente (fino all'80%) molto tempo dopo l'applicazione dell'ICM (80° ciclo di ponding), mentre per tempi più brevi (30° ciclo) l'effetto è ridotto [25].

La soglia critica di cloruri è molto simile in presenza o assenza di inibitori di corrosione: 0,21-0,27% rispetto al peso di calcestruzzo (circa il 1,4-1,9% rispetto al peso del cemento) e quindi l'effetto principale è la riduzione del coefficiente di diffusione.

Dopo l'innescò della corrosione, non è stata misurata nessuna riduzione significativa della velocità di corrosione dovuta all'applicazione di inibitore, né nel caso di cloruri in massa, né in caso di ponding di cloruri.

Corrosione da carbonatazione

Dopo carbonatazione la velocità media di corrosione aumenta da $1 \mu\text{m}/\text{anno}$ (condizione passiva) a valori dell'ordine di $7-12 \mu\text{m}/\text{anno}$ (condizione attiva). Dopo l'applicazione degli inibitori MIG-1 e MIG-2 è stata osservata una diminuzione della velocità di corrosione. Tuttavia, la velocità di corrosione residua non è trascurabile e i risultati non sono sempre riproducibili. Questi risultati sono in accordo con i pochi dati disponibili in letteratura sull'efficacia degli ICM nel calcestruzzo carbonatato [17].

Trasporto degli inibitori

Per evitare la corrosione dell'acciaio, gli inibitori migranti devono penetrare nel copriferro e raggiungere le armature in concentrazione sufficiente per adsorbirsi sulla loro superficie ed inibire i processi anodici e/o catodici.

Nelle nostre prove è stato dimostrato che la penetrazione degli inibitori è molto bassa; ciò può essere dovuto a due

motivi principali: la maggiore viscosità dell'inibitore e, soprattutto, la presenza di un'interazione chimico-fisica della miscela con i pori superficiali del calcestruzzo, che porta alla formazione di composti che riducono la porosità del calcestruzzo e la diffusività della sostanza migrante. Tuttavia, la riduzione della porosità del calcestruzzo può anche diminuire la penetrazione di specie aggressive con un incremento del tempo d'innescò della corrosione [1]. Questo può spiegare l'aumento del tempo d'innescò (Fig. 3).

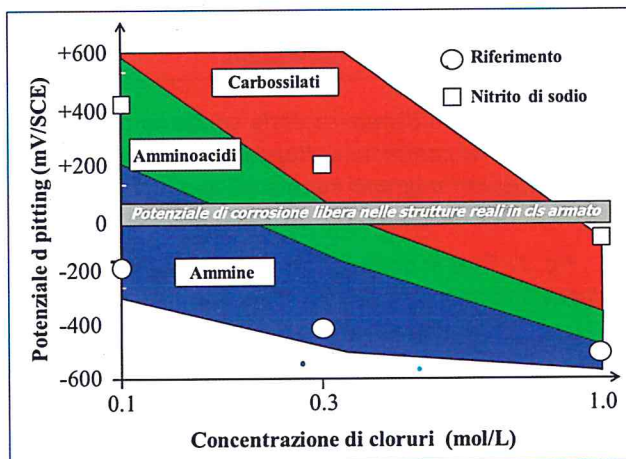


Fig. 4 - Intervallo di potenziale di pitting per ammine, aminoacidi e carbossilati in soluzione simulante quella contenuta nei pori del calcestruzzo [29]

Fig. 4 - Pitting potential range obtained for amines, amino acids and carboxylates in simulated concrete pore solution [29]

Sostanze organiche

Sono state testate più di 80 sostanze organiche in soluzione come possibili candidati inibitori di corrosione per calcestruzzo contenente cloruri: ammine, aminoacidi e carbossilati. L'efficacia inibente è nel seguito presentata e discussa in base ai diagrammi Pedeferris, E-Log [Cl⁻] [3-5], dove è riportato il potenziale di pitting, E_{pit} , in funzione della concentrazione di cloruri (Fig.4).

E_{pit} è stato misurato con prove di polarizzazione potenziodinamica in soluzione che simula quella contenuta nei pori del calcestruzzo alcalino: in presenza di un inibitore efficace, il potenziale di pitting deve essere maggiore di 50 mV SCE, che corrisponde al potenziale di corrosione libera delle armature nelle strutture in calcestruzzo esposto in atmosfera, e dovrebbe esserci un aumento rispetto al valore misurato nella soluzione di controllo (come obiettivo è stata indicata una differenza di circa 300 mV). I diversi composti hanno mostrato i seguenti comportamenti:

1. le ammine hanno uno scarso effetto di inibizione, con risultati molto dispersi che dipendono dalla loro volatilità;
2. gli aminoacidi mostrano qualche effetto di inibizione;
3. i carbossilati, soprattutto i poli-carbossilati, hanno un'ottima efficacia anti-corrosiva, e tra le sostanze testate sono i candidati inibitori più promettenti.

