

**POLITECNICO DI MILANO**

**Facoltà di Ingegneria**

**Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica**

**“Giulio Natta”**

**Laurea in Ingegneria dei Materiali**



**EFFETTO INIBENTE DI SOSTANZE ORGANICHE SUL  
TEMPO DI INNESCO DELLA CORROSIONE DA CLORURI  
DELLE ARMATURE NEL CALCESTRUZZO**

**Relatore: Prof. Marco ORMELLESE  
Ing. Andrea BRENNNA**

**Candidato:  
Alessandro POTA  
Matr. n. 707157**

**Anno Accademico 2010-2011**

# Indice

Indice delle figure	V
Indice delle tabelle	X
Abstract	XI
Introduzione	1
1 La corrosione nel calcestruzzo	4
1.1 La corrosione delle armature	5
1.1.1 Morfologia dell'attacco corrosivo	7
1.1.2 Aspetti elettrochimici	8
1.1.3 Velocità di corrosione	10
1.2 Processi di trasporto nel calcestruzzo	11
1.3 Corrosione da cloruri	14
1.3.1 Meccanismo di corrosione per pitting	15
1.3.2 Potenziale di pitting	15
1.3.3 Contenuto critico di cloruri	17
1.3.4 Tempo di innesco	18
1.3.5 Velocità di propagazione	19
1.4 Prevenzione della corrosione	20
1.4.1 Qualità del calcestruzzo	20
1.5 Misure di protezione aggiuntiva	22
1.5.1 Trattamenti superficiali	22
1.5.2 Armature resistenti a corrosione	23
1.5.3 Inibitori di corrosione	25

---

1.5.4	Tecniche elettrochimiche	25
1.6	Costi	26
2	Inibitori di corrosione nel calcestruzzo	27
2.1	Effetto sulla vita utile	28
2.2	Azione degli inibitori nel calcestruzzo	29
2.2.1	Dosaggio	30
2.2.2	Compatibilità con il calcestruzzo	30
2.2.3	Compatibilità con l'ambiente	31
2.3	Meccanismo di inibizione	31
2.3.1	Inibitori anodici	31
2.3.1.1	Inibitori anodici ossidanti	32
2.3.1.2	Inibitori anodici non ossidanti	33
2.3.2	Inibitori catodici	35
2.3.3	Inibitori misti	35
2.4	Inibitori inorganici massivi	36
2.4.1	Inibitori a base di nitrito di calcio	36
2.4.1.1	Meccanismo di azione	37
2.4.1.2	Rapporto critico cloruri/nitrito	38
2.4.1.3	Limitazioni all'utilizzo del nitrito	40
2.4.2	Altri inibitori inorganici massivi	40
2.5	Inibitori organici commerciali massivi	40
2.5.1	Meccanismo di inibizione	42
3	Metodologia sperimentale	48
3.1	Provini in calcestruzzo	49
3.1.1	Geometria dei provini	49

---

3.1.2	Mix design	52
3.1.3	Dosaggio inibitori	53
3.2	Condizioni di esposizione	53
3.3	Monitoraggio della corrosione	54
3.3.1	Misura del potenziale	54
3.3.2	Misura della resistenza di polarizzazione	57
3.4	Misura del tenore di cloruri	56
3.5	Analisi della corrosione	58
3.5.1	Analisi visiva	59
3.5.2	Determinazione dell'area corrosa	59
3.5.3	Contenuto di cloruri al copriferro	59
4	Risultati sperimentali	60
4.1	Monitoraggio della corrosione	62
4.1.1	Misure di potenziale	63
4.1.2	Misure di resistenza di polarizzazione	68
4.2	Profili di penetrazione dei cloruri	72
4.2.1	Profili di penetrazione dei cloruri: provini non armati	72
4.2.2	Profili di penetrazione dei cloruri: provini armati	74
4.2.3	Misura del contenuto di cloruri al copriferro	83
4.3	Morfologia di corrosione	88
5	Discussione	92
5.1	Influenza del rapporto $a/c$	94
5.2	Influenza su tempo di innesco	94
5.3	Concentrazione superficiale di cloruri	99
5.4	Concentrazione di cloruri al copriferro	102



5.5	Coefficiente di diffusione dei cloruri	109
5.6	Tenore critico di cloruri	112
5.7	Efficacia delle miscele	117
5.8	Distribuzione statistica	120
5.9	Influenza degli inibitori sulla vita utile	123
	Conclusioni	129
	Bibliografia	133

# Indice delle figure

<b>Figura 1.1-</b> Cause di malfunzionamento	5
<b>Figura 1.2</b> – Vita utile di una struttura in calcestruzzo armato	6
<b>Figura 1.3</b> – Effetti della corrosione delle armature nelle opere in calcestruzzo armato	7
<b>Figura 1.4</b> – Fasi del processo corrosivo	9
<b>Figura 1.5</b> – Velocità di corrosione delle armature nelle diverse condizioni ambientali	11
<b>Figura 1.6</b> – Parametri che controllano il trasporto di sostanze all'interno del calcestruzzo	12
<b>Figura 1.7</b> – Assorbimento capillare	13
<b>Figura 1.8</b> – Circolazione di corrente fra le diverse aree coinvolte nel fenomeno di pitting	15
<b>Figura 1.9</b> – Caratteristica anodica dell'acciaio al carbonio in un calcestruzzo alcalino privo di cloruri	16
<b>Figura 1.10</b> – Caratteristica anodica dell'acciaio al carbonio al variare del contenuto di cloruri	17
<b>Figura 1.11a</b> – Caratteristiche anodica e catodica per un calcestruzzo esposto all'atmosfera	18
<b>Figura 1.11b</b> – Caratteristiche anodica e catodica per un calcestruzzo immerso in acqua	18
<b>Figura 1.12</b> – Profili di penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo, dopo 10 anni di esposizione con una concentrazione superficiale del 5%, al variare del coefficiente di diffusione	19
<b>Figura 1.13</b> – Campi di potenziale in relazione al contenuto di cloruri in cui si innesca e può propagare la corrosione nel calcestruzzo armato	20
<b>Figura 1.14</b> – Classi di esposizione definite dalla normativa EN 206 <sup>[6]</sup>	21
<b>Figura 1.15</b> - Trattamenti superficiali del calcestruzzo: (a) rivestimenti organici, (b) trattamento idrorepellente, (c) ostruzione delle porosità da prodotti di reazione, (d) barriera cementizia	23

<b>Figura 2.1</b> - Influenza di un inibitore sulla vita utile	29
<b>Figura 2.2</b> - Inibitori di corrosione unsafe	32
<b>Figura 2.3</b> - Funzionamento di un inibitore anodico passivante: A) processo di corrosione senza inibitore; B) processo di corrosione con corretta concentrazione di inibitore	33
<b>Figura 2.4</b> - Funzionamento di un inibitore anodico passivante: A) processo di corrosione senza inibitore; C) processo di corrosione con concentrazione di inibitore insufficiente	33
<b>Figura 2.5</b> - Inibitore anodico non ossidante: A) processo di corrosione senza inibitore; B) processo di corrosione con inibitore in presenza di un altro processo catodico a maggior potere ossidante	34
<b>Figura 2.6</b> - Inibitori di corrosione così detti safe	34
<b>Figura 2.7</b> - Funzionamento di un inibitore catodico: A) processo catodico senza inibitore; B) processo catodico con inibito	35
<b>Figura 2.8</b> - Funzionamento di un inibitore misto: A) processo catodico e anodico in assenza di inibitore; B) processo catodico e anodico in presenza di inibitore	36
<b>Figura 2.9</b> – Sviluppo della resistenza a compressione a 7, 28, 60, 900 giorni di un calcestruzzo confezionato con inibitori di corrosione: ACI, DCI, NR-1200 (tre inibitori commerciali a base di nitrito di calcio)	37
<b>Figura 2.10</b> – Relazione tra velocità di corrosione e rapporto $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ <sup>[17]</sup>	39
<b>Figura 2.11</b> - Meccanismo di adsorbimento delle molecole organiche	42
<b>Figura 2.12</b> – Rappresentazione schematica dell'adsorbimento di ammine: primaria, secondaria e terziaria	43
<b>Figura 2.13</b> – Rappresentazione schematica dell'adsorbimento di carbossilati	43
<b>Figura 2.14</b> – Schematizzazione di un inibitore ad azione chelante	45
<b>Figura 2.15</b> - Potenziale di pitting in relazione alla lunghezza di catena per sostanze carbossilate <sup>[40]</sup>	46

<b>Figura 3.1a</b> – Vista in sezione di un provino armato (unità di misura: mm)	50
<b>Figura 3.1b</b> – Vista dall’alto di un provino armato (unità di misura: mm)	50
<b>Figura 3.2</b> - Cassaforma contenente armature, elettrodi di riferimento e contro elettrodi	51
<b>Figura 3.3</b> - Provino armato completo di vasca per contenere la soluzione di cloruro di sodio	51
<b>Figura 3.4</b> – Provino cubico per prove di immersione	51
<b>Figura 3.5</b> – Provino cubico per prove di ponding	51
<b>Figura 3.6</b> – Prova di ponding	54
<b>Figura 3.7</b> – Prova di immersione	54
<b>Figura 3.8</b> – Misura del potenziale di corrosione	55
<b>Figura 3.9</b> – Carotatrice a colonna raffreddata ad acqua	57
<b>Figura 3.10</b> – Troncatrice munita di sega circolare di diametro 25 cm e spessore 1 mm	57
<b>Figura 3.11</b> – Mulino a ganasce per la polverizzazione del calcestruzzo	57
<b>Figura 3.12</b> – Essiccamento della polvere di calcestruzzo	57
<b>Figura 3.13</b> – Titolatore automatico per la determinazione della concentrazione dei cloruri	58
<b>Figura 4.1</b> – Potenziali di corrosione libera delle armature (getti C1, C3, C5, C7, C9, C11)	66
<b>Figura 4.1</b> – Potenziali di corrosione libera delle armature (getti C13, C15, C17, C19, C21)	67
<b>Figura 4.2</b> – Misure di resistenza di polarizzazione delle armature (getti C1, C3, C5, C7, C9, C11)	70
<b>Figura 4.2</b> – Misure di resistenza di polarizzazione delle armature (getti C13, C15, C17, C19, C21)	71
<b>Figura 4.3</b> – Profili di penetrazione dei cloruri per i getti con rapporto $a/c= 0,55$ sottoposti a cicli di ponding (getti C1, C3, C5, C7, C9, C11)	77
<b>Figura 4.3</b> – Profili di penetrazione dei cloruri per i getti con rapporto $a/c= 0,55$ sottoposti a cicli di ponding (getti C13, C15, C17, C19, C21)	78

<b>Figura 4.4</b> – Profili di penetrazione dei cloruri per i getti con rapporto $a/c=0,55$ sottoposti a cicli di immersione (getti C1, C3, C5, C7, C9, C11)	79
<b>Figura 4.4</b> – Profili di penetrazione dei cloruri per i getti con rapporto $a/c=0,55$ sottoposti a cicli di immersione (getti C13, C15, C17, C19, C21)	80
<b>Figura 4.5</b> – Profili di penetrazione dei cloruri per i provini armati con rapporto $a/c=0,55$ dopo 53 cicli di ponding (getti C1, C3, C5, C7, C9, C11)	81
<b>Figura 4.5</b> – Profili di penetrazione dei cloruri per i provini armati con rapporto $a/c=0,55$ dopo 53 cicli di ponding (getti C13, C15, C17, C19, C21)	82
<b>Figura 4.6</b> – Profilo di avanzamento dei cloruri all'interno dei provini	85
<b>Figura 4.6</b> - Profilo di avanzamento dei cloruri all'interno dei provini	86
<b>Figura 4.6</b> - Profilo di avanzamento dei cloruri all'interno dei provini	87
<b>Figura 4.7</b> – Armature al termine della sperimentazione	90
<b>Figura 4.7</b> – Armature al termine della sperimentazione	91
<b>Figura 5.1</b> - Variazione del potenziale di pitting in relazione al contenuto di cloruri per ammine, amminoacidi e carbossilati <sup>[41]</sup>	93
<b>Figura 5.2</b> - Numero di armature corrose in relazione ai cicli di ponding, getti con rapporto $a/c$ 0,55	96
<b>Figura 5.3</b> - Numero di armature corrose in relazione ai cicli di ponding, getti con rapporto $a/c$ 0,65	96
<b>Figura 5.4</b> - Profili di penetrazione dei cloruri al 5° e 40° ciclo per il provino C9, cubico, sottoposto a cicli di ponding	99
<b>Figura 5.5</b> - Profili di penetrazione dei cloruri al 53° ciclo per il provino C9, armato, sottoposto a cicli di ponding	99
<b>Figura 5.6</b> – Concentrazione superficiale di cloruri per i getti cubici con rapporto $a/c$ 0,55 sottoposti a cicli di ponding	101
<b>Figura 5.7</b> – Concentrazione superficiale di cloruri per i getti armati con rapporto $a/c$ 0,55, sottoposti a 53 cicli di ponding	102
<b>Figura 5.8</b> – Concentrazione di cloruri al copriferro, provini non armati, rapporto $a/c$	

0,55, sottoposti a cicli di ponding	103
<b>Figura 5.9</b> - Concentrazione di cloruri al copriferro, provini armati, rapporto $a/c$ 0,55, sottoposti a 53 cicli di ponding	105
<b>Figura 5.10</b> – Confronto tra la concentrazione di cloruri al copriferro ricavato da carote e quello a contatto con le armature. Provini armati, rapporto $a/c$ 0,55, 53° e 60° ciclo	107
<b>Figura 5.11</b> – Profili di penetrazione dei cloruri all'interno di provini armati, rapporto $a/c$ 0,55, dopo 60 cicli di ponding	108
<b>Figura 5.12</b> - Coefficiente di diffusione dei cloruri per i getti cubici con rapporto $a/c$ 0,55 sottoposti a cicli di ponding	110
<b>Figura 5.13</b> - Coefficiente di diffusione dei cloruri, provini armati, 53° ciclo	111
<b>Figura 5.14</b> - Tenore critico di cloruri per i getti armati, rapporto $a/c$ 0.55, sottoposti a cicli di ponding	116
<b>Figura 5.15</b> - Valori normalizzati rispetto al calcestruzzo senza inibitore: concentrazione superficiale, del coefficiente di diffusione e del tenore critico di cloruri per le miscele nitrito e Z-L. 0,55 ponding, armati	118
<b>Figura 5.16</b> - Valori normalizzati rispetto al calcestruzzo senza inibitore: concentrazione superficiale, del coefficiente di diffusione e del tenore critico dei cloruri per le miscele nitrito e M-L. 0,55 ponding, armati	118
<b>Figura 5.17</b> – Curva Gaussiana. L'area ombreggiata tra $X \pm \sigma$ è la probabilità di una misura entro una deviazione standard da $X$	121
<b>Figura 5.18</b> – Esempio di distribuzioni di probabilità del tipo log-normale	122
<b>Figura 5.19</b> – Distribuzione dei tempi di inneso della corrosione delle armature	126
<b>Figura 5.20</b> – Densità di probabilità cumulativa dei tempi di inneso della corrosione	126

# Indice delle tabelle

<b>Tabella 3.1</b> - Mix design	52
<b>Tabella 3.2</b> - Dosaggio degli inibitori aggiunti all'impasto	53
<b>Tabella 3.3</b> - Probabilità di corrosione secondo la normativa ASTM C876	55
<b>Tabella 4.1</b> – Mix design	62
<b>Tabella 4.2</b> - Contenuto di cloruri al copriferro (20 mm, <i>a/c</i> 0,55)	83
<b>Tabella 4.3</b> – Valori medi area corrosa %	88
<b>Tabella 5.1</b> – Dati armature al 60° ciclo di ponding	97
<b>Tabella 5.2</b> - Contenuto di cloruri al copriferro (20 mm, <i>a/c</i> 0,55)	106
<b>Tabella 5.3</b> – Influenza del coefficiente di diffusione sulla corrosione delle armature, provini armati, 53° ciclo	112
<b>Tabella 5.4</b> – Tenore critico dei cloruri calcolato per i provini armati	113
<b>Tabella 5.5</b> – Influenza delle miscele inibitorie sul tenore critico di cloruri minimo e massimo per provini armati. Percentuale di armature corrose dopo 60 cicli di ponding	114
<b>Tabella 5.6</b> – Relazione tra coefficiente di diffusione, concentrazione superficiale di cloruri, tenore critico di cloruri e armature corrose per le miscele utilizzate	120
<b>Tabella 5.7</b> – Parametri utilizzati per il calcolo della vita utile	125
<b>Tabella 5.8</b> – Valore massimo, minimo e medio delle distribuzioni dei tempi di innesco e relativa deviazione standard, unità di misura: anni	125

# Abstract

Il presente lavoro di tesi si colloca nell'ambito di un'ampia ricerca in corso da alcuni anni presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico, in collaborazione con Mapei S.p.A., il cui obiettivo è la messa a punto di un prodotto commerciale che permetta di aumentare la resistenza a corrosione del calcestruzzo armato.

Precedentemente circa 80 sostanze organiche sono state testate: ammine ed alcaloammine primarie e terziarie, amminoacidi, sostanze mono e poli-carbossilate. Successivamente sono state svolte prove di compatibilità tra le sostanze ed il calcestruzzo. In base a queste prove è stato possibile concludere che le sostanze carbossilate, specialmente quelle poli-carbossilate, mostrano una buona efficacia inibente, risultando quindi le sostanze più promettenti.

Lo scopo di questo lavoro è la valutazione dell'efficacia delle diverse miscele binarie nei confronti della corrosione delle armature nel calcestruzzo contaminato da cloruri, al fine di individuare una possibile formulazione commerciale da impiegare nel confezionamento del calcestruzzo, in sostituzione dei più noti inibitori a base di nitrito di calcio non più utilizzabili a causa della loro nocività. Tale sostanza dovrà possedere capacità inibenti, risultare compatibile con il calcestruzzo, con l'ambiente ed il suo utilizzo dovrà essere economicamente sostenibile. Sono state impiegate due tipologie di provini, armati e non armati, entrambi confezionati con rapporto a/c 0,55. I provini armati sono stati sottoposti a cicli di ponding, quelli non armati a cicli di immersione completa e di ponding. La soluzione acquosa utilizzata contiene cloruro di sodio in concentrazione pari al 5% in peso. La corrosione delle armature è stata monitorata sui provini armati tramite misure elettrochimiche. Le sostanze più promettenti da un punto di vista dell'efficacia inibente e dell'accettabilità economica sono risultate essere una miscela di una sostanza carbossilata (Z) e di un'ammina complessante del ferro (L), denominata miscela Z-L ed una miscela di un'ammina terziaria (M) e di una complessante del ferro (L), denominata miscela M-L.



# Introduzione

Le proprietà del calcestruzzo come materiale da costruzione sono note fin dai tempi dei Romani. Le loro strutture, infatti, per più 2000 anni hanno resistito agli agenti atmosferici e sono arrivate fino ai giorni nostri. Ciò prova che il calcestruzzo può avere la stessa durabilità di una pietra naturale, a meno di specifiche cause di degrado quali: ambienti acidi o solfatici, azione di gelo e disgelo e la presenza di aggregati reattivi. Queste difficoltà sono state superate con l'avanzamento delle tecniche in fase di progetto e costruzione, della chimica, per quanto riguarda gli additivi aggiunti all'impasto, ed alla cura nel confezionamento del calcestruzzo stesso.

Discorso diverso è quello riguardante le strutture in calcestruzzo armato. In questo caso la corrosione delle armature è il fattore discriminante nella vita della struttura. Se fino agli anni '70 del secolo scorso le strutture in calcestruzzo armato si consideravano praticamente eterne, a causa della corrosione delle armature, abbiamo dovuto cambiare idea.

