

# Corrosione delle opere in calcestruzzo

## Utilizzo di nitrati come inibitori di corrosione per le armature nel calcestruzzo

### On the use of nitrates as corrosion inhibitors for concrete rebars

M.V. Diamanti, B. del Curto, M. Ormellese, F. Bolzoni - Politecnico di Milano  
G. Cilluffo - Yara Italia SpA

Gli inibitori di corrosione sono da lungo tempo considerati una tecnica preventiva efficace per rallentare l'innesco e/o la propagazione dei fenomeni di corrosione nel calcestruzzo armato. Negli anni, diverse sostanze sono state valutate come possibili inibitori, e tra queste grande rilevanza è stata attribuita allo ione nitrito. Nello studiare come queste sostanze possano rallentare i processi legati alla corrosione – diffusione di cloruri, tenore critico di cloruri, penetrazione di CO<sub>2</sub>, e propagazione della corrosione – è importante valutare anche le interazioni inibitore-calcestruzzo.

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 una sostanza a base nitrato è valutata come possibile inibitore di corrosione in calcestruzzo, e paragonata ad un inibitore a base nitrito.

**Parole chiave:** Calcestruzzo; Inibitore di corrosione; Nitrato; Nitrito

Corrosion inhibitors have been long considered as an effective preventative technique to slow down the onset and/or propagation of corrosion phenomena in reinforced concrete. Several substances have been evaluated as possible candidates, and great interest has been dedicated to nitrite ion. When investigating how these substances slow down corrosion related processes – chlorides diffusion, critical chloride threshold, CO<sub>2</sub> penetration and corrosion propagation – interactions between inhibitor and concrete are also vital.

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 proposes the evaluation of a nitrate based substance as possible corrosion inhibitor in concrete, and compares its performance with a nitrite based inhibitor.

**Keywords:** Concrete; Corrosion inhibitor; Nitrate; Nitrite

#### INTRODUZIONE

La corrosione delle armature è una delle maggiori cause 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, o alternativamente della penetrazione di cloruri nel momento in cui viene raggiunta una concentrazione critica di tali ioni sulla superficie dell'armatura [1]. Esistono numerose tecniche di prevenzione per estendere la vita utile delle strutture in calcestruzzo, ad es. una corretta scelta del mix design, l'uso di armature resistenti a corrosione, i rivestimenti esterni. Tra queste, l'aggiunta di inibitori di corrosione è resa interessante dal basso costo e dalla facilità di utilizzo di tali sostanze, che hanno la funzione di allungare il tempo di innesco, aumentando il tenore critico di cloruri, e/o di ridurre la velocità di corrosione [2-5]. Ad oggi, gli inibitori più efficaci sono basati sullo ione nitrito: i primi studi risalgono agli anni '50-'60, mentre i primi prodotti commerciali agli anni '70 [6,7]. Il meccanismo di funzionamento si basa sul potere ossidante dello ione nitrito, che è quindi un inibitore passivante, il cui ruolo è incrementare la stabilità del film passivo [6,7]. Tuttavia, queste sostanze possono presentare inconvenienti quali tossicità e, in particolare nel caso del nitrito di sodio, perdita di prestazioni meccaniche del calcestruzzo e rischio di reazione alcali-aggregati: i composti attualmente in uso sono infatti a base di nitrito di calcio.

# Corrosion of Steel in Concrete

Più di recente è stato proposto come alternativa lo ione nitrato [8], in virtù della sua non tossicità e compatibilità con il calcestruzzo, tanto da essere comunemente utilizzato 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, pertanto con quantitativi simili a quelli necessari per il nitrito di calcio [9-11].

In questo lavoro si riporta un'analisi dell'efficacia inibente di una sostanza a base di nitrato di calcio (Na), aggiunta a miscele di calcestruzzo o soluzioni acquose simulanti il calcestruzzo, e confrontata con una sostanza a base nitrito di calcio (Ni).

## MATERIALI E METODI

L'attività sperimentale è stata suddivisa in due filoni: prove in soluzione e prove in calcestruzzo.

Nel primo caso sono state eseguite prove elettrochimiche di polarizzazione potenziodinamica ciclica in soluzione alcalina simulante l'estratto acquoso presenti nei pori del calcestruzzo per studiare il comportamento di armature in acciaio al carbonio in presenza o assenza di cloruri e di inibitori di corrosione a base di nitrito o nitrato (di seguito indicati con Ni e Na rispettivamente). Le prove sono state realizzate in soluzione simulante l'acqua presente nei pori del calcestruzzo ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  satura + 0,01 mol/L NaOH, pH 12,6), aggiungendo gli inibitori di corrosione nei dosaggi indicati in Tab. 1. I campioni di acciaio al carbonio (lunghezza 50 mm, diametro 8 mm) sono stati ottenuti da armature ad adherenza migliorata. Alcune prove sono state effettuate in soluzione a pH 9, rappresentativa del calcestruzzo carbonatato, contenente 0,015 mol/l  $\text{NaHCO}_3$  e 0,005 mol/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Gli inibitori sono stati aggiunti in concentrazione 0,1 e 0,3 mol/l. Tutte le prove sono state effettuate in doppio, e hanno mostrato andamento sovrapponibile, pertanto si riporta una sola curva e un solo valore di potenziale di pitting per materiale e soluzione.