Nelle prove di polarizzazione potenziostatica a 0 V SCE nella soluzione di riferimento (senza potenziali inibitori), in tutti i campioni si ha innescò della corrosione non appena la concentrazione di cloruri raggiunge 0,1 mol/L. In presenza di ammine si notano comportamenti diversi: la DMEA migliora leggermente il contenuto critico di cloruri portandolo a 0,2 mol/L, mentre la TETA induce un ulteriore miglioramento fino a 0,2-0,5 mol/L (con un campione non corrosivo a concentrazioni superiori a 1 mol/L). Alcuni aminoacidi hanno un effetto positivo: l'aspartato di sodio e il glutammato di sodio aumentano il contenuto critico di cloruri fino a 0,4 mol/L. La presenza di composti carbossilati ritarda l'innescò della corrosione più delle altre sostanze organiche: la concentrazione critica di cloruri varia tra 0,2-0,4 mol/L (benzoato) fino a 0,4-1 mol/L (tartrato). Questi risultati sono in stretto accordo con i test di screening (potenziale di pitting).

Nei test effettuati in calcestruzzo senza inibitori il contenuto critico di cloruri è 1,3% in peso rispetto al cemento, superiore al tipico intervallo riportato per l'acciaio al carbonio nel calcestruzzo alcalino (0,4-1%) [1]; per questo motivo la soglia critica di cloruri determinata con composti organici deve essere confrontata con i soli risultati ottenuti in questi esperimenti.

Tra gli ammino-carbossilati, il maggior aumento è ottenuto con glutammina con una soglia critica di cloruri di circa 2,0%; il glutammato di sodio conferma il peggior comportamento. In presenza di composti carbossilati, solo il benzoato di sodio e l'EDTA mostrano un leggero miglioramento rispetto alle condizioni di riferimento, mentre il tartrato mostra solo un modesto miglioramento. I migliori risultati si ottengono con le ammine: nel caso di TETA, la soglia critica di cloruri è il doppio del valore di riferimento e con DMEA è del 50% superiore al valore della condizione di riferimento.

In calcestruzzo con cloruri aggiunti nell'impasto (0,8% e 1,2% rispetto al peso di cemento), dopo quattro anni di esposizione atmosferica le sostanze organiche testate hanno mostrato un buon comportamento in presenza di cloruri in concentrazione 0,8% (velocità di corrosione inferiore a 2 $\mu\text{m}/\text{anno}$), anche se questo contenuto di cloruri è nell'intervallo di valori critici senza inibitori; soltanto i composti organici TETA, glutammina e tartrato di sodio sono efficaci anche in calcestruzzo con cloruri in concentrazione 1,2% rispetto al peso di cemento.

Sebbene la maggior parte dei composti organici analizzati abbia mostrato un effetto di inibizione, è opportuno fare riferimento soprattutto ai risultati ottenuti in calcestruzzo e tra questi ai risultati ottenuti nelle prove di pitting che rappresentano la condizione più simile all'esposizione reale. Con questo criterio i migliori risultati sono stati ottenuti con l'ammina TETA, che raddoppia il tenore critico di cloruri nelle prove di pitting e mantiene bassa velocità di corrosione anche in presenza di 1,2% di cloruri nell'impasto. L'altra ammina (DMEA) è meno efficace della TETA sia in calcestruzzo sia in soluzione. Tra gli aminoacidi, sia nelle prove di pitting sia in presenza di cloruri nell'impasto, il risultato migliore è ottenuto con la glutammina. Per

i carbossilati, nelle prove di ponding il risultato migliore è stato ottenuto con il benzoato, mentre i buoni risultati ottenuti con il tartrato nelle prove in soluzione non sono stati confermati in calcestruzzo, probabilmente a causa del dosaggio inferiore a quello usato per le altre sostanze.

CONCLUSIONI

L'efficacia degli inibitori per la protezione dalla corrosione delle armature nel calcestruzzo è stata valutata considerando l'effetto sull'aumento del tempo di innesco della corrosione e sull'aumento del tempo di propagazione della corrosione (cioè sulla riduzione della velocità di corrosione dopo l'innesco). Nel caso della corrosione da cloruri (localizzata), il primo effetto è più importante.