Il calcestruzzo, data la sua elevata alcalinità caratteristica, protegge le armature di acciaio mantenendole in uno stato di passività. Se la progettazione della struttura, la fase di confezionamento e messa in opera vengono effettuate a regola d'arte e seguendo le attuali normative, il calcestruzzo in normali condizioni ambientali, è in grado di proteggere le armature per un tempo stimato tra i 50 ed i 70 anni. Questo lasso di tempo corrisponde alla vita di servizio tipicamente accettata per molte costruzioni civili ed industriali. In condizioni di elevata aggressività ambientale, esempio tipico sono gli ambienti contaminati da cloruri, il calcestruzzo a contatto delle armature, sebbene correttamente confezionato, può non garantire la caratteristica protettiva nei confronti della corrosione.

Il lavoro di tesi svolto si occupa della corrosione indotta da cloruri. I cloruri possono penetrare all'interno della matrice cementizia di una struttura se, per esempio, è esposta ad un ambiente marino o a causa dell'utilizzo di sali antigelo, come nel caso di viadotti stradali. A causa del presentarsi di questi fenomeni di degrado delle strutture in calcestruzzo armato, si è giunti negli anni '70, all'introduzione del concetto di durabilità e prevenzione della corrosione. La prevenzione della corrosione coinvolge tutte le varie fasi di vita di una struttura, dal progetto, alla realizzazione al mantenimento tramite ispezioni e interventi di manutenzione ordinaria e straordinaria. Nei casi in cui la struttura sia soggetta ad ambienti particolarmente aggressivi, come nel caso della presenza di cloruri, si può

aumentare la durabilità di questa utilizzando misure di protezione aggiuntiva. Gli inibitori di corrosione fanno parte della classe delle tecniche di protezione aggiuntiva. Queste sostanze sono composti chimici che possono essere aggiunti in fase di confezionamento del calcestruzzo, o in un secondo momento, grazie alle loro proprietà migranti, tramite malte da ripristino. La loro azione mira a prevenire o ritardare la corrosione dell'acciaio contenuto nel calcestruzzo.

Data la loro così recente introduzione nel campo delle costruzioni, si utilizzano e studiano solamente da circa trent'anni, il loro meccanismo di azione ed il loro comportamento a lungo termine non è ancora stato del tutto chiarito. La sostanza fin'ora più utilizzata, grazie alla sua provata efficacia e alla sua economicità, è il nitrito di calcio. Le limitazioni riguardo alla nocività di questo composto, hanno stimolato lo studio di sostanze alternative. La ricerca di una valida alternativa al nitrito di calcio negli ultimi 20-25 anni si è concentrata sulle sostanze organiche, anche se sono ancora da chiarire la loro efficacia nel tempo ed il loro impatto ambientale.

Il presente lavoro di tesi si colloca nell'ambito di un'ampia ricerca in corso da alcuni anni presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico, in collaborazione con Mapei S.p.A., il cui obiettivo è la messa a punto di un prodotto commerciale che permetta di aumentare la resistenza a corrosione del calcestruzzo armato.

Precedentemente circa 80 sostanze organiche sono state testate: ammine ed alcoalammine primarie e terziarie, amminoacidi, sostanze mono e poli-carbossilate. La capacità d'inibizione di queste sostanze organiche, nei confronti della corrosione da cloruri sulle armature, è stata valutata tramite misurazioni elettrochimiche potenziodinamiche in soluzione alcalina simulante l'elettrolita contenuto nei pori della matrice cementizia. Successivamente sono state svolte prove di compatibilità tra le sostanze ed il calcestruzzo. In base a queste prove è stato possibile concludere che le sostanze carbossilate, specialmente quelle poli-carbossilate, mostrano una buona efficacia inibente, risultando quindi le sostanze più promettenti.

Lo scopo di questo lavoro è la valutazione dell'efficacia delle diverse miscele binarie nei confronti della corrosione delle armature nel calcestruzzo contaminato da cloruri, al fine di individuare una possibile formulazione commerciale da impiegare nel confezionamento del

calcestruzzo, in sostituzione dei più noti inibitori a base di nitrito di calcio non più utilizzabili a causa della loro nocività.

Tale sostanza dovrà possedere capacità inibenti, risultare compatibile con il calcestruzzo, con l'ambiente ed il suo utilizzo dovrà essere economicamente sostenibile.

La fase sperimentale di questo lavoro di tesi si divide in tre fasi:

- prove di penetrazione accelerata dei cloruri mediante cicli di bagnamento-asciugamento (ponding), con monitoraggio della corrosione tramite misure di potenziale e di velocità di corrosione;
- determinazione dei profili di penetrazione dei cloruri.
- rottura dei provini al termine delle prove e determinazione della superficie corrosa delle armature.

Sono state impiegate due tipologie di provini, armati e non armati, entrambi confezionati con rapporto a/c 0,55.

I provini armati sono stati sottoposti a cicli di ponding, quelli non armati a cicli di immersione completa e di ponding. La soluzione acquosa utilizzata contiene cloruro di sodio in concentrazione pari al 5% in peso. La corrosione delle armature è stata monitorata sui provini armati tramite misure elettrochimiche.

Le sostanze più promettenti da un punto di vista dell'efficacia inibente e dell'accettabilità economica sono risultate essere una miscela di una sostanza carbossilata (Z) e di un'ammina complessante del ferro (L), denominata miscela Z-L ed una miscela di un'ammina terziaria (M) e di una complessante del ferro (L), denominata miscela M-L.

Il presente lavoro di tesi si sviluppa in tre parti:

- la parte introduttiva verte sugli aspetti teorici del fenomeno corrosivo nel calcestruzzo, sulla corrosione delle armature dovuta ai cloruri ed alle tecniche di prevenzione ed inibizione della corrosione nelle strutture in calcestruzzo armato;
- la parte centrale tratta di tutti gli aspetti sperimentali del lavoro svolto ed espone i risultati ricavati;
- nella parte finale si espongono ed analizzano tutti i risultati ricavati dallo studio e si propongono le conclusioni da questi dedotte.

## La corrosione nel calcestruzzo

Le strutture in calcestruzzo armato sono state considerate fino alla fine degli anni '70 del secolo scorso intrinsecamente durevoli, anche se fabbricate senza seguire un adeguato mix design ed esposte ad ambienti notoriamente aggressivi per le armature in acciaio. Il manifestarsi di fenomeni di degrado imprevisto sulle strutture di calcestruzzo armato ha portato a introdurre il concetto di durabilità e vita utile o di servizio. Si definisce vita utile di una struttura il periodo di tempo in cui è in grado di mantenere i requisiti di sicurezza, stabilità e funzionalità senza richiedere costi straordinari di manutenzione. Oggi le problematiche legate alla corrosione e al degrado del calcestruzzo armato sono poste in primo piano al momento della progettazione di una struttura. Questo è dovuto all'aumento dei casi di degrado da corrosione a cui seguono problemi e rischi nei confronti di cose e persone e il non trascurabile problema dei costi di manutenzione e ripristino. Una struttura in calcestruzzo armato è soggetta a fenomeni di degrado *fisici* (azione del gelo e disgelo, incendio) e fenomeni di degrado *chimici* (corrosione da cloruri delle armature, carbonatazione della pasta cementizia, attacco acido, solfatico, da solfuri, da acque pure, reazioni alcali-aggregati). Il degrado delle armature si manifesta con la loro corrosione. Si stima che circa il 90% dei fenomeni di danneggiamento delle strutture in calcestruzzo armato sia legato alla corrosione delle armature, tuttavia un corretto mix design e un adeguato spessore di copriferro risolvono questo problema.

La legge di De Sitter, detta anche regola del cinque, afferma che, durante la messa in opera di una struttura, per ogni euro in più investito per proteggerla dai problemi di corrosione sono risparmiati 5.00 € per un intervento di manutenzione a causa della penetrazione dei cloruri, altri 25.00 € per il ripristino in caso di corrosione e 125.00 € nel caso in cui sia necessario eseguire lavori di maggiore entità, quali asportazione e sostituzione di intere parti danneggiate della struttura.

Nella maggior parte dei casi, le cause di degrado sono da ricondurre a errori in sede di progetto o in sede di realizzazione dell'opera come riportato in Figura 1.1.

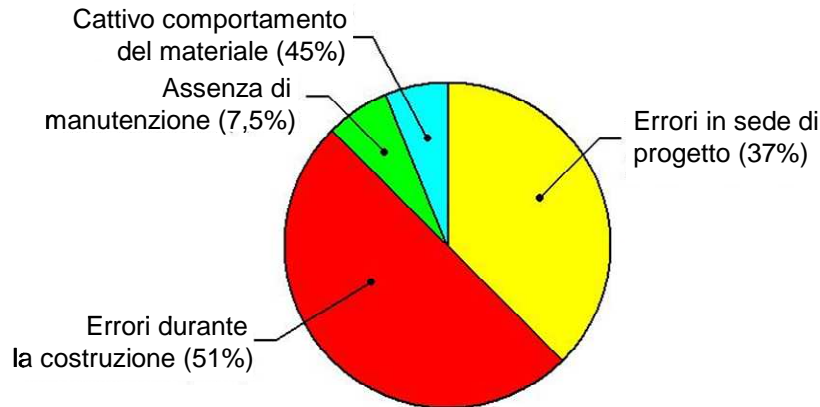


Figura 1.1- Cause di malfunzionamento

## 1.1 LA CORROSIONE DELLE ARMATURE <sup>[1,2]</sup>

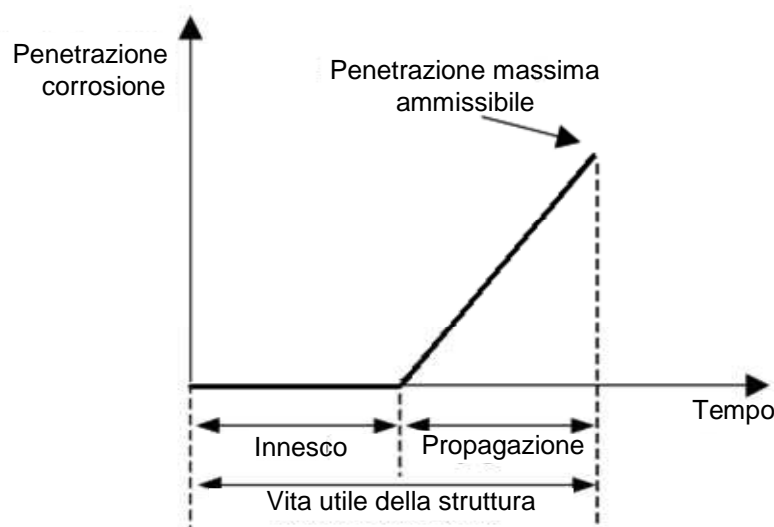
In soluzioni alcaline con  $\text{pH} > 11,5$ , il ferro si ricopre di un film di ossido protettivo dello spessore di pochi strati atomici. Questa condizione è chiamata di passività e la velocità di corrosione si può ritenere trascurabile. In condizioni di passività il ferro, anche in presenza di acqua ed ossigeno, non si corrode a meno che non intervengano fattori esterni che possano causare la rottura del film protettivo. L'elettrolita contenuto nei pori del calcestruzzo capillari è costituito da una soluzione di idrossido di sodio e potassio e presenta un pH compreso tra 13 e 14. Quindi, se tutte le fasi della messa in opera sono state svolte in modo corretto, le armature si trovano in condizione di passività.

Purtroppo però il calcestruzzo può perdere nel tempo le caratteristiche protettive. Ciò avviene essenzialmente per due motivi:

- **CARBONATAZIONE** della pasta cementizia: comporta la neutralizzazione dell'alcalinità del calcestruzzo in seguito alla reazione chimica tra i prodotti di idratazione del cemento e l'anidride carbonica che diffonde dall'atmosfera. A partire dagli strati più esterni, l'estratto acquoso del calcestruzzo passa da  $\text{pH} > 13$  a  $\text{pH} < 9$ , con la conseguente perdita delle condizioni di passività delle armature. L'anidride carbonica penetra all'interno del calcestruzzo con una legge parabolica del tipo  $S = k\sqrt{t}$ , dove  $S$  è lo spessore dello strato carbonatato,  $k$  è un coefficiente che dipende da fattori ambientali e del calcestruzzo e  $t$  è il tempo. Le condizioni di maggior aggressività si hanno in corrispondenza di un'umidità relativa del 50-80%;
- presenza di **CLORURI** a livello delle armature in tenore sufficiente (0,4-1% rispetto al peso di cemento per strutture esposte all'atmosfera) da provocare la rottura localizzata del film di passività. Condizioni di elevata aggressività

ambientale dovute alla presenza di cloruri si possono riscontrare in strutture marine, oppure su opere viarie (ponti, viadotti) cosparsi, durante la stagione invernale, di sali antigelo.

Una volta che il calcestruzzo ha perso le sue proprietà protettive, può avvenire la distruzione del film di passività formatosi alla superficie delle armature. Condizione necessaria per l'innescò della corrosione è la presenza di acqua ed ossigeno a contatto con le armature. È possibile dividere la vita di una struttura in calcestruzzo armato in due fasi: una fase di innesco della corrosione ed una fase di propagazione dell'attacco corrosivo. Queste due fasi costituiscono la vita utile di una struttura in calcestruzzo armato (Figura 1.2). Si definisce vita utile di una struttura il periodo di tempo in cui è in grado di mantenere i requisiti previsti di sicurezza, stabilità, funzionalità, senza richiedere costi straordinari di manutenzione. La vita utile termina nel momento in cui si raggiunge il limite oltre al quale le conseguenze della propagazione della corrosione sulla struttura in calcestruzzo armato non sono più tollerabili. Durante la fase di innesco avvengono i fenomeni che portano alla perdita delle condizioni di passività, mentre durante la fase di propagazione, che può essere più o meno rapida, si ha corrosione dell'armatura. Il tempo di innesco è definito come il tempo necessario alle sostanze aggressive (anidride carbonica e/o cloruri) per penetrare nel calcestruzzo e causare la rottura, generalizzata o localizzata, del film di passività. Questo periodo di tempo è strettamente legato alla qualità del calcestruzzo e può essere anche molto lungo se il calcestruzzo è ben confezionato.



**Figura 1.2** – Vita utile di una struttura in calcestruzzo armato

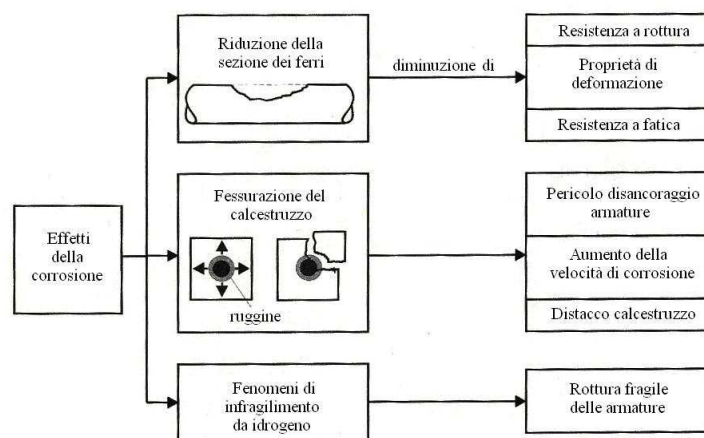
Tuttavia, possibili errori in fase di progetto o di realizzazione, oppure condizioni di esposizione ambientale molto aggressive, possono portare nel breve periodo all'innesco della corrosione. Durante la successiva fase di propagazione, l'attacco corrosivo avanza con una velocità che dipende dalla morfologia di corrosione.

Un intervento di ripristino è ritenuto necessario se la penetrazione della corrosione supera i 100  $\mu\text{m}$ , a causa dell'espansione dei prodotti di corrosione del ferro che provocano la fessurazione ed il distacco del calcestruzzo.

### 1.1.1 Morfologia dell'attacco corrosivo

La carbonatazione provoca la rottura generalizzata del film protettivo e pertanto la corrosione si presenta uniformemente distribuita sulla superficie dell'armatura. La corrosione da cloruri è, viceversa, di tipo localizzato, con attacchi penetranti che si manifestano come crateri, detti pit, circondati da zone non corrose. Questo tipo di attacco prende il nome di pitting e può manifestarsi anche su ampie aree delle armature, nel caso di elevati tenori di cloruri e bassi valori di pH.

L'attacco corrosivo ha conseguenze che riguardano sia la funzionalità e l'aspetto esteriore dell'opera, sia gli aspetti strutturali e di sicurezza. La corrosione è spesso segnalata dalla comparsa di ruggine sulla superficie esterna del calcestruzzo e da danneggiamenti quali fessurazioni e distacco del copriferro causate dall'azione espansiva dei prodotti di corrosione presenti sulla superficie delle armature (Figura 1.3).



**Figura 1.3** – Effetti della corrosione delle armature nelle opere in calcestruzzo armato

Il volume dei prodotti di corrosione è da 2 a 6 volte superiore a quello del ferro da cui provengono e dipende dalla composizione e dal grado di idratazione degli ossidi formati.

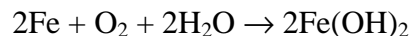
La riduzione della sezione resistente delle armature a seguito del processo corrosivo può essere tale da diminuire la loro capacità di sopportare carichi statici e dinamici, soprattutto se l'attacco si presenta in forma localizzata. L'azione espansiva dei prodotti di corrosione può portare alla graduale fessurazione del copriferro, alla sua delaminazione locale o totale oppure ad una riduzione di aderenza delle armature.

In alcuni tipi di acciai ed in certe condizioni ambientali e di esercizio si possono presentare fenomeni di infragilimento da idrogeno, che possono portare a cedimenti strutturali improvvisi.

### 1.1.2 Aspetti elettrochimici

La corrosione si basa su un processo elettrochimico costituito da un processo anodico di ossidazione del metallo e da un processo catodico di riduzione di una specie chimica presente nell'ambiente circostante, detto elettrolita.

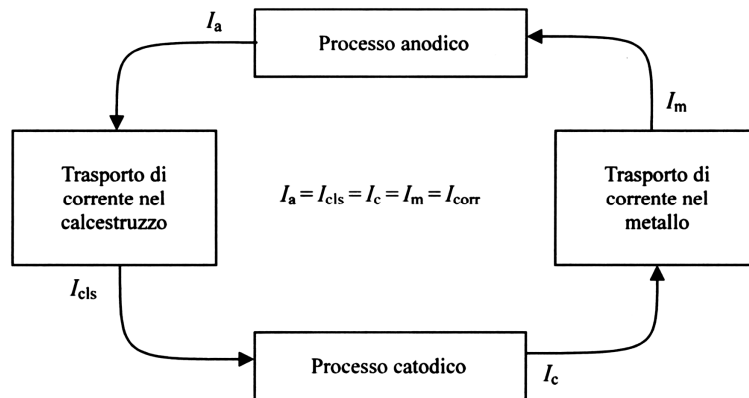
Affinché la corrosione possa avvenire, è necessario che a contatto con le armature siano presenti acqua e ossigeno, secondo la reazione:



La reazione è costituita da quattro processi parziali, come schematizzato in Figura 1.4:

- processo anodico di ossidazione del ferro che rende disponibili elettroni nella fase metallica e dà luogo alla formazione di prodotti di corrosione ( $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ), la cui idrolisi produce acidità ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ );
- processo catodico di riduzione dell'ossigeno, con produzione di alcalinità e consumo di elettroni ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ );
- il trasporto degli elettroni all'interno della fase metallica dalle regioni anodiche dove sono prodotti alle regioni catodiche dove vengono consumati. Convenzionalmente, questo dà luogo ad una circolazione di corrente in senso opposto;
- circolazione di corrente all'interno del calcestruzzo dalle regioni anodiche a quelle catodiche. Considerando che la soluzione contenuta nei pori del calcestruzzo si comporta come un elettrolita, la corrente è trasportata attraverso questo mediante ioni.





**Figura 1.4** – Fasi del processo corrosivo

Per fare sì che la reazione avvenga, i processi sopra citati devono avvenire alla stessa velocità. Il numero di elettroni liberati dalla reazione anodica nell'unità di tempo (cioè la corrente scambiata alla superficie delle armature in senso anodico,  $I_a$ ), quello degli elettroni consumati nello stesso tempo dalla reazione catodica (cioè la corrente scambiata in senso catodico sulle armature,  $I_c$ ), la corrente circolante all'interno dell'armatura ( $I_m$ ) e infine la corrente che circola all'interno del calcestruzzo ( $I_{cls}$ ) e che chiude il circuito, devono essere uguali tra di loro:

$$I_a = I_c = I_m = I_{cls} = I_{corr}$$

La velocità di corrosione espressa in unità elettrochimiche è chiamata  $I_{corr}$  ed è determinata dal processo più lento tra quelli sopra citati, che diventa quello cinematicamente controllante.