In parallelo sono stati realizzati provini in calcestruzzo, armati e non armati, con rapporto a/c 0,6, utilizzando tre diversi cementi – CEM I 52.5R, CEM II/B-S 52.5, CEM II/B-M 42.5 secondo EN 197 – e aggiungendo gli stessi inibitori Ni e Na in dosaggio 2% e 4% rispetto al peso di cemento. Alcuni campioni sono stati carbonatati in camera di carbonatazione al 4% di  $\text{CO}_2$ , mentre altri campioni sono stati esposti all'atmosfera esterna in ambiente riparato e non riparato dalla pioggia: le analisi di velocità di carbonatazione e velocità di corrosione delle armature, una volta completata la carbonatazione del copriferro, sono tuttora in corso, pertanto in questa memoria non sono riportati i dati sperimentali.

Tab. 1 – Aggiunte di inibitori e cloruri a soluzione rappresentante la soluzione dei pori del calcestruzzo –  
*Addition of inhibitors and chlorides to the solution representing the pore solution of concrete*

Composizione (mol/L)	A	A-Cl3	A-Na1	A-Ni1	A-Na3	A-Na1-Cl3	A-Ni1-Cl3	A-Na3-Cl3
Nitrato	-	-	0,1	-	0,3	0,1	-	0,3
Nitrito	-	-	-	0,1	-	-	0,1	-
NaCl	-	0,1÷0,3	-	-	-	0,1÷0,3	0,1÷0,3	0,1÷0,3

## RISULTATI E DISCUSSIONE

In Fig. 1 si riportano le curve potenziodinamiche ottenute in soluzione alcalina senza cloruri, in presenza o in assenza di inibitori (a), e in soluzione a pH 9 (b), mentre in Fig. 2 si mostrano le prove svolte in soluzione alcalina in presenza di cloruri. In quest'ultimo caso, solo in presenza di inibitore Na, i cloruri sono stati aggiunti direttamente alla soluzione prima dell'immersione dell'acciaio, o dopo una settimana di pre-immersione del campione nella soluzione alcalina non contaminata (curve indicate come 7g).

In assenza di cloruri, tutte le soluzioni portano alla passivazione dell'acciaio al carbonio, da imputare all'alcalinità della soluzione stessa; lo ione nitrito causa anche una nobilitazione del potenziale di corrosione libera e una diminuzione della densità di corrente nell'intervallo di passività, confermando il suo meccanismo di inibizione anodico passivante. Tale effetto non è stato osservato in presenza dello ione nitrato. In soluzione simulante il calcestruzzo carbonatato (pH 9) l'inibitore Ni è il solo a modificare il comportamento elettrochimico dell'acciaio, provocando la comparsa di un tratto di passività; tale effetto non è stato riscontrato in presenza di inibitore Na.

Con l'aggiunta di cloruri in soluzione, la curva potenziodinamica mostra chiaramente l'instaurarsi della corrosione localizzata per pitting in tutte le condizioni testate, ad esclusione della combinazione Ni 0,1 mol/l – cloruri 0,1 mol/l (dati non mostrati), che dimostra la buona efficacia inibente di tale inibitore, non osservata invece in presenza di Na. In soluzione con tenore di cloruri 0,3 mol/l, in presenza di Ni si osserva un aumento del potenziale di pitting di circa 300 mV; anche in questo caso l'inibitore Na non mostra alcun effetto

# Corrosione delle opere in calcestruzzo

significativo (Fig. 2a).