Gli inibitori di corrosione organici commerciali (OCIA) aggiunti nell'impasto del calcestruzzo ritardano l'insorgenza della corrosione da cloruri. Questo risultato può essere correlato a due effetti: la riduzione della velocità di trasporto dei cloruri nel calcestruzzo (prevalente nella nostra sperimentazione) e l'aumento della concentrazione critica di cloruri, soprattutto in due casi (OCIA-1 e OCIA-3). L'efficacia degli inibitori OCIA è risultata modesta nella prevenzione della corrosione da carbonatazione.

Gli inibitori di corrosione migranti commerciali sono in grado di ritardare l'innesco di corrosione poiché rallentano la diffusione dei cloruri; tuttavia, se aggiunti dopo l'innesco della corrosione, questi prodotti non mostrano alcuna efficacia nel caso di corrosione da cloruri, efficacia limitata e non riproducibile nel calcestruzzo carbonatato.

I risultati ottenuti con inibitore a base di nitriti confermano i dati della letteratura: nel caso della corrosione da cloruri è necessario che il rapporto molare $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ sia superiore a 0,5-0,6; nel caso di corrosione da carbonatazione la dose utilizzata e suggerita dal produttore (equivalente a circa l'1% in peso rispetto al cemento) non è efficace perché inferiore alla dose minima suggerita in letteratura (2-3%).

Per quanto riguarda le sostanze organiche pure, nei test in soluzione i composti contenenti gruppi carbossilici hanno mostrato i migliori risultati, con un effetto inibente simile al nitrito di sodio; nelle prove in calcestruzzo, un'ammina (la tri-etilen-tetra-mmina) e un'amminoacido (la glutammina) hanno mostrato buone prestazioni aumentando la soglia critica di cloruri rispetto alla condizione di riferimento.

RINGRAZIAMENTI

Questo articolo è dedicato alla memoria del prof. Giordano TrabANELLI, con il quale abbiamo avuto il piacere di collaborare nelle prime fasi di questa ricerca, e del prof. Pietro PedefERRI, nostro maestro e amico.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1] L. Bertolini, B. Elsener, P. PedefERRI, R. Polder, Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair, Wiley, Weinheim, 2004.
- 2] C. Alonso, M. Castellote, A. Andrade, Electrochimica Acta, 2002, 47, 3469
- 3] P. PedefERRI, L'Edilizia, 1993, 10, 69
- 4] L. Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore, P. PedefERRI, in "Corrosion and Corrosion protection of steel in concrete", Ed. N. Swamy, Sheffield Academic Press, 1994, p. 1376.
- 5] P. PedefERRI, Construction and building materials, 1996, 10, 5, 391.
- 6] B. Elsener, Corrosion inhibitors for steel in concrete - State of the art report, EFC Publications, Number 35, 2001.
- 7] C.L. Page, In: Proceedings of the ninth European symposium on corrosion inhibitors, 2000, University of Ferrara (Italy), p.261.
- 8] T.A. Soylev, M.G. Richardson, Construction and Building Materials 2008, 22, 609
- 9] R. Fratesi, G. Moriconi, S. Simoncini, Giornate nazionali sulla corrosione e protezione, AIM, 1994, Milan, p.39
- 10] E. Pazini, S. Leao, G. Estefani, proc. NACE Conference: Latin-American Congress, Cancun, Mexico, 1998, p. 134.
- 11] C.K. Nmai, S.A. Farrington, G.S. Bobrowsky, Concrete International, 1992, 14, 45.
- 12] U. Mäder, Concrete, 1999, 9, 215.
- 13] D. Bjugovic, B. Miksic, Material Performance, 1999, 9, 52.
- 14] L. Mechmeche, L. Dhouibi, M. Ben Ouedzou, E. Triki, F. Zucchi, Cement and Concrete Composites, 2007, 29, 365.
- 15] R.J. Kessler, R.G. Powers, M.A. Paredes, A.A. Sagués, Y.P. Virmani, proc. Of Corrosion/NACE'07, Houston TX, 2007, paper 293.
- 16] C. Andrade, C. Alonso, M. Acha, B. Malric, Cement and Concrete Research, 1996, 26, 405.
- 17] W. Morris, M. Vazquez: Cement and Concrete Research, 2002, 32, 259.
- 18] A. Phanasgaonkar, M. Forsyth B. Cherry, proc. of 13th ICC, Melbourne, 1996, Paper 178.
- 19] C. Monticelli, A. Frignani, G. TrabANELLI, Cement and Concrete Research, 2000, 30, 635.
- 20] C. Monticelli, A. Frignani, A. Balbo, F. Zucchi, Materials and Corrosion, 2011, 62, 178-186
- 21] M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, Electrochimica Acta 2014, 124, 156
- 22] M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, Metallurgia Italiana, 2013, 105 (7-8), 21-31
- 23] M. Ormellese, M. Berra, F. Bolzoni, T. Pastore, Cement and Concrete Research, 2006, 36, 536.
- 24] F. Bolzoni, L. Coppola, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, MP. PedefERRI, Corrosion Engineering, Science and Technology, 2004, 39 (3), 219.
- 25] F. Bolzoni, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese,