Dato che il trasporto di corrente nella fase metallica non è mai un processo lento, essendo la resistenza delle armature trascurabile rispetto a quella del calcestruzzo, la velocità di corrosione è legata agli altri tre processi e, in specifiche condizioni, può essere trascurata, il che porta in una situazione favorevole in cui la velocità di corrosione può essere ritenuta trascurabile.

Perché la velocità di corrosione delle armature sia trascurabile, deve verificarsi almeno una delle seguenti situazioni:

- Il processo anodico è lento: le armature sono passive. Tale condizione si verifica nel calcestruzzo non carbonatato e non contaminato da cloruri;
- Il processo catodico è lento: è bassa la velocità con cui l'ossigeno raggiunge le armature. Ciò si verifica nel caso in cui il calcestruzzo sia saturo d'acqua;

- la resistività del calcestruzzo è elevata, come nel caso di strutture carbonatate operanti in ambienti secchi o a bassa umidità relativa.

In queste tre condizioni specifiche si parla rispettivamente di controllo cinetico di passività, controllo di diffusione di ossigeno e di controllo ohmico.

### 1.1.3 Velocità di corrosione

La velocità di corrosione è la velocità della penetrazione del fenomeno corrosivo ed è misurata in  $\mu\text{m}/\text{anno}$  o in unità elettrochimiche, cioè in  $\text{mA}/\text{m}^2$ . Ad esempio, un valore di velocità di corrosione di  $1 \text{ mA}/\text{m}^2$  per un acciaio corrisponde ed a una perdita in peso di  $9 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{anno}$  ed una velocità di penetrazione di  $1,17 \mu\text{m}/\text{anno}$ . Si può considerare trascurabile una velocità di corrosione delle armature inferiore a circa  $1,5\text{-}2 \mu\text{m}/\text{anno}$ . La corrosione delle armature non è più trascurabile per valori di velocità di penetrazione di  $2 \mu\text{m}/\text{anno}$  in quanto iniziano ad accumularsi prodotti di corrosione sulla superficie delle armature la cui espansione provoca la fessurazione ed il successivo distacco del copriferro. Il principale fattore che controlla la velocità di corrosione nel calcestruzzo è il suo contenuto di umidità. Il calcestruzzo assorbe l'acqua dall'umidità esterna molto più rapidamente di quanta ne rilasci e il contenuto d'acqua a livello delle armature è mediamente più elevato di quello di equilibrio con l'umidità dell'atmosfera. I calcestruzzi con elevato contenuto di umidità sono caratterizzati da una elevata conducibilità elettrica ma da una ridotta velocità di apporto di ossigeno. Il processo che governa la velocità di corrosione è quindi l'apporto di ossigeno e la velocità di corrosione diminuisce al crescere del contenuto di acqua, fino ad annullarsi in condizioni di saturazione. Viceversa, i calcestruzzi a basso contenuto d'acqua sono caratterizzati da alta resistività elettrica ed elevata velocità di apporto di ossigeno. La velocità di corrosione dipende quindi solo dalla conducibilità del calcestruzzo e diminuisce al diminuire del contenuto d'acqua, divenendo trascurabile quando è in equilibrio con atmosfere di umidità relativa inferiore rispettivamente al 50-60% nel caso di calcestruzzo contaminato da cloruri e al 70% nel caso di calcestruzzo carbonatato. La Figura 1.5 riporta le velocità con cui si producono i fenomeni corrosivi in alcune situazioni tipiche.

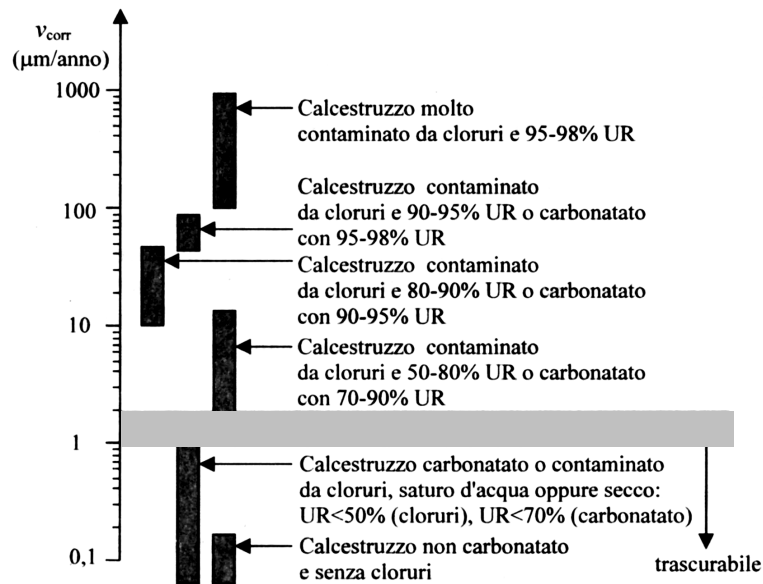


Figura 1.5 – Velocità di corrosione delle armature nelle diverse condizioni ambientali

## 1.2 PROCESSI DI TRASPORTO NEL CALCESTRUZZO <sup>[1]</sup>

Il degrado delle strutture in calcestruzzo armato è strettamente legato alle proprietà del calcestruzzo, in particolare alla sua permeabilità, in quanto questa influenza il trasporto delle specie aggressive. Il trasporto dell'acqua, dell'anidride carbonica, dei cloruri, dell'ossigeno e della corrente all'interno del calcestruzzo sono i fattori che intervengono nei fenomeni di corrosione delle armature. Questi processi sono inoltre influenzati dai legami che si stabiliscono tra le specie trasportate e i costituenti del calcestruzzo, dalle condizioni ambientali localmente presenti sulla superficie esterna della struttura e dalle loro variazioni nel tempo.

La Figura 1.6 riporta schematicamente i fattori che influenzano i processi di trasporto nel calcestruzzo.

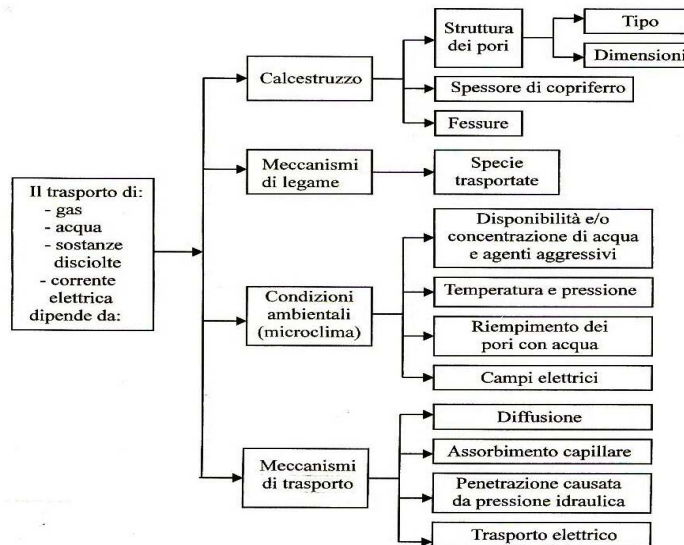


Figura 1.6 – Parametri che controllano il trasporto di sostanze all'interno del calcestruzzo

La penetrazione di specie gassose come l'anidride carbonica o l'ossigeno e la penetrazione di specie ioniche quali i cloruri ( $\text{Cl}^-$ ) è legata alla presenza o meno di acqua all'interno del calcestruzzo; la presenza di acqua ostacola l'ingresso di specie gassose mentre favorisce la penetrazione di ioni in fase liquida. L'acqua gioca quindi un ruolo fondamentale, regolando il fenomeno corrosivo. Le situazioni in cui si verificano condizioni di alternanza tra asciutto e bagnato sono le peggiori da un punto di vista corrosivistico. L'acqua è presente nella pasta cementizia come acqua capillare nei pori o come acqua adsorbita, ed è legata alle condizioni ambientali in cui è esposta la struttura.

I meccanismi di trasporto che possono avvenire nel calcestruzzo sono di quattro tipi:

- Diffusione: le specie aggressive si muovono all'interno del calcestruzzo per effetto di un gradiente di concentrazione. Le specie gassose ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) diffondono più rapidamente attraverso i pori non contenenti acqua, con una velocità di diffusione di 4-5 volte superiore rispetto a quella che si ha in condizioni di saturazione. Nel nostro caso, come nella maggiore parte dei casi reali per il calcestruzzo, non ci troviamo in una situazione stazionaria, per cui il fenomeno diffusivo è legato alla variabile temporale secondo la seconda legge di Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Dove  $C$  è la concentrazione della specie che diffonde,  $x$  è la distanza dalla superficie,  $t$  è il tempo,  $D$  è il coefficiente di diffusione.

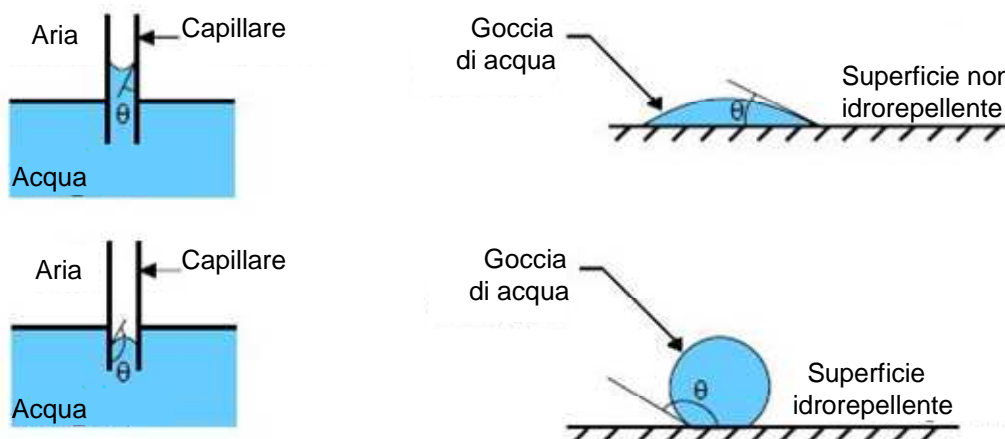
Il coefficiente  $D$  dipende dalla specie che diffonde, dalle caratteristiche del calcestruzzo e dalle condizioni ambientali. La soluzione analitica della seconda legge di Fick permette di valutare la concentrazione  $C$  della specie che diffonde, ipotizzando che il contenuto superficiale della specie diffondente  $C_s$  rimanga costante così come il suo coefficiente di diffusione  $D$ , cioè nel caso in cui il calcestruzzo sia omogeneo ( $D$  non varia con la profondità):

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

dove:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

- Assorbimento capillare: questo meccanismo dipende dalla porosità del calcestruzzo, dalle caratteristiche del liquido quali densità, viscosità, tensione superficiale e dall'angolo di contatto,  $\theta$ , tra liquido e pareti del poro capillare (Figura 1.7). Le forze capillari aumentano al diminuire della viscosità del liquido e delle dimensioni del poro. Possono essere abbattute mediante l'uso di rivestimenti idrorepellenti.



**Figura 1.7** – Assorbimento capillare

- Permeazione: fenomeno che si verifica quando le specie aggressive si muovono all'interno del calcestruzzo per effetto di una differenza di pressione. Tramite la legge di Darcy è possibile valutare il flusso generato da un gradiente di pressione:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{K \cdot \Delta P \cdot A}{L \cdot \mu}$$

dove  $dq/dt$  [ $m^3/s$ ] è il flusso attraverso il calcestruzzo,  $\Delta P$  [Pa] è il gradiente di pressione,  $K$  [ $m^2$ ] è il coefficiente di permeabilità intrinseco del calcestruzzo,  $A$  [ $m^2$ ] è la superficie relativa alla prova,  $L$  [m] è lo spessore attraversato,  $\mu$  [ $N \cdot s/m^2$ ] è la viscosità del fluido. Per il calcestruzzo viene definito un coefficiente di permeabilità all'acqua e un coefficiente di permeabilità ai gas.

- Trasporto elettroforetico: fenomeno di trasporto all'interno del calcestruzzo generato da campi elettrici di origine interna (dovuti a processi corrosivi con aree catodiche e anodiche ben separate) o esterna (a causa di correnti disperse o a seguito dell'applicazione di tecniche elettrochimiche di prevenzione e protezione). Induce un trasporto di materia e crea disuniformità di composizione all'interno della soluzione dei pori. A questi gradienti di concentrazione sono associati conseguenti processi diffusivi che ripristinano la distribuzione uniforme.

Nei casi reali il trasporto delle specie aggressive avviene tramite una combinazione dei meccanismi citati, ed è fortemente dipendente dalle proprietà del calcestruzzo indurito. La porosità del calcestruzzo, che dipende dal rapporto  $a/c$  e dal grado di idratazione, influenza e regola le cinetiche dei vari meccanismi di trasporto.

### 1.3 CORROSIONE DA CLORURI <sup>[1-5]</sup>

Le armature delle strutture in calcestruzzo armato sono frequentemente soggette all'attacco corrosivo causato da cloruri. Sebbene attualmente i cloruri non possano essere introdotti tramite materie prime inquinate, se non in bassissima concentrazione, in passato ne è stato fatto uso. La presenza di cloruri è attualmente attribuibile ai fattori ambientali in cui la struttura è messa in opera. Possono derivare dall'acqua di mare, se la struttura è posta in prossimità di zone marittime o derivare dai sali antigelo sparsi in corrispondenza di ponti o viadotti nella stagione invernale. Una volta raggiunto un livello critico alla superficie delle armature, i cloruri causano la distruzione del film di passività. Il fenomeno corrosivo si sviluppa in breve tempo e con alta velocità, caratteristica del fenomeno localizzato (anche superiore a 1mm/anno).

### 1.3.1 Meccanismo di corrosione per pitting

La corrosione per pitting in condizioni di pH elevato avviene sotto forma di un attacco localizzato. In queste condizioni il ferro è passivo e in presenza di acqua ed ossigeno non si corrode a meno che non intervengano agenti esterni come i cloruri che possano causare la rottura del film protettivo. La morfologia dell'attacco è quella tipica della forma di corrosione localizzata del *pitting* (Figura 1.8). Le aree in condizioni di attività non più protette dallo strato passivante (aree anodiche) e le aree ancora passive su cui ha luogo la riduzione dell'ossigeno (aree catodiche) danno luogo ad una circolazione di corrente. Il passaggio di corrente dalle aree anodiche a quelle catodiche fa sì che l'aggressività in corrispondenza della zona anodica aumenti, a seguito dell'aumento dei cloruri trasportati dalla corrente e della sua graduale acidificazione (a causa dell'idrolisi dei prodotti di corrosione, il pH all'interno del *pit* può scendere a valori inferiori a 3). Il film di passività della zona catodica invece è rafforzato in quanto in questa zona si produce alcalinità e vengono allontanati i cloruri. Si dice che in queste condizioni il processo diventi autocatalitico. La velocità di penetrazione della corrosione può arrivare fino a 1 mm/anno.

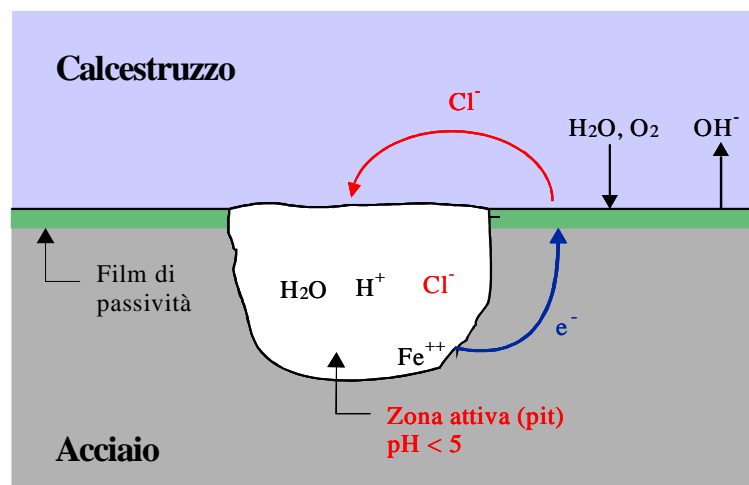
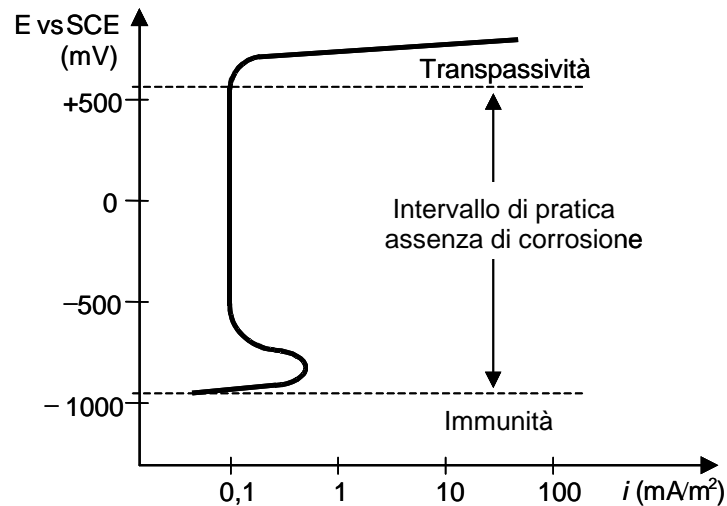


Figura 1.8 – Circolazione di corrente fra le diverse aree coinvolte nel fenomeno di pitting

### 1.3.2 Potenziale di pitting

Da un punto di vista corrosionistico, l'acciaio immerso in un calcestruzzo alcalino e non inquinato da cloruri presenta la caratteristica anodica tipica di un materiale a comportamento attivo-passivo (Figura 1.9).



**Figura 1.9** – Caratteristica anodica dell'acciaio al carbonio in un calcestruzzo alcalino privo di cloruri

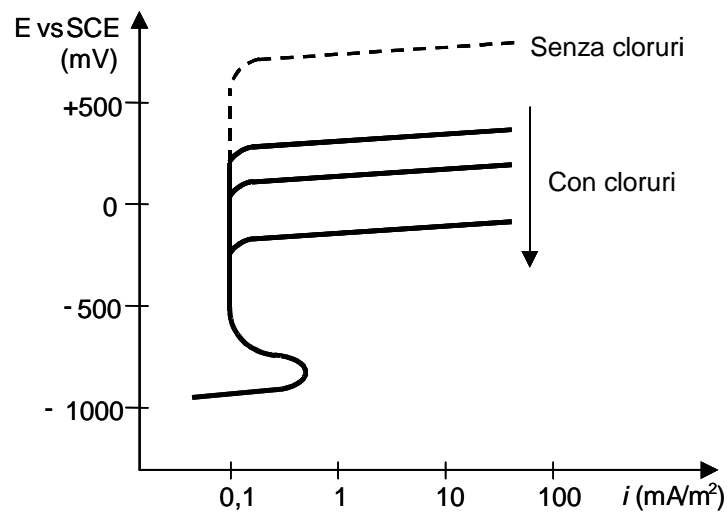
La caratteristica anodica si divide in 4 zone:

- una zona di immunità, individuata da potenziali inferiori a circa -1 V SCE. Qui la dissoluzione del ferro è termodinamicamente sfavorita;
- un intervallo di passività, compreso tra circa -800 mV e +600 mV SCE. A causa della formazione sulle armature del film di passività, la corrente scambiata in senso anodico è molto bassa ( $\sim 0,1 \text{ mA/m}^2$ , con una velocità di corrosione di  $\sim 0,1 \text{ }\mu\text{m/anno}$ );
- un intervallo di attività o quasi immunità, compreso tra il valore di equilibrio,  $\sim 1 \text{ V SCE}$  e -800 mV SCE. Qui il film protettivo non si forma, ma non si distrugge se si è formato a valori di potenziale maggiori. Le armature si trovano in condizione di corrosione ma essendo in vicinanza delle condizioni di equilibrio, la velocità di attacco risulta trascurabile;
- una zona di transpassività, individuata da potenziali superiori a +600 mV SCE. Qui sulla superficie metallica si sviluppa ossigeno per ossidazione dell'acqua e si produce acidità.