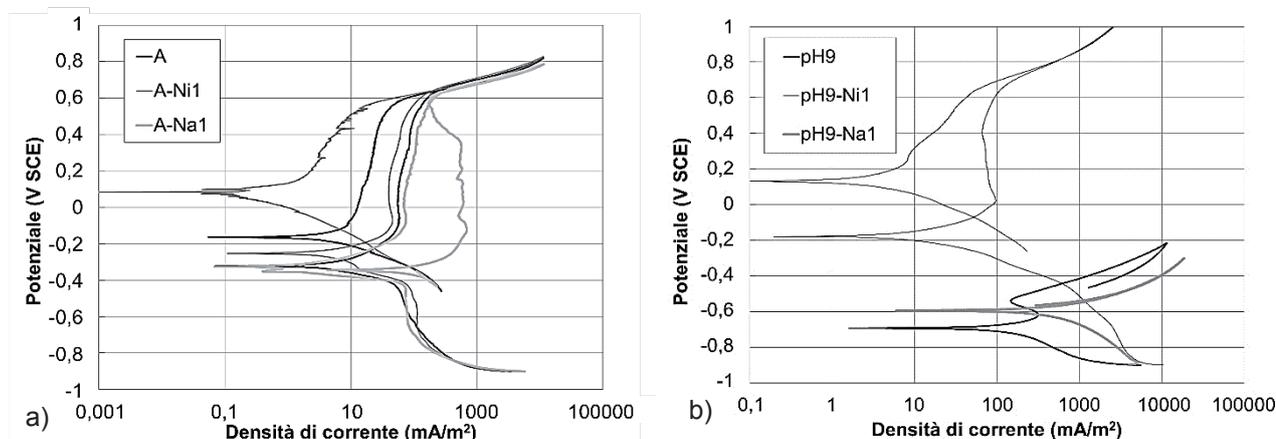


Fig. 1 – Prove potenziodinamiche effettuate in assenza di cloruri, con/senza inibitori, in soluzione alcalina (a) e a pH 9 (b) – *Potentiodynamic polarization in absence of chlorides, with/without inhibitors, in alkaline solution (a) and in pH 9 solution (b)*

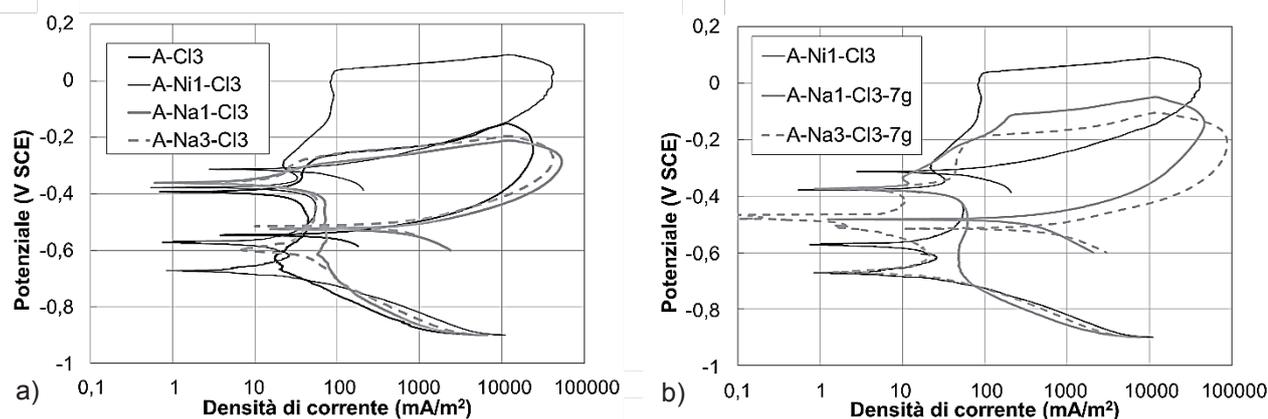


Fig. 2 – Prove potenziodinamiche effettuate in soluzione alcalina in presenza di cloruri 0,3 mol/L aggiunti immediatamente (a) o, solo nel caso del nitrato, dopo una settimana di permanenza del campione in soluzione alcalina inibita (b) – *Potentiodynamic polarization in alkaline solution in presence of 0.3 mol/L chlorides added immediately (a) or, only for nitrate, after 1 week of sample immersion in inhibited alkaline solution (b)*

Poiché è noto che gli inibitori a base Na hanno una cinetica lenta, sono state eseguite prove lasciando un campione di acciaio al carbonio immerso in soluzione alcalina con nitrato per 7 giorni. Quindi si è proceduto con l'aggiunta dei cloruri. Tale condizione non è difforme dall'effettivo comportamento delle armature nel calcestruzzo: inizialmente il metallo è in contatto con il calcestruzzo alcalino e privo di cloruri. Aggiungendo i cloruri dopo 7 giorni di immersione dell'armatura nella soluzione alcalina inibita con Na (Fig. 2b) si è osservata una nobilitazione del potenziale di pitting, senza però raggiungere i valori osservati nella soluzione contenente Ni 0,1 mol/l. Il potenziale di ripassivazione non è invece influenzato sensibilmente dall'aggiunta di Na, ricadendo a potenziali inferiori al potenziale di corrosione libera del metallo in soluzione, contrariamente a quanto osservato in presenza del nitrito, che è in grado di portare il potenziale di ripassivazione a valori di circa 200 mV superiori. L'andamento dei potenziali di pitting con l'aggiunta di inibitori è riportato in Fig. 3. I potenziali di pitting misurati in soluzione con Ni 0,1 mol/l e con Na 0,3 mol/l, anche dopo prepassivazione di 7 giorni, sono ancora inferiori ai potenziali di corrosione tipici delle armature in calcestruzzo armato esposto all'atmosfera, che sono prossimi a 0 mV SCE. Tuttavia, è da notare che solo nelle prove effettuate con 7 giorni di prepassivazione si è riscontrata una forte variabilità dei risultati sperimentali: in figura, utilizzando un approccio conservativo, si è scelto di riportare i risultati peggiori ottenuti con Na a entrambe le concentrazioni. Altre prove hanno mostrato potenziali di pitting superiori a 0 mV SCE, lasciando pertanto presupporre un incremento di resistenza a corrosione per pitting delle armature in tali condizioni. La valutazione sperimentale necessita di ulteriore approfondimento per verificare quale sia il comportamento atteso delle armature nelle