- Corrosion Engineering, Science and Technology, 2006, 41 (3), 212.
- 26] M. Ormellese, F. Bolzoni, L. Lazzari, P. Pedferri, Materials and Corrosion, 2008, 59 (2), 98.
- 27] M. Ormellese, F. Bolzoni, S. Goidanich, MP. Pedferri, A. Brenna, Corrosion Engineering Science and Technology, 2011, 46 (4), 334.
- 28] G. Rondelli, L. Lazzari, M. Ormellese, R. Novoa, E. Perez, in Passivation of metals and semiconductors, and properties of thin oxide layers, P. Marcus, V. Maurice (ed), 1st ed. Elsevier BV Amsterdam 2006, 709.
- 29] M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli, A. Brenna, Corrosion Science, 2009, 51, 2959.
- 30] M. Ormellese, F. Bolzoni, L. Lazzari, A. Brenna and M. Pedferri, Materials and Corrosion, 2011, 62 (2), 170.
- 31] M. Ormellese, E.A. Pérez, G. Raffaini, F. Ganazzoli, L. Lazzari, Journal of Materials Science and Engineering, 2010, 4, 10 Serial No. 35, 66.
- 32] UNI EN 206, Calcestruzzo - Specificazione, prestazione, produzione e conformità, 2014.
- 33] ASTM G61, Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys, 2014.
- 34] ASTM C876, Standard test method for half-cell potential of reinforcing steel in concrete, 1991.
- 35] M. Stern, A.L. Geary, Journal of Electrochemical Society, 1957, 104, 56.
- 36] C. Andrade, J.A. Gonzalez, Werkst. Corr, 1978, 29, 516.
- 37] C. Alonso, C. Andrade, ACI Materials J., 1995, 3-4, 130.

Corrosion inhibitors for reinforced concrete: 15 years of experiments @PoliLaPP

Keywords: Steel - Corrosion - Electrochemistry - Reinforced concrete - Corrosion tests - Electrochemical tests

Corrosion of carbon steel reinforcement is the most important cause of premature failure on reinforced concrete structures. Prevention of corrosion is primarily achieved in the design phase by using high quality concrete and adequate cover. Additional prevention methods are adopted when severe environmental conditions occur or on structures requiring very long service life. Among these methods, corrosion inhibitors seem to offer a simple and cost effective prevention technique. They may be used both as a preventative techniques, if added to fresh concrete, and as a repair system, if applied on hardened concrete.

The performance of corrosion inhibitors for reinforced concrete structures has been studied at PoliLaPP, Laboratory of Corrosion of materials "P. Pedferri" of the Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering "G. Natta", Politecnico di Milano, in the last 15 years.

Organic commercial admixed corrosion inhibitors delayed the occurrence of chloride induced corrosion. This result is related to two effects: reduction of the rate of chloride transport into concrete (most relevant in our experiments) and increase of the critical chloride threshold.

Commercial migrating corrosion inhibitors (MCI) are able to delay time-to-corrosion of passive rebars in concrete subjected to chlorides ponding; this effect is mainly related to the reduction of chlorides diffusion coefficient. MCI can reduce the corrosion rate after corrosion initiation only in carbonated concrete, nevertheless efficiency is low and residual corrosion rate is not negligible.

The results obtained with nitrite-based inhibitor confirm literature data.

Among the tested organic substances, compounds containing carboxylic group showed the best results solution tests: pitting potential, time-to-corrosion and critical chloride content are similar to those obtained with nitrite. In concrete tests, only one amine and one amino acid showed good performance increasing the critical chlorides threshold with respect to the reference condition.

The paper is dedicated to the memory of prof. Giordano Trabanelli, with which we cooperate at the beginning of this research, and prof. Pietro Pedferri, our "maestro" and friend.