L'intervallo di passività è delimitato superiormente da un valore di potenziale detto potenziale di pitting ( $E_{pit}$ ). Superato questo valore si ha la rottura localizzata del film passivo e l'attacco corrosivo di tipo localizzato del metallo. I cloruri agiscono modificando la caratteristica anodica delle armature nel calcestruzzo. Il potenziale di pitting viene spostato verso valori più bassi all'aumentare del contenuto di cloruri, con la riduzione conseguente dell'intervallo di passività delle armature (Figura 1.10). Il potenziale di pitting



viene abbassato da circa +600 mV SCE a valori inferiori a -500 mV SCE in calcestruzzi molto inquinati.

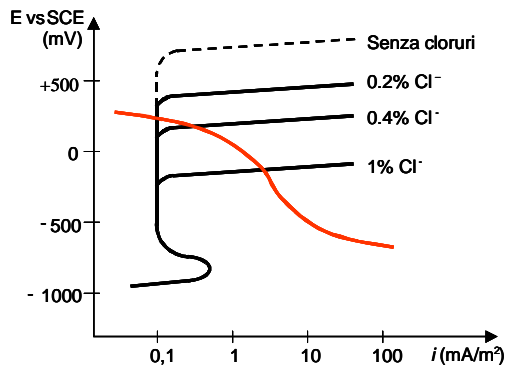


**Figura 1.10** – Caratteristica anodica dell'acciaio al carbonio al variare del contenuto di cloruri

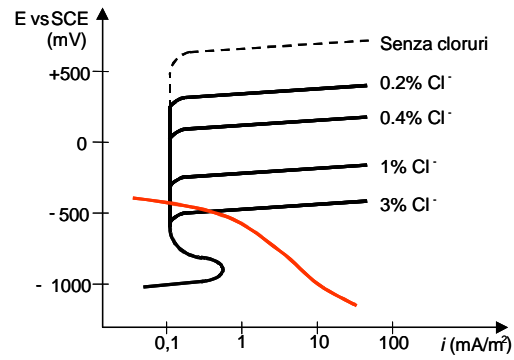
Il potenziale di pitting, a parità di contenuto di cloruri, diminuisce al crescere dell'acidità della soluzione contenuta nei pori del calcestruzzo ed all'aumentare della temperatura.

### 1.3.3 Contenuto critico di cloruri

L'attacco corrosivo avviene quando nel calcestruzzo a contatto con le armature si raggiunge una concentrazione di cloruri sufficientemente elevata. Il tenore critico di cloruri che provoca il danneggiamento del film protettivo dipende dal potenziale elettrochimico delle armature che dipende dalla quantità di ossigeno in prossimità della loro superficie. Nelle strutture esposte all'atmosfera l'ingresso dell'ossigeno non è ostacolato. Il potenziale delle armature è prossimo a 0 V SCE. In queste condizioni in calcestruzzi non carbonatati ( $\text{pH} > 13$ ) il rischio di corrosione è basso per tenori di cloruri inferiori allo 0,4% ed elevato per concentrazioni maggiori dell' 1% (in peso rispetto al contenuto di cemento, Figura 1.11a).



**Figura 1.11a** – Caratteristiche anodica e catodica per un calcestruzzo esposto all'atmosfera



**Figura 1.11b** – Caratteristiche anodica e catodica per un calcestruzzo immerso in acqua

In strutture immerse, l'apporto di ossigeno è molto ridotto per cui le armature sono caratterizzate da potenziali compresi tra -400 e -600 mV SCE. In queste condizioni il tenore critico di cloruri è più elevato, anche di un ordine di grandezza rispetto a quello misurato per le strutture aeree (Figura 1.11 b). Se i cloruri sono di provenienza esterna, il rischio di corrosione delle armature è legato alla cinetica di trasporto degli ioni cloruro all'interno del calcestruzzo e quindi dipende dalla sua porosità (e da tutti i fattori che contribuiscono a determinarla), dalla composizione e dalla presenza di fessure.

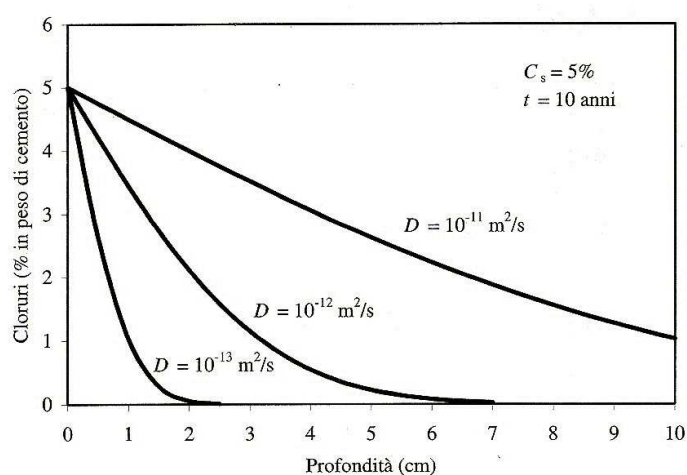
Per la corrosione delle armature sono pericolosi solo i cloruri disciolti nell'acqua contenuta nei pori, non quelli legati chimicamente ai costituenti della matrice cementizia sotto forma di sali insolubili. Quando alla superficie delle armature si raggiungono concentrazioni di cloruri molto elevate, l'attacco può interessare aree estese, cambiando morfologia ma non il meccanismo di attacco.

### 1.3.4 Tempo di innesco

La corrosione può iniziare solo quando alla superficie delle armature il tenore di cloruri raggiunge il valore critico. Il tempo necessario perché questo avvenga è definito tempo di innesco della corrosione. Il tempo di innesco dipende dalla concentrazione dei cloruri sulla superficie esterna del calcestruzzo, dalla porosità del calcestruzzo, dallo spessore di copriferro e dal contenuto critico di cloruri (Paragrafo 1.3.3). I profili di concentrazione utilizzati per la descrizione dell'andamento della penetrazione dei cloruri all'interno del calcestruzzo sono ricavati utilizzando la soluzione analitica della seconda legge di Fick (Figura 1.12). Il processo di trasporto nel calcestruzzo coinvolge anche altri meccanismi di penetrazione oltre alla diffusione; tuttavia, i profili di concentrazione dei cloruri si possono prevedere con un'equazione formalmente identica, considerando nel calcolo il coefficiente

di diffusione effettivo (o apparente) che tiene conto anche degli altri processi di trasporto. Il contenuto superficiale di cloruri dipende dal posizionamento della struttura, dall'orientamento della sua superficie, dalla concentrazione dei cloruri nell'atmosfera e dalle condizioni di esposizione. Ad esempio nelle strutture esposte in ambiente marino, i valori più elevati si misurano nella zona degli spruzzi.

I valori del coefficiente di diffusione effettivo variano da  $10^{-13}$  a  $10^{-10}$   $m^2/s$ ; questo coefficiente dipende dalle caratteristiche del calcestruzzo: dalla permeabilità e dai fattori che la influenzano (il rapporto  $a/c$ , la modalità di messa in opera, la maturazione, la presenza di fessurazioni). Nella Figura 1.9 sono rappresentati i profili di concentrazione dei cloruri al variare del coefficiente di diffusione.



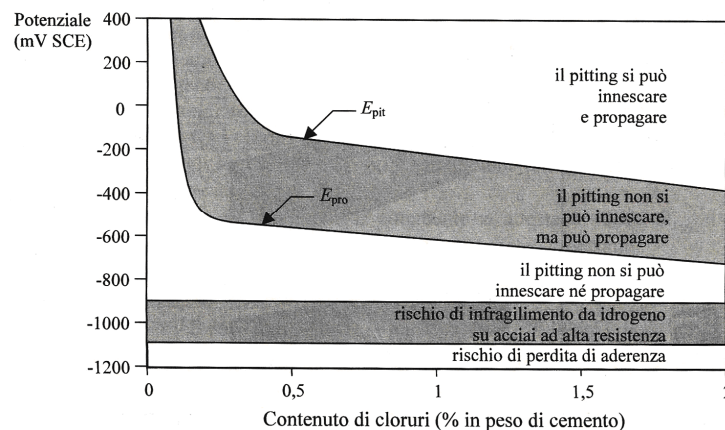
**Figura 1.12** – Profili di penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo, dopo 10 anni di esposizione con una concentrazione superficiale del 5%, al variare del coefficiente di diffusione

### 1.3.5 Velocità di propagazione

L'attacco corrosivo sulle armature provocato da cloruri può comportare in tempi brevi condizioni di degrado sulla struttura non accettabili. Nelle strutture esposte all'atmosfera, la velocità di corrosione può assumere valori da qualche decina di  $\mu m/anno$  a  $1 mm/anno$ , al crescere dell'umidità relativa (70–95%) e del tenore di cloruri in peso rispetto al cemento (1-3%). In strutture immerse costantemente in acqua, se innescata, la corrosione ha una velocità di corrosione è molto ridotta a causa del limitato apporto di ossigeno alla superficie delle armature.

Una volta innescata la corrosione, il meccanismo del pitting provoca un aumento di acidità e di cloruri nella zona anodica. Questo fa sì che la propagazione della corrosione possa avvenire anche se il potenziale delle armature viene abbassato. Per fermare l'attacco

corrosivo e ripristinare le condizioni di passività è necessario raggiungere un valore di potenziale, detto potenziale di protezione ( $E_{pro}$ ), inferiore a  $E_{pit}$ . Nell'intervallo di potenziale compreso tra  $E_{pit}$  ed  $E_{pro}$ , non si ha innesco della corrosione ma, se l'attacco è già innescato, questo si propaga (Figura 1.13). I fattori che influenzano il potenziale di protezione sono il tenore di cloruri, il pH, la temperatura ed è indicativamente 300 mV più negativo di  $E_{pit}$ .



**Figura 1.13** – Campi di potenziale in relazione al contenuto di cloruri in cui si innesca e può propagare la corrosione nel calcestruzzo armato

## 1.4 PREVENZIONE DELLA CORROSIONE <sup>[1]</sup>

La prevenzione della corrosione delle armature e delle altre forme di degrado del calcestruzzo armato deve essere affrontata in ogni fase della realizzazione dell'opera. Si sviluppa poi durante la fase di realizzazione della struttura e con l'eventuale utilizzo di mezzi di prevenzione e programmati cicli di ispezione e manutenzione.

I costi di una prevenzione adeguata, effettuata in sede di progetto e di realizzazione della struttura, sono minimi rispetto ai risparmi sui costi di gestione e di manutenzione ordinaria e straordinaria quali interventi di protezione e ripristino effettuati in tempi successivi.

### 1.4.1 Qualità del calcestruzzo

Il degrado di strutture in calcestruzzo armato, ha portato ad introdurre il concetto di durabilità e la definizione di vita utile o vita di servizio. Si definisce vita utile di una struttura il periodo di tempo in cui è in grado di mantenere i requisiti previsti di sicurezza, stabilità, funzionalità, senza richiedere costi straordinari di manutenzione. Le specifiche di un calcestruzzo durevole nei confronti dei diversi tipi di degrado e la corrosione delle

armature, si basano sulle norme EN 206<sup>[6]</sup> (cui fa riferimento anche il decreto ministeriale del 1996<sup>[7]</sup>) e sull'Eurocodice 2<sup>[8]</sup>.

Queste norme si riferiscono alla durabilità delle opere in calcestruzzo armato; l'Eurocodice 2<sup>[5]</sup> afferma che: "Una struttura deve essere progettata e costruita in modo che con accettabile probabilità rimanga adatta all'uso per il quale è prevista, tenendo conto della sua vita prevista". Secondo queste norme le classi di esposizione ambientale si possono definire ed impongono vincoli in funzione dell'aggressività dell'ambiente per garantire una vita di servizio minima alla struttura di almeno 50-60 anni.

La norma EN 206<sup>[6]</sup> (Figura 1.14) definisce le classi di esposizione ambientale e, per ciascuna di esse, prescrive i valori massimi del rapporto  $a/c$  e minimi del dosaggio di cemento. Con tale normativa viene definito lo sviluppo della resistenza meccanica in funzione del rapporto  $a/c$ , della classe di resistenza del cemento, del tempo di stagionatura e delle condizioni ambientali durante tale periodo. L'Eurocodice 2<sup>[8]</sup> prescrive lo spessore minimo di copriferro per ogni classe di esposizione prevista dalla EN 206<sup>[6]</sup>.

Classe di esposizione		Max. $a/c$	Min. $R_{ck}$ (MPa)	Min. cemento (kg/m <sup>3</sup> )	Aria inglobata (%)
Nessun rischio	X0	-	15	-	-
Corrosione da carbonatazione	XC1	0,65 (0,60)	25 (30)	260 (280)	-
	XC2	0,60 (0,60)	30 (30)	280 (280)	-
	XC3	0,55 (0,55)	37 (37)	280 (300)	-
	XC4	0,50 (0,50)	37 (37)	300 (320)	-
Corrosione da cloruri da acqua di mare	XS1	0,50 (0,50)	37 (37)	300 (320)	-
	XS2	0,45 (0,45)	45 (45)	320 (350)	-
	XS3	0,45 (0,45)	45 (45)	340 (350)	-
Corrosione da cloruri da altre fonti	XD1	0,55 (0,55)	37 (37)	300 (300)	-
	XD2	0,55 (0,50)	37 (37)	300 (320)	-
	XD3	0,45 (0,45)	45 (45)	320 (350)	-
Attacco da gelo-disgelo	XF1	0,55 (0,55)	37 (37)	300 (300)	-
	XF2	0,55 (0,50)	30 (37)	300 (320)	4%
	XF3	0,50 (0,50)	37 (37)	320 (320)	4%
	XF4	0,45 (0,45)	37 (45)	340 (350)	4%
Ambienti chimici aggressivi	XA1	0,55 (0,55)	37 (37)	300 (300)	-
	XA2	0,50 (0,50)	37 (37)	320 (320)	-
	XA3	0,45 (0,45)	45 (45)	360 (350)	-

Figura 1.14 – Classi di esposizione definite dalla normativa EN 206<sup>[6]</sup>

In particolari condizioni di esposizione ambientale, soprattutto in presenza di cloruri, le normative possono essere inadeguate. E' quindi necessario l'utilizzo di ulteriori prescrizioni per evitare l'insorgere dei fenomeni corrosivi.

## **1.5 MISURE DI PROTEZIONE AGGIUNTIVA <sup>[1]</sup>**

In alcuni casi è necessario ricorrere a delle misure di protezione aggiuntiva. Le condizioni che portano all'introduzione delle misure di protezione aggiuntiva sono molteplici: l'elevata aggressività dell'ambiente, l'impossibilità di avere spessori di copriferro adeguati, l'indisponibilità di calcestruzzi di qualità oppure una vita di servizio richiesta particolarmente lunga. Questi interventi sono detti di protezione aggiuntiva perché intervengono ad aumentare la protezione delle armature già garantita dallo spessore di copriferro.

L'aumento della durabilità della struttura è effettuato ricorrendo a misure di prevenzione basate su interventi che modificano le caratteristiche del calcestruzzo, delle armature o dell'ambiente esterno. Le misure di protezione aggiuntiva operano controllando il processo anodico di ossidazione delle armature, la circolazione di corrente e l'ingresso di ossigeno nel calcestruzzo. Le caratteristiche protettive del calcestruzzo possono essere migliorate sia riducendo il rapporto *a/c* mediante l'impiego di additivi fluidificanti, di prodotti pozzolanici o di scoria d'altoforno, sia rafforzando le condizioni di passività delle armature mediante l'utilizzo ad esempio degli inibitori di corrosione.

Le misure di protezione aggiuntiva trovano largo impiego negli ambienti contenenti cloruri poiché consentono di aumentare il tempo di innesco della corrosione.

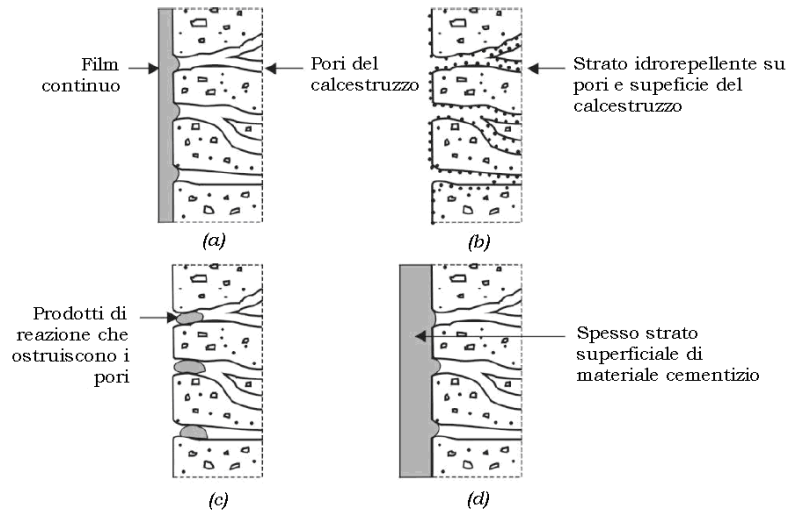
### **1.5.1 Trattamenti superficiali**

La penetrazione degli agenti aggressivi può essere ostacolata applicando un rivestimento impermeabile ed idealmente senza difetti sulla superficie del calcestruzzo. Lo strato così creato non consente l'evaporazione dell'acqua che si accumula nel calcestruzzo nel momento dell'applicazione del trattamento.

I trattamenti attualmente più utilizzati sono quelli che offrono una barriera all'ingresso dell'acqua ma ne permettono l'evaporazione verso l'esterno. La riduzione del contenuto di acqua nel calcestruzzo consente di ridurre le forme di attacco verso il calcestruzzo e verso le armature (corrosione). Tutti i trattamenti che permettono l'evaporazione dell'acqua

contenuta nel calcestruzzo non sono efficaci contro la penetrazione dei gas, come ossigeno ed anidride carbonica.

I principali trattamenti superficiali del calcestruzzo sono: rivestimenti organici a film continuo, trattamenti idrorepellenti che contrastano l'assorbimento d'acqua, trattamenti che ostruiscono i pori e rivestimenti cementizi ad elevato spessore (Figura 1.15).



**Figura 1.15** - Trattamenti superficiali del calcestruzzo: (a) rivestimenti organici, (b) trattamento idrorepellente, (c) ostruzione delle porosità da prodotti di reazione, (d) barriera cementizia

L'effetto dei trattamenti superficiali sulla corrosione delle armature è l'aumento del periodo di innesco. Una volta che la corrosione è innescata, solo i trattamenti che oppongono una barriera all'acqua riducono la velocità di corrosione e solo nel caso che questa sia dovuta alla carbonatazione. Per ridurre la penetrazione dell'acqua e dei cloruri i trattamenti idrorepellenti sembrano essere i più efficaci.

## 1.5.2 Armature resistenti a corrosione

Sono utilizzate armature con una maggiore resistenza alla corrosione rispetto alle armature in acciaio al carbonio in condizioni di elevata aggressività ambientale o nel caso in cui la vita richiesta alla struttura sia molto elevata. La particolare composizione chimica degli acciai inossidabili ed i rivestimenti con resine epossiliche o zinco sulle armature ne garantiscono l'elevata resistenza a corrosione.

Gli acciai inossidabili sono leghe ferrose con un contenuto minimo di cromo del 12%, che conferisce loro la capacità di ricoprirsi di un film protettivo costituito principalmente da ossido di cromo. Questi in funzione della loro microstruttura, possono essere suddivisi in

quattro classi: ferritici, austenitici, martensitici e duplex (con struttura austeno-ferritica). Solo gli acciai austenitici e duplex sono raccomandati, grazie alla loro elevata resistenza alla corrosione, ad essere utilizzati come armature nel calcestruzzo. La resistenza a corrosione migliora all'aumentare del contenuto di cromo, molibdeno e azoto. L'innescamento della corrosione localizzata avviene in presenza di tenori di cloruri molto più elevati rispetto a quelli che si hanno con le armature di acciaio al carbonio. L'utilizzo di armature di acciaio al carbonio accoppiato alle armature di acciaio inossidabile non porta ad un significativo aumento della velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio, poiché la macrocoppia non produce effetti apprezzabili. Inoltre barre in acciaio inossidabile non presentano problemi se vengono tagliate o danneggiate in cantiere, a differenza delle armature zincate o rivestite.