# Corrosion of Steel in Concrete

condizioni in esame, ossia qualora si lasci sufficiente tempo al nitrato per interagire con le armature e incrementare la stabilità del film passivo.

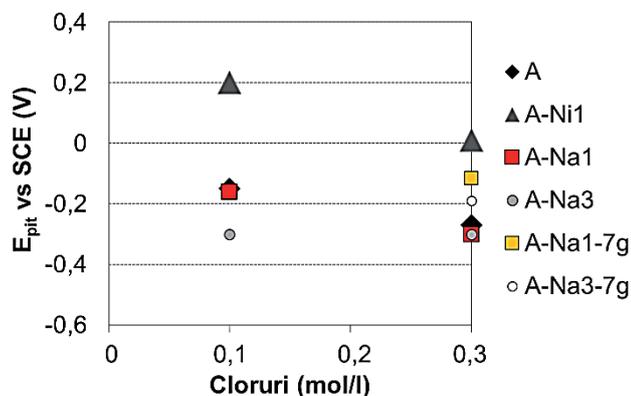


Fig. 3 – Potenziale di pitting risultante dalle prove di polarizzazione potenziodinamica, in funzione della presenza di inibitori e del contenuto di cloruri – *Pitting potential resulting from potentiodynamic polarization tests, as a function of the presence of inhibitors and chlorides*

## CONCLUSIONI

Grazie allo studio condotto sul comportamento di acciaio da armatura in soluzioni alcaline contenenti inibitori a base nitrito e nitrato è stato possibile confermare l'efficacia del nitrato come inibitore di corrosione, nella fattispecie per rallentare l'innescò della corrosione localizzata per pitting incrementando il potenziale di pitting del metallo, e quindi il tenore critico di cloruri. Tuttavia, mentre lo ione nitrito si è mostrato efficace già dai primi minuti di contatto con l'armatura, in presenza del nitrato è necessario lasciare un maggiore tempo di azione alla sostanza per interagire con la superficie del metallo, prima che si verifichi la contaminazione da cloruri: al contrario, l'inibitore a base nitrito è inefficace in situazioni dove i cloruri siano già presenti alla superficie del metallo. Lo studio proseguirà con una più dettagliata analisi del meccanismo di inibizione del nitrato, e con la valutazione di una sua eventuale efficacia anche nella protezione dalla corrosione per carbonatazione.

## 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] F. BOLZONI, L. COPPOLA, S. GOIDANICH, L. LAZZARI, M. ORMELLESE, M. PEDEFERRI, Corr. Engin. Sci. and Tech., 2004, 39, 219-228.
- [4] M. ORMELLESE, F. BOLZONI, L. LAZZARI, A. BRENNNA, M. PEDEFERRI, Mater. Corros. 2011, 62, 170-177.
- [5] M.V. DIAMANTI, E.A. PÉREZ ROSALES, G. RAFFAINI, F. GANAZZOLI, A. BRENNNA, M. PEDEFERRI, M. ORMELLESE, Corr. Sci. 100 (2015) 231 - 241
- [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, pp. 899-924.
- [7] C. ANDRADE, C. ALONSO, J.A. GONZALEZ, Cem. Concr. Aggregates 1986, 8, 110-116.
- [8] 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, pp. 491-502.
- [9] T.A. ØSTNOR, H. JUSTNES, Adv. Appl. CEr. 2011, 110, 131-136.
- [10] O.S.B. AL-AMOUDI, M. MASLEHUDDIN, A.N. LASHARI, A.A. ALMUSALLAM, Cem. Concr. Comp. 2003, 25, 439-449.
- [11] W. FRANKE, D. WEGER, J. SKARABIS, C. GEHLEN, Study on calcium nitrate impact on carbonation of concrete. 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Grand Challenges in Construction Materials, Los Angeles, USA, 2016.