Le armature di acciaio zincato consentono di prevenire o ritardare la corrosione in strutture soggette a carbonatazione o debolmente inquinate da cloruri. Lo strato protettivo è costituito da idrossido e ossido di zinco ed è stabile e compatto se formato in un pH compreso tra 12 e 12.8. Lo strato protettivo si forma nelle prime ore dopo il getto, quando cioè il pH della soluzione nei pori è minore di 13. Il film protettivo riduce la velocità del processo anodico di corrosione ed ostacola i processi catodici di riduzione di ossigeno e, nelle condizioni in cui è possibile, di sviluppo di idrogeno. In calcestruzzi alcalini ed inquinati da cloruri, il rivestimento di zinco può essere soggetto ad un attacco localizzato per un tenore di cloruri superiore a 1-1,5% rispetto al peso di cemento. Se la corrosione localizzata si innesca, la velocità di corrosione rimane bassa rispetto a quella dell'acciaio, poiché le superfici zincate costituiscono un pessimo catodo.

Le armature rivestite con resine epossidiche si basano sul principio di isolare l'armatura e proteggerla dagli agenti aggressivi. Le proprietà protettive del rivestimento dipendono in primo luogo dal suo spessore e dalla sua integrità. Negli ultimi anni, in seguito a gravi insuccessi, sono stati espressi dubbi sul fatto che il rivestimento epossidico sia in grado di assicurare la protezione su tempi molto lunghi in ambienti fortemente inquinati da cloruri. Il rivestimento comporta anche l'isolamento elettrico delle armature, ciò impedisce sia l'applicazione della protezione catodica, unico metodo per contrastare la corrosione da cloruri una volta innescata, sia la misura del potenziale di corrosione, metodo per il monitoraggio della corrosione delle armature.



### 1.5.3 Inibitori di corrosione

Gli inibitori di corrosione sono dei composti chimici che vengono aggiunti all'impasto in piccola quantità allo scopo di inibire la corrosione dell'acciaio nel calcestruzzo. L'aggiunta di queste sostanze non deve avere effetti negativi sulle proprietà del calcestruzzo fresco ed indurito (tempo di presa, resistenza a compressione) e non deve modificare la microstruttura dei prodotti di idratazione. Possono essere impiegati sia aggiunti alla miscela durante la fase di confezionamento del calcestruzzo per prevenire la corrosione, sia nelle malte da ripristino. In passato si è fatto largo uso di una miscela a base di nitrito di calcio ma a causa della sua tossicità negli ultimi anni sono stati messi in commercio nuovi tipi di inibitori a base organica. Peraltro, data la recente introduzione, non si conosce il loro comportamento a lungo termine.

Tutti gli aspetti legati agli inibitori sono affrontati nel Capitolo 2.

### 1.5.4 Tecniche elettrochimiche

La durabilità delle strutture in calcestruzzo armato può essere aumentata anche tramite l'utilizzo di varie tecniche elettrochimiche di controllo, prevenzione e ripristino:

- protezione catodica: si applica a strutture già corrose, soprattutto da cloruri. La polarizzazione imposta in senso catodico rende il potenziale delle armature più negativo di quello di corrosione libera. Si riduce così la velocità di corrosione fino ad annullarla se il potenziale raggiunge valori più negativi del valore di ripassivazione.
- prevenzione catodica: si applica a strutture nuove per cui è previsto il funzionamento in ambienti molto aggressivi o è prevista una vita di esercizio molto lunga. La diminuzione di potenziale dovuta alla polarizzazione imposta alla struttura consente di mantenere le condizioni di passività anche con un tenore di cloruri elevato. Si ottiene applicando densità di corrente di  $1-2\text{mA/m}^2$  che producono diminuzioni di potenziale di almeno  $100-200\text{mV}$ . I valori di potenziale raggiunti permettono di aumentare di circa un ordine di grandezza il contenuto critico di cloruri. Questi tenori difficilmente saranno raggiunti nella vita di servizio della struttura;
- ricalcinizzazione elettrochimica e rimozione elettrochimica dei cloruri: sono tecniche temporanee di bonifica che modificano la composizione del calcestruzzo a contatto con le armature. La prima agisce riportando condizioni di alcalinità nella

vicinanza delle armature in un calcestruzzo carbonatato, la seconda riducendo il contenuto di cloruri a livello delle armature. Queste due tecniche hanno lo scopo di riportare il calcestruzzo alle condizioni protettive iniziali.

## 1.6 COSTI <sup>[1]</sup>

Le prestazioni e l'affidabilità di alcune di queste misure preventive, data la loro introduzione attorno agli anni '70 del secolo scorso, non sono ancora note poiché non esiste ancora sufficiente esperienza che consenta di conoscere il loro comportamento in tempi lunghi. L'utilizzo di queste tecniche preventive comporta un aumento dei costi di investimento. È possibile dare un'indicazione dei costi delle varie tecniche di protezione aggiuntive anche se le prestazioni delle diverse protezioni non sono confrontabili e variano in base al campo di applicazione. Ad esempio, le armature zincate o rivestite con resine epossidiche hanno un costo circa doppio rispetto a quelle normali in acciaio al carbonio, mentre quelle in acciaio inossidabile circa 6–9 volte maggiore; l'impiego di inibitori ad alti dosaggi può arrivare anche a raddoppiare il costo del calcestruzzo. Il costo della protezione catodica è di circa 100 €/m<sup>2</sup>, mentre quello dei rivestimenti di circa 25 €/m<sup>2</sup>.

# Inibitori di corrosione nel calcestruzzo

Come già discusso nel Capitolo 1, le strutture in calcestruzzo armato confezionate correttamente (seguendo le normative e un mix design appropriato) presentano un'elevata durabilità in molte condizioni di esposizione. In merito alla corrosione delle armature, il copriferro in calcestruzzo svolge nei confronti delle armature sia un'azione di protezione fisica, in quanto ostacola la penetrazione di agenti aggressivi dall'esterno (cloruri ed anidride carbonica), sia un'azione chimica, poiché la pasta idratata, essendo alcalina, fornisce un ambiente passivante per le armature. L'utilizzo di inibitori di corrosione è una tecnica di protezione aggiuntiva che può essere adottata per aumentare la resistenza a corrosione delle armature nelle strutture operanti in condizioni ambientali aggressive. Il lavoro di tesi svolto si propone di studiare l'influenza e gli effetti di alcuni inibitori organici sulla corrosione delle armature provocata da cloruri al fine di selezionare l'inibitore più efficace. Secondo la normativa ISO 8044<sup>[9]</sup>, si definisce inibitore di corrosione una sostanza che, aggiunta in un particolare ambiente, diminuisce l'entità dell'attacco corrosivo dell'ambiente sul metallo, senza modificare le caratteristiche chimiche dell'ambiente. Le sostanze che impediscono o rallentano la corrosione delle armature possono essere sia di natura organica che di natura inorganica. Alcune di queste però possono avere effetti collaterali sulle proprietà del calcestruzzo fresco e indurito o presentare proprietà nocive non accettabili, quali inquinamento ambientale o tossicità per l'uomo.

Le tipologie di inibitori di corrosione presenti sul mercato possono essere classificate secondo<sup>[10, 11]</sup>:

- la loro *natura chimica*: inibitore di tipo organico o inorganico;
- il *meccanismo elettrochimico*: inibitori ad azione catodica, anodica o mista;
- *l'interazione con la superficie metallica*: inibitori filmanti o di adsorbimento;
- il *metodo di applicazione*: inibitori massivi<sup>[10-41]</sup> aggiunti nella fase di confezionamento del calcestruzzo (ACI: *Admixed Corrosion Inhibitors*), o

migranti<sup>[10,42-50]</sup> da utilizzare durante le opere di ripristino già esistenti (MCI: *Migrating Corrosion Inhibitors*).

Gli inibitori massivi trovano impiego durante la fase di confezionamento del calcestruzzo e sono miscelati direttamente con l'acqua di impasto. Gli inibitori migranti sono utilizzati tramite applicazioni superficiali, direttamente su calcestruzzo o mediante malte da ripristino, su strutture in cui la corrosione si è già innescata. Le sostanze inibenti più utilizzate in passato erano costituite da prodotti inorganici a base di nitriti (inibitore massivo) e a base di monofluorofosfato di sodio (MFP), un inibitore migrante. Per quanto riguarda gli inibitori costituiti da miscele organiche, i più diffusi sono quelli a base di ammine e alcanolammine (utilizzati sia come inibitori massivi che migranti), ed emulsioni di acidi grassi e carbossilici<sup>[10, 11]</sup>. Come già introdotto, le proprietà del calcestruzzo fresco e indurito, quali il tempo di presa, lavorabilità e resistenza a compressione, non devono essere influenzate negativamente dall'aggiunta delle sostanze inibenti. Per ovviare a questo problema sono utilizzati, durante il confezionamento, oltre al principio attivo inibente anche additivi quali tensioattivi, stabilizzanti e tamponi. Gli inibitori di corrosione agiscono sulle caratteristiche elettrochimiche del processo corrosivo, aumentando il tempo di innesco della corrosione, il tempo di propagazione o entrambi. Un altro effetto attribuibile agli inibitori è il rallentamento della penetrazione degli agenti aggressivi nel calcestruzzo. Questo fenomeno è dovuto alla precipitazione di complessi che si formano tra inibitore e ioni calcio che ostruiscono i pori della pasta cementizia, provocando una diminuzione della porosità. Questo effetto secondario però non si può considerare come un effetto inibente poiché la diminuzione di porosità della pasta cementizia, e quindi del tempo di penetrazione, si può ottenere anche con diversi accorgimenti nel mix design durante la fase di progetto della struttura.

## 2.1 EFFETTO SULLA VITA UTILE <sup>[10]</sup>

La *vita utile* è il periodo di tempo in cui una struttura è in grado di mantenere i requisiti di sicurezza, stabilità e funzionalità senza richiedere spese straordinarie per la manutenzione. La vita utile può essere divisa in due fasi: la fase di *innesco* e la fase di *propagazione*. Nella fase di innesco si verificano i fenomeni che portano alla perdita delle condizioni di passività delle armature; nella fase di propagazione si ha il vero e proprio avanzamento dell'attacco corrosivo.

Gli inibitori di corrosione possono aumentare la vita utile di una struttura mediante tre effetti (Figura 2.1):

- aumento del tempo di innesco (1): l'inibitore rafforza il film di passività presente sulla superficie delle armature, incrementando così il tenore critico di cloruri che causa l'innesco della corrosione;
- aumento del tempo di innesco (1): legato ad un effetto barriera che causa il rallentamento della penetrazione dei cloruri;
- aumento del tempo di propagazione (2): l'inibitore produce una diminuzione della velocità di corrosione nel caso in cui questa sia innescata.

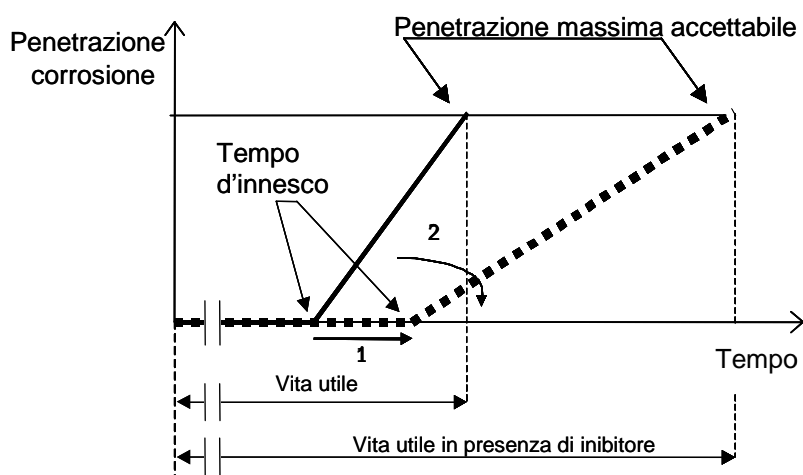


Figura 2.1 - Influenza di un inibitore sulla vita utile

Gli inibitori di corrosione nel calcestruzzo sono utilizzati soprattutto in presenza di cloruri, in rari casi nelle strutture soggette a carbonatazione.

Nel caso di una struttura soggetta ad attacco corrosivo causato da cloruri, la sua vita utile coincide con il tempo di innesco della corrosione, perchè l'attacco corrosivo è di tipo localizzato ed è caratterizzato da un'elevata velocità di penetrazione, che può raggiungere valori superiori a 1 mm/anno. L'inibitore di corrosione deve essere quindi in grado di innalzare il tenore critico di cloruri che è necessario superare per causare corrosione (0,4-1% rispetto al peso di cemento in strutture esposte all'atmosfera).

## 2.2 AZIONE DEGLI INIBITORI NEL CALCESTRUZZO <sup>[2,10,11]</sup>

I fattori che influenzano l'efficacia di un inibitore sono molti, i più importanti sono:

- la concentrazione dell'inibitore alla superficie delle armature;
- lo stato delle armature: se si trovano in stato di passività o si stanno corrodendo;
- le caratteristiche del calcestruzzo (permeabilità, pH);
- le condizioni di esposizione della struttura (tenore di cloruri e di ossigeno).

La concentrazione dell'inibitore deve essere superiore a un valore minimo, che deve essere garantito in tutta la struttura e per tutta la sua vita di servizio. L'inibitore selezionato deve essere anche compatibile con il calcestruzzo utilizzato, evitando influenze negative sulle sue caratteristiche meccaniche e di presa. Non deve, inoltre, presentare caratteristiche di tossicità o provocare inquinamento ambientale.

### 2.2.1 Dosaggio

Essendo la corrosione un processo di natura elettrochimica, essa avviene solo in presenza di un elettrolita. Gli inibitori di corrosione devono essere quindi solubili in acqua, ma non devono essere facilmente dilavati dall'acqua che penetra o bagna la struttura in cui sono utilizzati. Il dosaggio dell'inibitore nella pasta cementizia deve essere adeguato rispetto al tenore di cloruri e superiore a un tenore minimo per tutta la vita prevista della struttura e in ogni suo punto. Il valore minimo è legato alle condizioni ambientali a cui è esposta la struttura, quali temperatura, pH e concentrazione degli ioni aggressivi. La concentrazione minima di inibitore richiesta alla superficie delle armature deve essere sempre garantita poiché, nel caso in cui ci fossero zone con tenori insufficienti, queste funzionerebbero da anodo localizzato producendo un aumento dell'aggressività dell'attacco. La determinazione del dosaggio di inibitore in fase di confezionamento deve tenere conto del consumo di questo durante la vita di esercizio della struttura. Alcune cause di consumo dell'inibitore sono ad esempio le reazioni con altre specie chimiche presenti nel calcestruzzo, i processi di dilavamento o consumi in seguito a reazioni chimiche richieste per esercitare l'azione inibente. Come in seguito riportato (Paragrafi 2.3.1.1 e 2.3.1.2) è possibile effettuare una distinzione tra inibitori cosiddetti *safe* che permettono di diminuire la velocità di corrosione anche per valori di concentrazione inferiori a quella minima ( $C_{min}$ ) inibitori *unsafe* che sono efficaci solo per concentrazioni superiori ad un valore minimo.

### 2.2.2 Compatibilità con il calcestruzzo

Il calcestruzzo non deve risentire dell'aggiunta dell'inibitore, sia quando si trova nello stato fresco (lavorabilità, tempo di presa, reazioni di idratazione), sia nello stato indurito (porosità). Gli inibitori inoltre non devono reagire con i costituenti della pasta cementizia, poiché le reazioni, oltre a causarne il consumo, potrebbero provocarne la perdita d'efficacia.

### 2.2.3 Compatibilità con l'ambiente

Alcuni inibitori a base di nitriti e ammine sono attualmente classificati come sostanze tossico-nocive. L'impiego di queste sostanze può causare problemi di impatto ambientale, sicurezza e smaltimento del calcestruzzo demolito. La manipolazione e l'immagazzinamento di questi prodotti devono essere considerati quindi nei piani di sicurezza previsti dalla legislazione vigente. In Europa, leggi sulla protezione ambientale impongono vincoli all'utilizzo di alcuni inibitori. In Germania ad esempio, vi è stata una preclusione all'utilizzo di inibitori a base di nitriti, a causa del possibile impatto ambientale che possono causare. Tuttavia la nocività del prodotto non necessariamente implica un impatto sensibile, poiché questo dipende dall'effettiva disponibilità dell'agente inquinante. Questa disponibilità è legata alla possibilità di rilascio dal calcestruzzo e al seguente accumulo in concentrazioni significative nell'ambiente circostante.

## 2.3 MECCANISMO DI INIBIZIONE <sup>[2]</sup>

Nel calcestruzzo armato in presenza di cloruri, gli inibitori di corrosione possono agire:

- formando un film di passività protettivo nei confronti dei cloruri, promuovendo la stabilità degli ioni  $Fe^{3+}$  (derivanti dall'ossidazione dei composti metastabili  $Fe(OH)_2$  in  $FeOOH$ ), con un aumento del tenore critico di cloruri;
- promuovendo un adsorbimento superficiale dell'inibitore rispetto ai cloruri con una riduzione del tenore di cloruri sulla superficie passiva.

Gli inibitori si possono classificare in *anodici*, *catodici* e *misti* in relazione al processo elettrochimico parziale su cui agiscono.

### 2.3.1 Inibitori anodici

Gli inibitori anodici permettono di mantenere le condizioni di passività sulla superficie delle armature modificando il processo anodico di dissoluzione del metallo.

Questi inibitori aumentano la sovratensione associata al processo anodico, rappresentata dalla pendenza della caratteristica anodica. Questo provoca un aumento del potenziale di corrosione e una diminuzione della densità di corrente di corrosione e favorisce la formazione del film superficiale. In ambienti alcalini, come nel calcestruzzo, dove l'acciaio tende a passivarsi spontaneamente, gli inibitori anodici sono più efficaci. Questi inibitori si dividono in *ossidanti* e *non ossidanti*.

### 2.3.1.1 Inibitori anodici ossidanti

Gli inibitori anodici ossidanti (o passivanti) aumentano la sovratensione anodica e forniscono un processo catodico con una nobiltà sufficiente da portare il metallo in condizioni di passività. Questi inibitori sono chiamati *unsafe* perché sono efficaci solo se presenti in concentrazioni superiori ad un tenore critico, al di sotto del quale il processo corrosivo può essere accelerato dalla loro presenza. La relazione tra velocità di corrosione e la concentrazione di questi inibitori può essere rappresentata come riportato in Figura 2.2. Al punto C corrisponde una concentrazione di inibitore inferiore a quella minima efficace ( $C_{min}$ ) per cui la velocità di corrosione è maggiore rispetto al valore che si avrebbe in assenza dell'inibitore,  $V_{cor}$ .

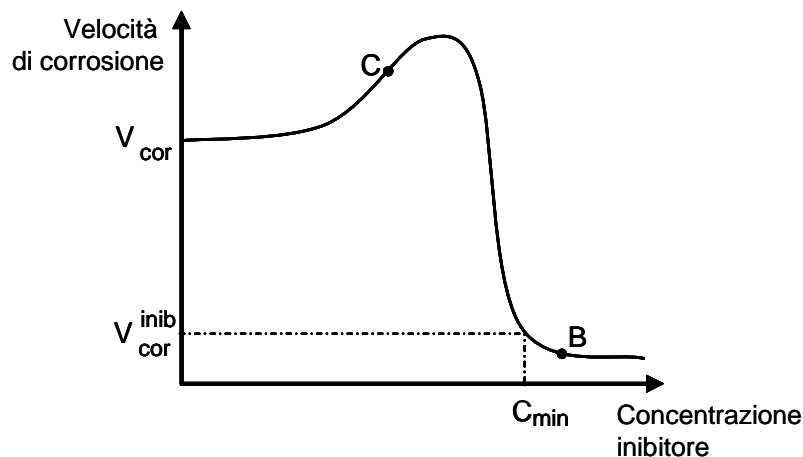


Figura 2.2 - Inibitori di corrosione *unsafe*

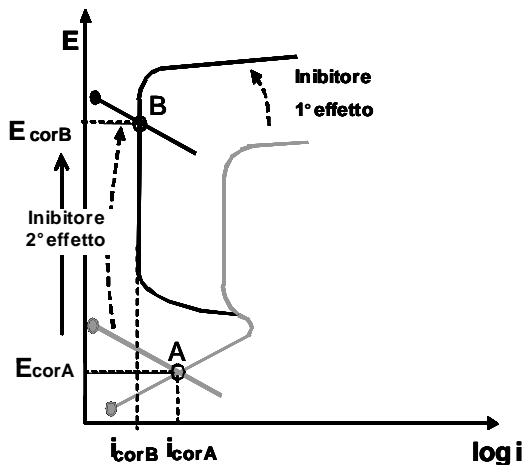
Alla classe degli inibitori ossidanti appartengono i cromati e i nitriti. In Figura 2.3 è riportato il funzionamento degli inibitori anodici passivanti. Il punto di funzionamento del sistema elettrochimico in assenza di inibitore si colloca in A. In questo caso l'armatura metallica si corrode con velocità di corrosione  $i_{corA}$  e ha un potenziale di corrosione  $E_{corA}$ . L'aggiunta dell'inibitore comporta:

- la modifica del processo anodico, allargando il campo di passività e diminuendo la corrente di passività (primo effetto);
- lo sviluppo di un differente processo catodico maggiormente nobile (secondo effetto).

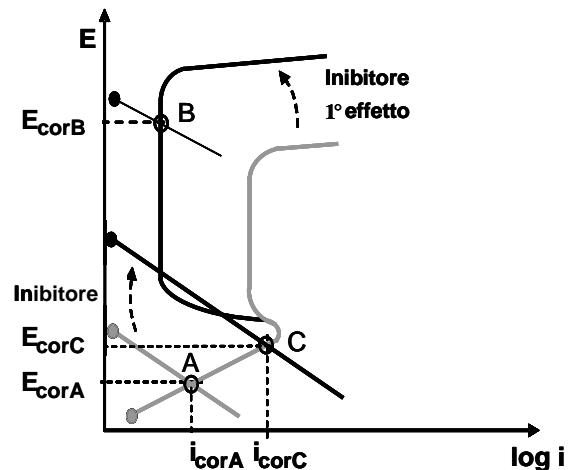


Queste modifiche delle caratteristiche elettrochimiche comportano che la curva catodica intersechi la curva anodica nel punto B, portando il sistema in passività. Ora la velocità di corrosione  $i_{corB}$  è trascurabile e pari alla corrente di passività.

Se la concentrazione dell'inibitore fosse inferiore alla soglia minima, anche localmente, si verrebbe a creare un processo catodico a potere ossidante inferiore. La caratteristica di questo processo intersecherebbe la curva anodica in corrispondenza del tratto di attività (punto C, Figura 2.4). Il metallo in questo caso non riesce a passivarsi e si corrode con velocità  $i_{corC}$ , superiore a quella che si avrebbe in assenza di inibitore ( $i_{corA}$ ). Raggiunte le condizioni di passività, il consumo di inibitore è molto ridotto; un consumo eccessivo dell'inibitore è indice di un cattivo funzionamento dell'inibitore stesso.



**Figura 2.3** - Funzionamento di un inibitore anodico passivante:  
 A) processo di corrosione senza inibitore;  
 B) processo di corrosione con corretta concentrazione di inibitore



**Figura 2.4** - Funzionamento di un inibitore anodico passivante:  
 A) processo di corrosione senza inibitore;  
 C) processo di corrosione con concentrazione di inibitore insufficiente

### 2.3.1.2 Inibitori anodici non ossidanti

Gli inibitori anodici non ossidanti modificano esclusivamente la caratteristica anodica, passivando il metallo, allargando l'intervallo di passività o riducendo la corrente di passività. Il punto di funzionamento del sistema metallo-inibitore in assenza di inibitore è rappresentato dal punto A (Figura 2.5). In assenza di un processo catodico ad alto potere ossidante, il punto di funzionamento rimarrebbe A in presenza di inibitore. Il potenziale del materiale deve essere invece portato nell'intervallo di passività rappresentato dal punto B (Figura 2.5).

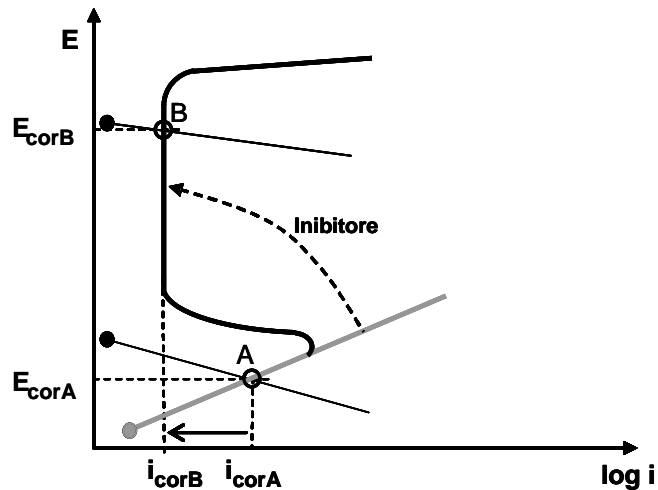


Figura 2.5 - Inibitore anodico non ossidante:

- A) processo di corrosione senza inibitore;  
 B) processo di corrosione con inibitore in presenza di un altro processo catodico a maggior potere ossidante

Questi inibitori sono quindi efficaci solo in ambienti aerati o in presenza di altre specie ossidanti. Soda, fosfati, borati, silicati e i benzoati fanno parte di questa tipologia di inibitori chiamati anche *safe*. Concentrazioni inferiori al valore minimo ( $C_{min}$ , Figura 2.6) non comportano l'aumento della velocità di corrosione a valori superiori a quella che si avrebbe in assenza di inibitori,  $V_{cor}$ .

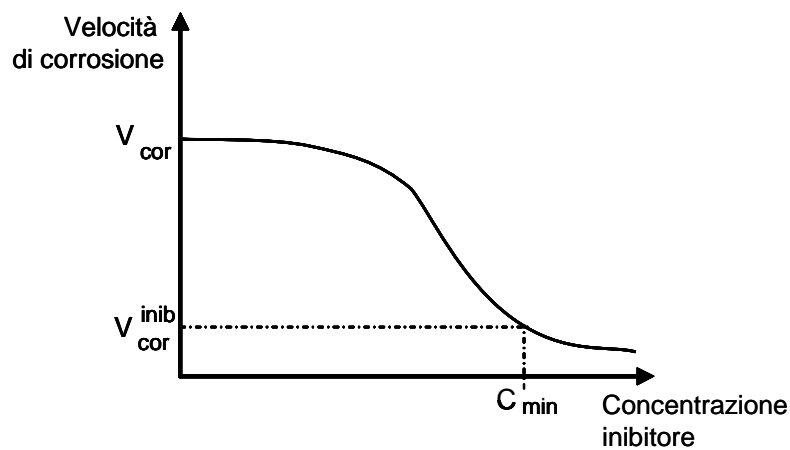


Figura 2.6 - Inibitori di corrosione così detti *safe*

### 2.3.2 Inibitori catodici

L'inibitore catodico agisce provocando un aumento della sovratensione catodica, con una diminuzione del potenziale di corrosione. In ambienti neutri o alcalini, come nel caso del calcestruzzo, il processo catodico è la riduzione di ossigeno. Gli inibitori catodici devono quindi permettere la separazione di precipitati insolubili o film adsorbiti sulla superficie del metallo. In questo modo si ostacola la diffusione dell'ossigeno alle armature, provocando un aumento della sovratensione catodica. L'influenza di questi inibitori sulla caratteristica catodica è riportata in Figura 2.7. L'aggiunta di inibitore abbassa la corrente limite di diffusione di ossigeno, abbassando il punto di funzionamento del sistema dal punto A al punto B. Questo provoca un abbassamento sia del potenziale di corrosione,  $E_{corB}$ , sia della velocità di corrosione,  $i_{corB}$ . Esempi di inibitori catodici sono: inibitori filmanti a base di zinco, magnesio, manganese e bicarbonato di calcio.

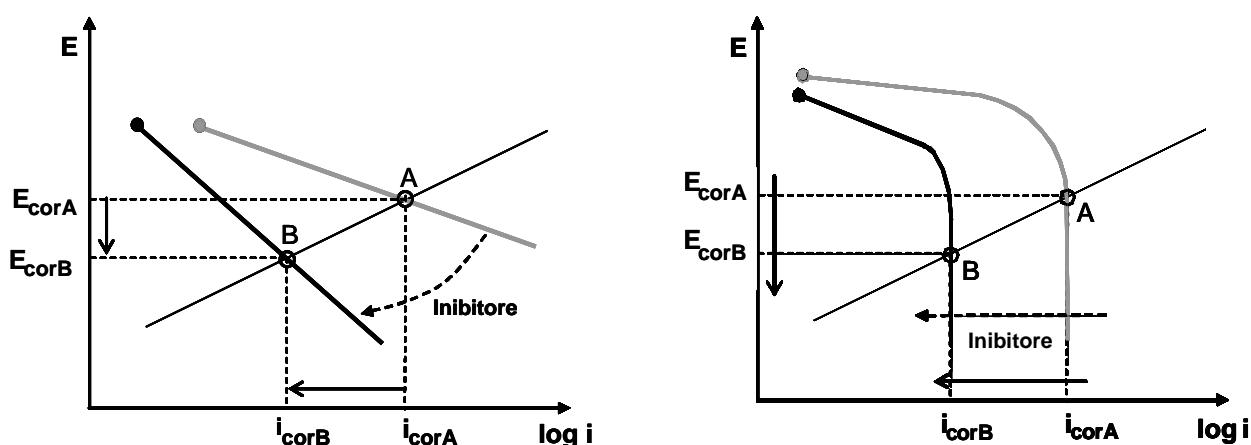


Figura 2.7 - Funzionamento di un inibitore catodico:

- A) processo catodico senza inibitore;  
B) processo catodico con inibitore

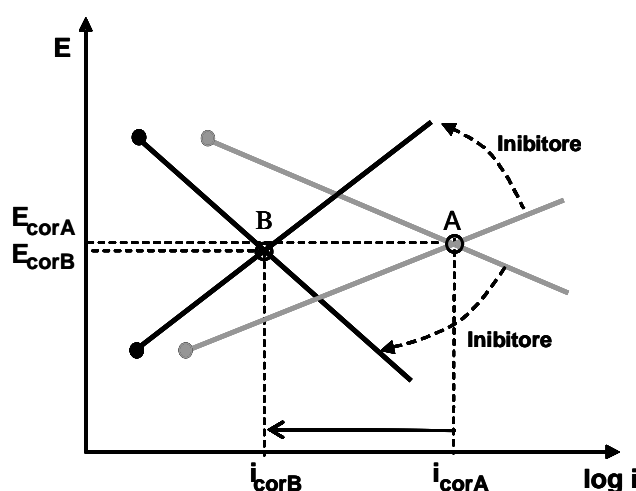
### 2.3.3 Inibitori misti

Gli inibitori misti agiscono sia sul processo anodico sia su quello catodico. Sulla superficie del metallo avviene un adsorbimento di queste sostanze che ostacolano sia le reazioni anodiche sia quelle catodiche. Gli inibitori misti sono prevalentemente composti da molecole organiche contenenti gruppi polari (gruppi amminici, ossidrilici e carbossilici) che sono in grado di adsorbirsi sulla superficie metallica e di formare un film monomolecolare. Le proprietà inibenti di queste sostanze dipendono da diversi fattori, quali:

- la natura del metallo;
- l'ingombro sterico;

- l'orientazione;
- la polarità delle molecole adsorbite;
- le condizioni ambientali quali temperatura e pH in cui il film si è formato.

A questa famiglia di inibitori appartengono sostanze amminiche quali la dimetiletanolammina (DMEA) o la monoetanolammina (MEA). La Figura 2.8 mostra l'influenza sulle caratteristiche anodica e catodica degli inibitori misti. L'aumento delle sovratensioni dei due processi elettrochimici sposta il funzionamento del processo corrosivo dal punto A al punto B. Ciò non comporta una grande variazione del potenziale, bensì un notevole abbassamento della velocità di corrosione da  $i_{corA}$  a  $i_{corB}$  (Figura 2.8).



**Figura 2.8** - Funzionamento di un inibitore misto:  
 A) processo catodico e anodico in assenza di inibitore;  
 B) processo catodico e anodico in presenza di inibitore

## 2.4 INIBITORI INORGANICI MASSIVI

### 2.4.1 Inibitori a base di nitrito di calcio <sup>[10,12-19]</sup>

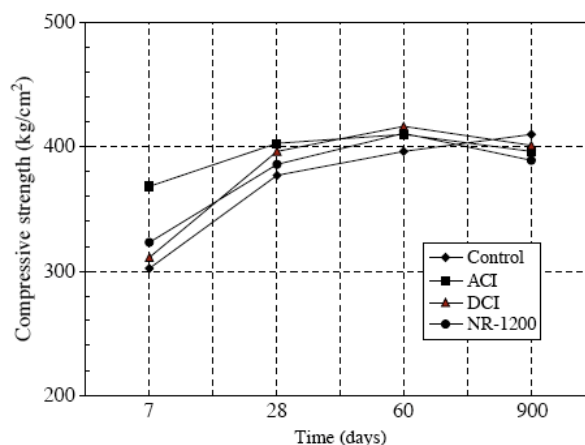
Il nitrito è un inibitore anodico ossidante ed è quello noto da più tempo nell'ambito della corrosione delle armature nel calcestruzzo armato. La sua sperimentazione è cominciata nell'ex Unione Sovietica negli anni '60 e negli Stati Uniti negli anni '70 del secolo scorso, mentre la sua commercializzazione è avvenuta nel 1978 ed è stato utilizzato in una serie di grandi opere strutturali tra le quali:

- il molo a Cape Cod, nel Massachusetts (1980);
- il viadotto dell'autostrada dei Trafori, in Italia (1988);
- il ponte presso Nags Head, nel North Carolina (1990);
- il porto di Long Beach, in California (1991).

Anche in strutture nel Golfo Arabico, ambiente molto severo per la presenza di cloruri ed elevate temperature, questi inibitori hanno trovato applicazione.

La presenza dell'inibitore nel calcestruzzo contribuisce a rafforzare il film protettivo creatosi sulla superficie delle armature e a mantenerlo stabile in presenza di elevati tenori di cloruri. È aggiunto durante il confezionamento del calcestruzzo in soluzione diluita insieme ad altri additivi in grado di neutralizzare gli effetti collaterali che il nitrito potrebbe avere sul tempo di presa e sulla resistenza a compressione.

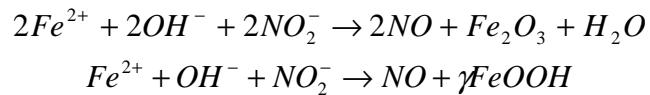
Test statistici riportati in: "*Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete*"<sup>[17]</sup> mostrano che la resistenza a compressione del calcestruzzo subisce una diminuzione in presenza di inibitore. La Figura 2.9 evidenzia che l'evoluzione della resistenza a compressione di un calcestruzzo confezionato utilizzando nitrito di calcio (tre inibitori di corrosione commerciali ACI, DCI, NR-1200) presenta il seguente andamento: valori superiori nella fase iniziale di vita rispetto ad un calcestruzzo ordinario, mentre in seguito lo sviluppo della resistenza segue l'andamento classico. Infine si riscontra una diminuzione di resistenza a compressione sul lungo periodo (900 giorni) rispetto ai provini di riferimento. Questo andamento non pregiudica l'utilizzo dell'inibitore perché i valori ultimi registrati di resistenza anche se leggermente inferiori sono confrontabili con i valori rilevati per il calcestruzzo di riferimento.



**Figura 2.9** – Sviluppo della resistenza a compressione a 7, 28, 60, 900 giorni di un calcestruzzo confezionato con inibitori di corrosione: *ACI, DCI, NR-1200* (tre inibitori commerciali a base di nitrito di calcio)

#### 2.4.1.1 Meccanismo di azione

La distruzione del film di passività delle armature può essere causata dall'azione dei cloruri o dalla carbonatazione. Il processo di dissoluzione del metallo porta alla formazione di ioni ferrosi. Il nitrito stabilizza il film di passività agendo da passivante secondo le seguenti reazioni:



L'effetto inibente del nitrito è legato alla sua capacità di ridursi, ossidando gli ioni ferrosi  $Fe^{2+}$  a ioni ferrici  $Fe^{3+}$  formando prodotti insolubili. Il nitrito non viene incorporato nel film di passività, ma reagisce con i prodotti di reazione anodica mettendosi in competizione con i cloruri. Il dosaggio di inibitore deve essere sufficiente in relazione al tenore di cloruri previsto, poiché l'inibitore è consumato svolgendo la sua azione passivante. Un recente studio: "*Interactions between nitrites and Fe(II)-containing phases during corrosion of iron in concrete-simulating electrolytes*"<sup>[16]</sup>, sul meccanismo di inibizione del nitrito in soluzioni alcaline simulanti un calcestruzzo carbonatato e inquinato da cloruri, condotto mediante prove elettrochimiche e analisi spettroscopica, ha mostrato e confermato che l'azione del nitrito si manifesta influenzando la cinetica di ossidazione, con un leggero aumento di  $E_{pit}$ , stabilizzando il film passivo e mantenendo costante la differenza tra il potenziale di pitting e quello di corrosione.

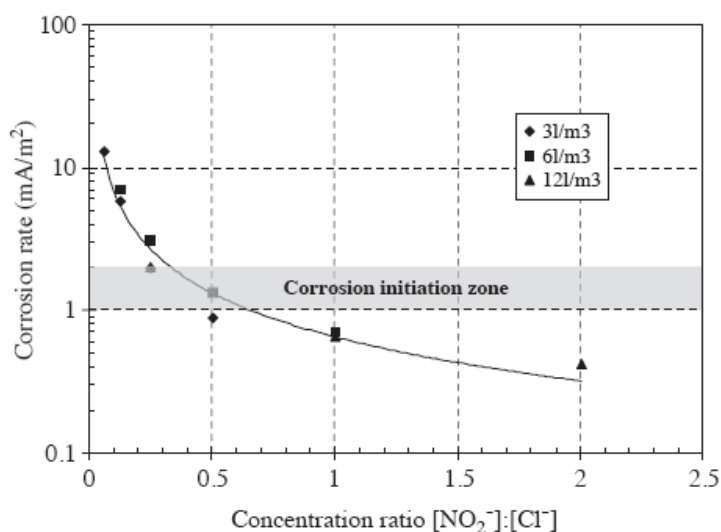
In questo studio, il potere ossidante del nitrito è evidenziato comparando i risultati ottenuti in precedenza con un altro inibitore commerciale (a base di fosfato). L'introduzione del nitrito ha come effetto l'incremento del potenziale di pitting e del potenziale di corrosione. La differenza tra i potenziali ( $E_{pit}-E_{cor}$ ) si mantiene pressoché costante. L'incremento del potenziale di corrosione provoca un incremento dello spessore del film di passività, questo indica che il nitrito opera come un inibitore anodico stabilizzando il film formatosi.

#### 2.4.1.2 Rapporto critico cloruri/nitrito

In presenza di nitrito il tenore critico dei cloruri viene aumentato dal valore dello 0,4-1% in peso rispetto al cemento in strutture esposte all'atmosfera fino a circa il 3% con un dosaggio di inibitore pari a 30 L/m<sup>3</sup> (dosaggio massimo consigliato). Il dosaggio di inibitore più frequentemente utilizzato è 10 L/m<sup>3</sup>, che comporta un aumento del tenore critico di cloruri fino all'1% rispetto al peso di cemento. Questa scelta è dettata sia da ragioni economiche sia per evitare problemi di compatibilità con il calcestruzzo. Il dosaggio di inibitore deve essere sempre relazionata alla quantità di cloruri che si prevede arrivi alle armature. Studi effettuati sulle proprietà inibenti del nitrito nel calcestruzzo in presenza di cloruri hanno evidenziato l'esistenza di un rapporto critico tra cloruri e inibitore, al di sotto del quale valore non si verifica l'innesco della corrosione. Un valore del rapporto molare  $[NO_2^{-}]/[Cl^{-}]$  ben definito non è tuttavia attualmente riconosciuto.

Prove effettuate in soluzione alcalina indicano che un rapporto molare minore o uguale a 0,8 garantirebbe completa protezione all'acciaio, mentre prove effettuate su provini in calcestruzzo armato indicano che un rapporto molare tra 0,3 e 0,8 sarebbe necessario per avere protezione.

Nel lavoro: “*Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete*”<sup>[17]</sup> è riportata la relazione tra velocità di corrosione ed il rapporto tra inibitore e cloruri,  $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ , Figura 2.10



**Figura 2.10**– Relazione tra velocità di corrosione e rapporto  $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ <sup>[17]</sup>

La velocità di corrosione è ridotta dall'incremento del rapporto  $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ . Le prove effettuate in questo caso mostrano che il rapporto inibitore/cloruri necessario per prevenire la corrosione si colloca tra 0,33 e 0,66.

Per l'utilizzo del nitrito è raccomandato l'utilizzo di calcestruzzi di buona qualità, con rapporto a/c pari o inferiori a 0,4 e mai superiore a 0,5, con un contenuto minimo di cemento di 350 kg/m<sup>3</sup> e comunque mai minore di 300 kg/m<sup>3</sup> e uno spessore di copriferro non inferiore a 30 mm. L'azione del nitrito infatti non è assicurata in calcestruzzi di qualità scadente, a causa del possibile dilavamento del nitrito o di una maggiore penetrazione dei cloruri. Recenti studi<sup>[10]</sup> hanno mostrato che l'utilizzo di cemento con aggiunte minerali permette di ridurre il rapporto critico tra nitrito e cloruri rispetto al calcestruzzo confezionato con solo cemento Portland con un aumento delle proprietà meccaniche del calcestruzzo indurito.

### 2.4.1.3 Limitazioni all'utilizzo del nitrito

I fattori che influenzano l'utilizzo del nitrito sono:

- *meccanismo di azione*: il nitrito è un inibitore anodico ossidante quindi appartenente alla cosiddetta famiglia degli inibitori *unsafe* (Paragrafo 2.3.1.1). Se non aggiunto in quantità sufficiente, può accelerare la corrosione;
- *consumo*: il nitrito, reagendo con i prodotti di reazione anodica, deve essere dosato in modo da garantire nel tempo e in tutte le zone del calcestruzzo a contatto con le armature la concentrazione minima richiesta;
- *solubilità*: in calcestruzzi porosi e quindi di scarsa qualità, nelle zone a contatto con acqua, può diventare significativo il fenomeno del dilavamento. Questo può portare a un aumento del rapporto  $[Cl^-]/[NO_2^-]$  fino a superare il valore critico. Ancora più critica è la situazione in cui ci sia la presenza di fessure nel calcestruzzo, anche se in letteratura sono riportati pareri discordanti;
- *nocività*: in acqua il nitrito di calcio libera ioni  $NO_2^-$ . Questi sono considerati nocivi poiché possono ossidare l'emoglobina del sangue con la formazione di metaemoglobina, interferendo quindi con la normale ossigenazione dei tessuti. La Germania è stato uno dei primi stati a vietarne l'uso in seguito a questi problemi.

### 2.4.2 Altri inibitori inorganici massivi

Molti altri inibitori inorganici come alcali, fosfati, cromati o metasilicati sono stati studiati per lungo tempo. Più recentemente, l'attenzione è stata focalizzata su molibdati (molibdato di sodio), borati (borato di sodio) e dicromato di potassio. Tuttavia, nessuno di questi ha mostrato un'efficacia di inibizione paragonabile a quella del nitrito<sup>[10,20-21]</sup>.

## 2.5 INIBITORI ORGANICI COMMERCIALI MASSIVI<sup>[10,22-39]</sup>

Gli inibitori inorganici a base di nitrito si sono dimostrati efficaci, ma le limitazioni riguardo la loro nocività hanno spinto verso lo studio di sostanze alternative. Inizialmente, intorno al 1950, l'utilizzo di sostanze organiche come inibitori di corrosione era ristretto solo all'industria petrolifera; successivamente, negli anni '90, questa tecnica ha preso piede anche nell'industria del calcestruzzo armato. Tuttavia mancano dati significativi relativi al comportamento a lungo termine di questi prodotti. Inoltre, non sono del tutto chiari i meccanismi di azione di questi inibitori, i dati disponibili sono a volte contraddittori ed è ancora da verificare il loro impatto ambientale. Molto spesso, non essendo note le esatte



composizioni di questi prodotti, non è semplice (a differenza degli inibitori inorganici) stimare un rapporto molare *inibitore/cloruri* al di sopra del quale si ha la certezza di essere in condizioni di sicurezza. Queste sostanze organiche sono generalmente solubili in acqua e sono costituite da due componenti, una non volatile e una volatile. La componente non volatile migra all'interno del calcestruzzo per mezzo della soluzione acquosa contenuta nei pori; la componente volatile, a bassa tensione di vapore, penetra all'interno dei pori asciutti della pasta cementizia. Miscele a base di ammine, amminoalcoli, ammine carbossilate, acidi grassi e derivati di acidi carbossilici sono le sostanze attualmente disponibili sul mercato degli inibitori. Negli Stati Uniti è in uso una nuova miscela composta da un'emulsione acquosa formata da un acido saturo, un glicole e un olio (estere insaturo di un acido grasso). C'è buon accordo in letteratura sul fatto che l'azione inibente di questi prodotti organici è fortemente legata alla qualità del calcestruzzo confezionato. Più alta è la qualità del calcestruzzo migliore è la loro efficacia in quanto il contenuto di cloruri alle armature sarà basso in relazione alla bassa penetrazione di questi. In calcestruzzi armati confezionati con alti rapporti *a/c* e bassi spessori di copriferro la presenza di elevate concentrazioni di cloruri in prossimità delle armature compromette l'azione inibente di queste sostanze.

Inoltre per l'utilizzo di questi inibitori bisogna tenere presente che<sup>[10]</sup>:

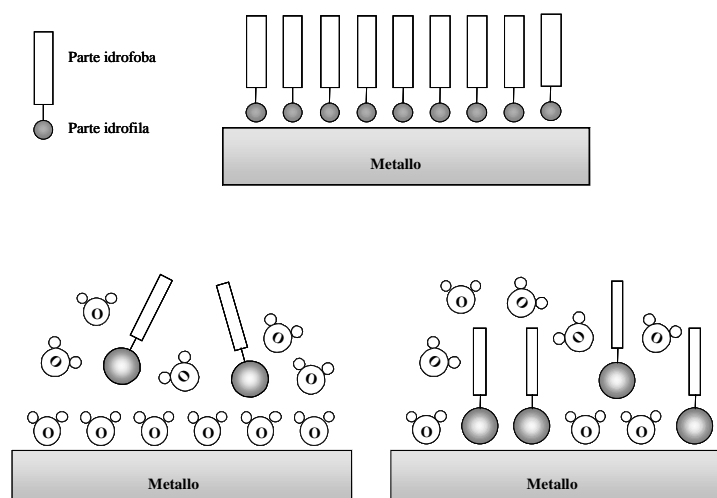
- la loro efficacia è verificata solo se il tenore di cloruri alle armature non supera l'1% rispetto al peso di cemento;
- non possono prevenire l'innescò della corrosione se i cloruri sono presenti al momento del confezionamento del calcestruzzo;
- in presenza di bassi contenuti di cloruri nel calcestruzzo, anche il dosaggio minimo di inibitore provoca un aumento del tenore critico dei cloruri e una diminuzione della velocità di corrosione;
- questi inibitori sembrano non riuscire a bloccare la corrosione dove già innescata, riescono solo a diminuire la velocità con cui si propaga;
- un'elevata concentrazione di inibitore potrebbe influenzare negativamente le caratteristiche del calcestruzzo fresco e indurito.

Il comportamento in calcestruzzo non sembra essere soddisfacente come quello riscontrato nelle prove di laboratorio in soluzione: è possibile che la mancata efficacia sia da attribuirsi all'interazione tra le molecole organiche dell'inibitore e la pasta cementizia. È stato recentemente osservato<sup>[30]</sup> che un pre-trattamento delle armature per immersione in una

soluzione contenente l'inibitore a base amminica permette l'instaurarsi di buone condizioni di protezione.

### 2.5.1 Meccanismo di inibizione<sup>[30, 40, 41]</sup>

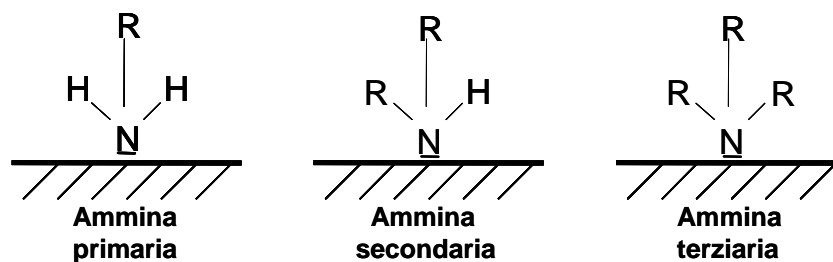
Gli inibitori organici agiscono tramite un meccanismo che richiede l'adsorbimento di questi attraverso un gruppo polare sulla superficie del metallo. La molecola di inibitore si orienta con la parte non polare (idrofoba) in direzione opposta alla superficie del metallo. Le catene idrocarburiche e i gruppi funzionali presenti si allineano tra loro, costituendo una barriera chimico/fisica contro gli attacchi delle specie aggressive (Figura 2.11).



**Figura 2.11** - Meccanismo di adsorbimento delle molecole organiche

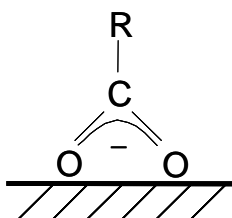
Gli inibitori organici si possono considerare elettrochimicamente di tipo misto perchè si adsorbono sia sulle aree anodiche che sulle aree catodiche formando un film protettivo in grado di inibire la corrosione. I prodotti commerciali disponibili sono composti da diverse sostanze organiche.

Le *ammine* sono composti organici che presentano un doppietto elettronico sull'atomo di azoto che è responsabile dell'adsorbimento della sostanza sulla superficie metallica. Le ammine si dividono in primarie, secondarie, terziarie a seconda della presenza di uno, due o tre gruppi sostituenti (R) legati all'azoto (Figura 2.12).



**Figura 2.12** – Rappresentazione schematica dell'adsorbimento di ammine: primaria, secondaria e terziaria

Le sostanze *carbossilate* invece sono caratterizzate dalla presenza del gruppo carbossilico (-COOH), sono elettron-donatori e l'adsorbimento di queste sulla superficie del metallo avviene tramite il sistema  $\pi$ -delocalizzato presente nel gruppo  $\text{COO}^-$  degli acidi carbossilici (Figura 2.13).



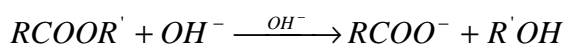
**Figura 2.13** – Rappresentazione schematica dell'adsorbimento di carbossilati

Gli *amminoacidi* e le sostanze *ammino-carbossilate* sono molecole contenenti entrambi i gruppi funzionali amminici e carbossilati e sono divise in amminoacidi a catena corta o catena lunga.

L'effetto inibente della sostanza organica dipende dall'intensità del legame che si instaura tra molecola e la superficie. Questo legame a sua volta dipende dalla densità elettronica dell'atomo donatore del gruppo polare, quindi dalla polarizzabilità del gruppo stesso e dalla natura dei gruppi R presenti nella molecola. L'adsorbimento delle molecole organiche sulla superficie delle armature è competitivo con l'adsorbimento dei cloruri. Una delle sostanze organiche più studiate è la dimetiletanolammina (DMEA), un'alcanolammina terziaria. Indagini spettroscopiche sulla superficie di diversi provini in acciaio puliti, ossidati e immersi in una soluzione di cloruro di sodio e DMEA hanno mostrato che, per concentrazioni inferiori a 1 mol/L (9% in peso), la DMEA si adsorbe alla superficie delle armature formando un film poco più che monostrato (tra 0,75 e 0,9 nm). Concentrazioni superiori a 2 mol/L causano un maggiore adsorbimento, che porta alla formazione di un film con spessore al limite bistrato. È stato verificato che un

pretrattamento delle armature effettuato mediante immersione per pochi minuti in soluzioni alcaline contenenti DMEA e cloruro di sodio è sufficiente per raggiungere l'equilibrio e che la DMEA sostituisce parzialmente i cloruri nello strato superficiale degli ossidi<sup>[41]</sup>. Da quanto riportato si può dedurre che il meccanismo di inibizione agisce mediante sostituzione degli ioni cloruro con la DMEA, con un rafforzamento del film di passività. L'azione competitiva tra ammina e cloruri si può spiegare con il fatto che l'energia di legame ammina-ossido, dell'ordine di 190 kJ/mol, è paragonabile all'energia di adsorbimento degli ioni cloruro. Alcune formulazioni commerciali contengono esteri o sono emulsioni a base di stearato di calcio, butil-stearato o butil-oleato, acidi grassi e gruppi amminici.

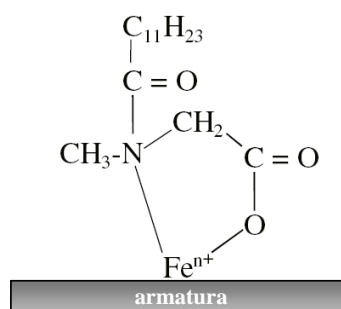
In ambiente alcalino, l'estere si idrolizza e va a formare un carbossilato e il corrispondente alcool secondo la seguente reazione irreversibile:



dove R e R' rappresentano diverse catene idrocarburiche.

L'anione carbossilato nel calcestruzzo si converte nel sale insolubile di calcio dell'acido grasso, con formazione nei pori del calcestruzzo di un film idrofobo. Questo provoca l'inversione della forza di tensione superficiale, l'acqua presente è spinta verso l'esterno dei pori invece che verso l'interno di questi. Dato che l'inibitore è aggiunto al momento della miscelazione, si crea un'inibizione cosiddetta passiva della corrosione, ovvero la capacità idrofobizzante dell'inibitore aumenta il tempo necessario ai cloruri per raggiungere la superficie delle armature. La componente amminica presente in miscela, in grado di proteggere il film di passività, può essere classificata effettivamente come *surface-active chelante*. Per definizione, i *surface-active* sono sia surfattanti che chelanti e il loro utilizzo come inibitori di corrosione non è nuovo. La giusta combinazione dei gruppi *surfattanti* e *chelanti* presenti nella molecola permette di sostituire l'interfaccia formatasi tra la soluzione e il metallo con un film *chelato* insolubile, aderente e protettivo che contrasta l'adsorbimento dei cloruri sulla superficie metallica. Una volta avvenuto l'adsorbimento di queste sostanze, i grossi gruppi funzionali idrofobi costituiscono un ulteriore ostacolo per la penetrazione dell'elettrolita. I gruppi chelanti accrescono e rafforzano l'adsorbimento degli inibitori attraverso la formazione di stabili anelli composti da quattro o cinque agenti *chelanti*. Questi anelli si formano come risultato del legame tra due o più gruppi funzionali ( $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ) e il catione metallico

(Figura 2.14). È importante che il complesso organometallico formatosi non sia solubile poiché in caso contrario si avrebbe aumento della velocità di dissoluzione del metallo<sup>[41]</sup>.



**Figura 2.14** – Schematizzazione di un inibitore ad azione *chelante*

Questa famiglia di inibitori influenza sia il processo anodico, provocando un aumento del tenore critico di cloruri necessario all'innesco del pit, sia la reazione catodica poiché diminuisce la disponibilità della fase acquosa e dell'ossigeno all'interno della matrice di calcestruzzo.

Per quanto riguarda l'influenza della lunghezza delle catene per sostanze *poli-carbossilate* della serie  $\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$  in un recente lavoro: “*A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete*”<sup>[40]</sup>, è riportato che il potenziale di pitting raggiunge un massimo per catene di lunghezza intermedia ( $n=3$ ), dove  $n$  indica il numero di metili, per poi decrescere con l'aumento di lunghezza delle catene ( $n$  superiore a 7) come mostrato in Figura 2.15. Questo comportamento è legato all'alta idrofobicità dei composti, che con il loro effetto sterico formano una barriera fisica contro la migrazione dei cloruri verso la superficie metallica. Composti con lunghezza di catena superiore a  $n=7$  non presentano effetti benefici in quanto scarsamente solubili in acqua.

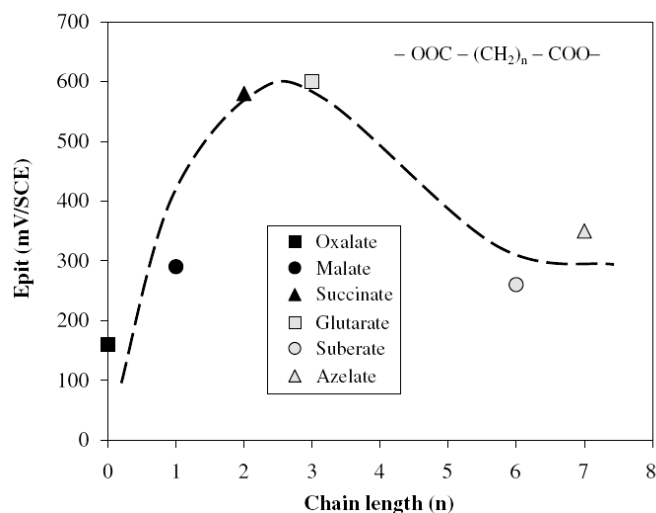


Figura 2.15- Potenziale di pitting in relazione alla lunghezza di catena per sostanze carbossilate<sup>[40]</sup>

È possibile riassumere che l'azione di un inibitore organico si può manifestare attraverso i seguenti meccanismi:

- *effetto induttivo elettron-donatore*, esercitato da sostituenti quali gruppi ossidrilici, alchilici e amminici. È legato alla tendenza a cedere elettroni dei gruppi stessi. La localizzazione della carica negativa è dovuta al rilascio di elettroni dal sostituente sui due atomi di ossigeno del gruppo carbossilico o sul doppietto elettronico dell'azoto favorendone così l'adsorbimento della molecola sul metallo;
- *effetto sterico*, esercitato o dalla catena alchilica o dai sostituenti voluminosi, che costituiscono una barriera fisica che rallenta la diffusione dei cloruri verso le armature;
- *effetto elettrostatico*, esercitato da sostituenti che svolgono un'azione repulsiva verso gli ioni cloruro se possiedono carica negativa o doppietti elettronici spaiati;
- *effetto di interazioni laterali*, esercitato dalle catene delle molecole adsorbite che interagendo tra di loro consolidano il film organico che si è formato.

Nel Capitolo 3 verrà trattata la fase sperimentale di questa ricerca. Provini cubici composti da sola pasta cementizia, con un diverso mix design, saranno sottoposti a cicli di immersione e di ponding con soluzione acquosa di cloruro di sodio al 5% in peso. Per monitorare la penetrazione dei cloruri nella pasta cementizia saranno effettuati carotaggi e successivamente sarà effettuata la titolazione potenziometrica delle polveri. Provini armati saranno sottoposti a cicli di ponding con soluzione acquosa di cloruro di sodio al 5% in peso, la corrosione delle armature sarà monitorata tramite misure elettrochimiche di

potenziale e della resistenza di polarizzazione, la penetrazione dei cloruri sarà valutata tramite carotaggi e titolazione potenziometrica delle polveri estratte.

# Metodologia sperimentale

Il lavoro di tesi svolto si inserisce nell'ambito di un'ampia ricerca in corso da alcuni anni presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico, in collaborazione con Mapei S.p.A., il cui obiettivo è la messa a punto di un prodotto commerciale che permetta di aumentare la resistenza a corrosione del calcestruzzo armato.

La ricerca è articolata su quattro differenti fasi:

- studio dell'efficacia di inibitori commerciali;
- individuazione di sostanze organiche pure con proprietà inibenti, mediante prove in soluzione;
- prove di compatibilità tra le sostanze selezionate ed il calcestruzzo;
- prove in calcestruzzo con possibili formulazioni commerciali di miscele binarie tra le sostanze organiche selezionate nelle precedenti fasi.

Attualmente è in corso l'ultima fase di questa ricerca. Lo scopo del lavoro svolto è la valutazione dell'efficacia delle diverse miscele binarie nei confronti della corrosione delle armature nel calcestruzzo contaminato da cloruri, al fine di individuare una possibile formulazione commerciale da impiegare nel confezionamento del calcestruzzo. Tale sostanza deve quindi possedere capacità inibenti, coniugate ai requisiti di compatibilità con il calcestruzzo e con l'ambiente. Ovviamente, il suo utilizzo deve essere anche economicamente sostenibile.

L'ultima fase sperimentale è suddivisa in cinque parti:

- preparazione dei casseri, confezionamento del calcestruzzo e prove per valutare l'eventuale influenza degli inibitori sulle proprietà del calcestruzzo allo stato fresco (lavorabilità, aria inglobata, tempo di presa);
- valutazione dell'influenza degli inibitori sulle proprietà meccaniche del calcestruzzo indurito, mediante prove di resistenza a compressione;



- prove di penetrazione accelerata dei cloruri mediante cicli di bagnamento-asciugamento (ponding), con monitoraggio della corrosione tramite misure di potenziale e di velocità di corrosione;
- determinazione dei profili di penetrazione dei cloruri.
- rottura dei provini al termine delle prove e determinazione della superficie corrosa delle armature.

Il presente lavoro è centrato sulle ultime tre fasi sopra citate.

Sono state utilizzate due tipologie di provini: provini armati di forma prismatica per il monitoraggio della corrosione e non armati di forma cubica per la determinazione dei profili di penetrazione dei cloruri. I provini armati sono stati sottoposti a cicli di ponding con una soluzione acquosa di cloruro di sodio al 5% in peso. Parallelamente, i campioni non armati sono stati sottoposti a cicli di bagnamento per immersione completa e per ponding, con la stessa soluzione. I getti sono stati confezionati con due rapporti acqua/cemento: 0,55 e 0,65; in questo lavoro di tesi, la corrosione è stata monitorata solo per i provini armati con rapporto  $a/c$  0,55. I profili di penetrazione dei cloruri sono stati determinati sui provini armati dopo 53 cicli di esposizione per i getti confezionati con rapporto  $a/c$  0,55. I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti precedentemente.

## 3.1 PROVINI IN CALCESTRUZZO

### 3.1.1 Geometria dei provini

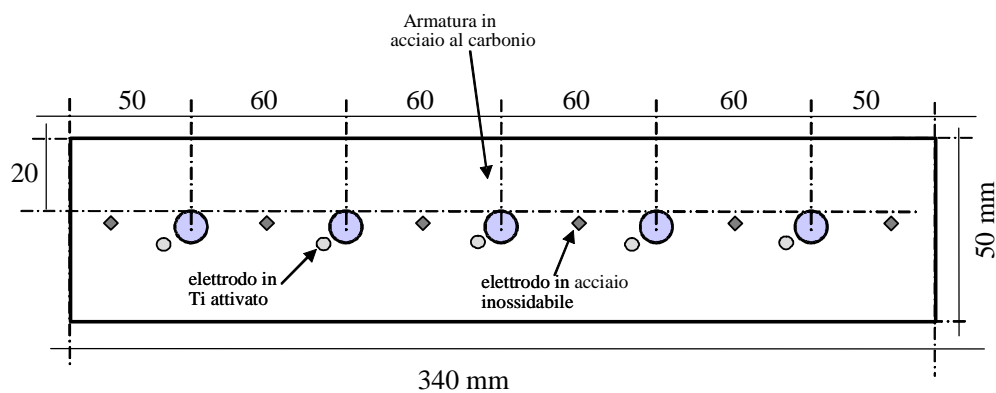
I provini utilizzati durante la sperimentazione sono di due tipi:

- campioni armati di forma prismatica, di dimensioni 340 x 250 x 50 mm, sottoposti a cicli di ponding e utilizzati per il monitoraggio della corrosione;
- campioni non armati di forma cubica, aventi lato 150 mm, sottoposti a prove di ponding e prove di immersione.

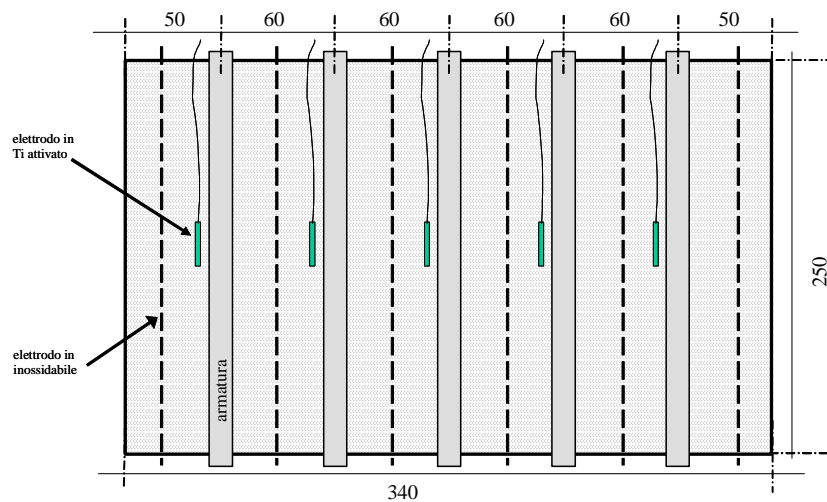
La corrosione delle armature è stata monitorata mediante misure di potenziale e di velocità di corrosione. Le Figure 3.1a e 3.1b mostrano gli schemi dei provini armati utilizzati per le prove di corrosione. All'interno di ogni provino armato (Figura 3.2) sono presenti cinque armature di acciaio al carbonio tipo FeB44K ad aderenza migliorata, di lunghezza pari a 290 mm e diametro nominale 10 mm. Le estremità delle barre sono state forate per facilitare i collegamenti elettrici e rivestite con una guaina termorestringente per una

lunghezza di 40 mm per evitare effetti di bordo. Lo spessore di copriferro è di 20 mm. Vicino a ciascuna armatura è stato collocato un elettrodo di riferimento in titanio attivato (Ti – MMO - *Mixed Metal Oxide*) e due controelettrodi in acciaio inossidabile AISI 304 di diametro pari a 2 mm, necessari per le misure della resistenza di polarizzazione delle armature.

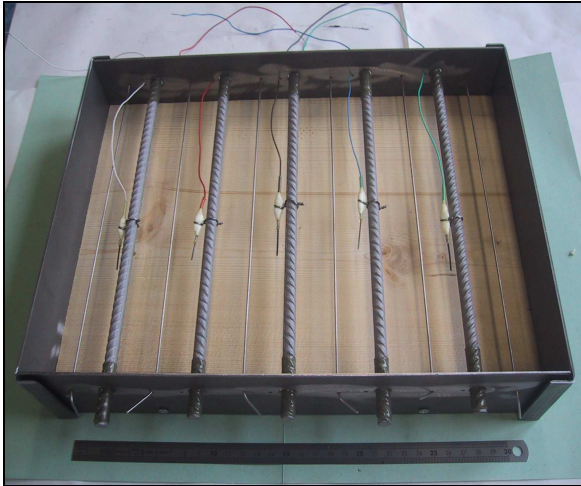
I provini armati sono stati sottoposti a cicli di bagnatura per una settimana con una soluzione di cloruro di sodio al 5% in peso e successiva asciugatura per due settimane (ciclo di ponding). Per contenere la soluzione, a ciascun campione è stata applicata superiormente una apposita vasca in materiale polimerico (Figura 3.3).



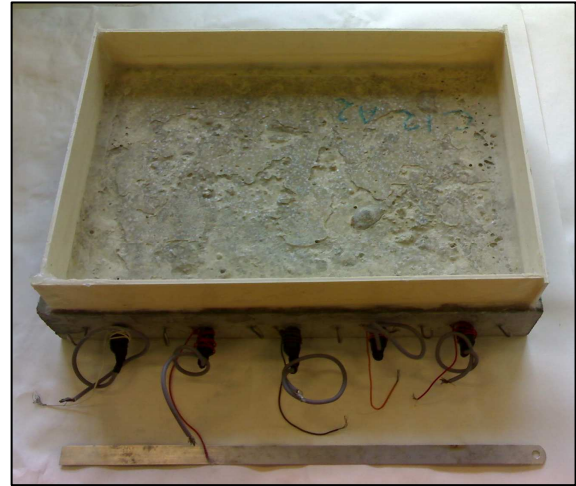
**Figura 3.1a** – Vista in sezione di un provino armato (unità di misura: mm)



**Figura 3.1b** – Vista dall'alto di un provino armato (unità di misura: mm)

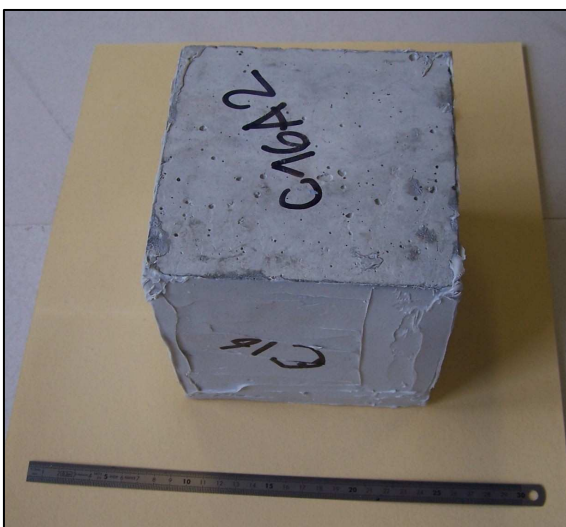


**Figura 3.2** - Cassaforma contenente armature, elettrodi di riferimento e controelettrodi



**Figura 3.3** - Provino armato completo di vasca per contenere la soluzione di cloruro di sodio

I provini di forma cubica sono stati confezionati senza alcuna armatura al loro interno, al fine di facilitare il prelievo delle carote di calcestruzzo per la determinazione del profilo di penetrazione dei cloruri. Tali provini sono stati sottoposti a prove di ponding e immersione, utilizzando sempre la soluzione di NaCl. I campioni utilizzati per le prove di immersione (Figura 3.4) sono stati precedentemente rivestiti su cinque delle sei facce con stucco bicomponente PG1 (prodotto Mapei S.p.A. a base di resina epossidica) per ridurre ad una sola faccia la superficie di penetrazione dei cloruri. Come per i provini armati, anche sui campioni cubici sottoposti a ponding è stata applicata una vasca in materiale polimerico per contenere la soluzione di bagnamento (Figura 3.5).



**Figura 3.4** - Provino cubico per prove di immersione



**Figura 3.5** - Provino cubico per prove di ponding

### 3.1.2 Mix design

Sia i provini armati che i cubi sono stati confezionati con cemento CEM II A/LL 42.5R (secondo la normativa UNI EN 197-1<sup>[51]</sup>), ovvero un cemento Portland di miscela ad indurimento rapido con un tenore massimo di calcare del 20% e resistenza normalizzata a 28 giorni superiore a 42,5 MPa. Al fine di valutare l'influenza degli inibitori in calcestruzzi di differente porosità, sono stati adottati durante la sperimentazione due rapporti  $a/c$ : 0,55 e 0,65.

Per il confezionamento del calcestruzzo sono stati utilizzati aggregati di fiume, di forma tondeggiante e diametro massimo 16 mm. Gli aggregati sono suddivisi in cinque classi granulometriche (Tabella 3.1).

L'additivo superfluidificante utilizzato è un prodotto Mapei S.p.A. a base acrilica (nome commerciale Super-fluid Dyn SX-HB 21/3/5), con dosaggio pari allo 0,64% e 0,14% rispetto al peso di cemento, a seconda del rapporto  $a/c$  considerato. La classe di lavorabilità garantita è S5 (slump > 210 mm), secondo le designazioni della norma UNI EN 206-1<sup>[52]</sup>. La maturazione dei provini è avvenuta in camera di stagionatura per 28 giorni alla temperatura costante di 20°C e ad un'umidità relativa del 95%.

La Tabella 3.1 riporta i mix design utilizzati durante la sperimentazione.

**Tabella 3.1** - Mix design

$a/c$	Tipo		Proporzioni	
			0,55	0,65
<b>Cemento</b> (kg/m <sup>3</sup> )	CEM II A/LL 42.5R		320	310
<b>Acqua</b> (L/m <sup>3</sup> )	di acquedotto		180	200
<b>Aggregati di fiume</b> (kg/m <sup>3</sup> )	Ghiaia 10-20 mm	35%	651	630
	Ghiaia 8-10 mm	10%	187	181
	Ghiaino 0-8 mm	44%	819	790
	Sabbia 0,25 mm	5%	99	96
	Carbonato 0,075 mm	6%	119	115
	Totale	100%	1876	1812
<b>Fluidificante</b>	Dyn SX-HB		0,64% (vs cem)	0,14% (vs cem)

### 3.1.3 Dosaggio inibitori

I provini in calcestruzzo sono stati confezionati con delle miscele binarie di sostanze organiche selezionate nelle fasi precedenti la presente ricerca, mediante prove elettrochimiche in soluzione e prove di compatibilità con il calcestruzzo. Essendo delle formulazioni commerciali, non è possibile specificare la natura di queste sostanze che verranno di conseguenza indicate con opportune sigle.

Le sostanze più promettenti da un punto di vista dell'efficacia inibente e dell'accettabilità economica sono tre:

- nitrito (NIT);
- una miscela di una sostanza carbossilata (Z) e un'ammina complessante del ferro (L): di seguito miscela Z-L;
- una miscela di un'ammina terziaria (M) e di una complessante del ferro (L): di seguito miscela M-L.

Gli inibitori sono stati introdotti durante la fase di miscelazione in diluizione con l'acqua d'impasto. L'efficacia inibente di tali sostanze è stata valutata al variare della quantità di inibitore introdotto, del rapporto  $a/c$ , della presenza di un agente idrofobizzante a base di stearato di zinco. L'additivo idrofobizzante agisce modificando la permeabilità del calcestruzzo, formando un gel che ne ostruisce i pori. Il dosaggio degli inibitori è stato oggetto di studio presso i laboratori Mapei S.p.A. ed è tale da non alterare le proprietà del calcestruzzo fresco ed indurito (Tabella 3.2).

Tabella 3.2 - Dosaggio degli inibitori aggiunti all'impasto

Inibitore	Nitrito				Miscela Z-L				Miscela M-L			
	3		6		0,4-0,4		0,8-0,8		0,3-0,3		0,6-0,6	
Dosaggio (% vs cem)	0,55		0,65		0,55		0,65		0,55		0,65	
$a/c$	0,55		0,65		0,55		0,65		0,55		0,65	
Idrofobizzante (0,5% vs cem)							x	x	x	x	x	x

## 3.2 CONDIZIONI DI ESPOSIZIONE

I provini sono stati sottoposti a prove di penetrazione accelerata di cloruri con una soluzione di NaCl al 5%, utilizzando acqua di acquedotto e sale da cucina commerciale. Tali condizioni di esposizione sono state adottate allo scopo di simulare ciò che si verifica sulle strutture marine nella zona degli spruzzi e, durante la stagione invernale, sui viadotti

stradali a seguito dello spargimento dei sali antighiaccio. L'esposizione consiste in cicli tri-settimanali con un periodo di bagnamento di sette giorni, alternato ad un periodo di asciugamento di due settimane. Le misure di potenziale e di resistenza di polarizzazione sono state effettuate al termine della settimana di bagnamento.

Le prove di penetrazione accelerata di cloruri sono state condotte secondo due modalità:

- *ponding*: la penetrazione avviene con meccanismo diffusivo e per assorbimento capillare; le vasche in materiale polimerico costruite superiormente ai provini sono state riempite con la soluzione salina (Figura 3.6);
- *immersione*: la penetrazione avviene per diffusione e per risalita capillare; i cubi di calcestruzzo sono stati immersi in vasche contenenti la soluzione, mantenendo la faccia del cubo non rivestita rivolta verso il basso (Figura 3.7).

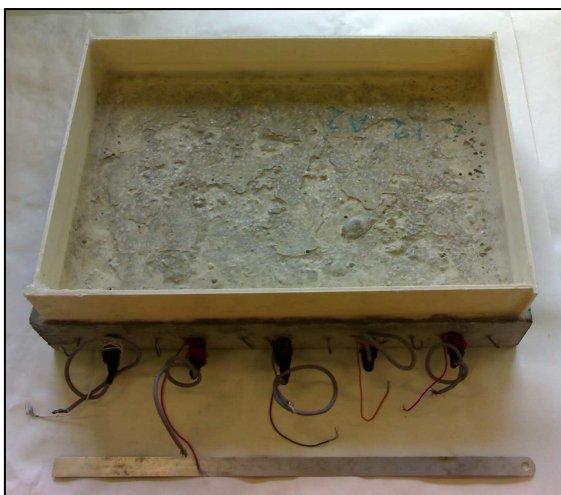


Figura 3.6 – Prova di ponding

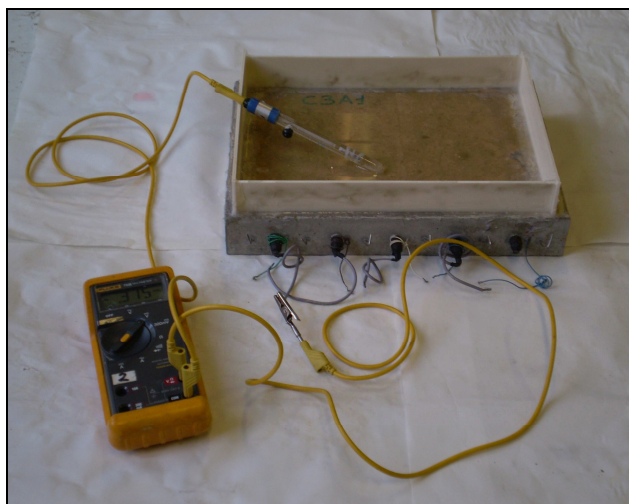


Figura 3.7 – Prova di immersione

### 3.3 MONITORAGGIO DELLA CORROSIONE <sup>[53-55]</sup>

#### 3.3.1 Misura del potenziale

Il potenziale delle armature dei provini armati è stato misurato con un voltmetro ad alta impedenza, utilizzando un elettrodo di riferimento esterno al calomelano saturo SCE, il cui potenziale è +244 mV rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno SHE (Figura 3.8).



**Figura 3.8** – Misura del potenziale di corrosione

La misura di potenziale permette di stabilire le condizioni di passività o attività delle armature, esprimendo la probabilità di corrosione delle armature secondo quanto riportato dalla normativa ASTM C876<sup>[56]</sup>, che propone una classificazione di tipo empirico degli intervalli di potenziale (Tabella 3.3).

**Tabella 3.3** - Probabilità di corrosione secondo la normativa ASTM C876

Potenziale misurato (vs SCE)	Probabilità di corrosione
$E > -100 \text{ mV}$	$P < 10\%$
$-100 \text{ mV} < E < -270 \text{ mV}$	$10\% < P < 90\%$
$E < -270 \text{ mV}$	$P > 90\%$

### 3.3.2 Misura della resistenza di polarizzazione

La resistenza di polarizzazione delle armature è stata misurata mediante la tecnica di polarizzazione lineare (L.P.R. – *Linear Polarization Resistance*). Le misure sono state effettuate utilizzando un Potenziostato/Galvanostato *EG&G Princeton Applied Research*, mentre le misure di densità di corrente e di differenza di potenziale tra armatura ed elettrodo di riferimento sono state registrate con il software *352 SoftCorr III*.

È stata adottata una tecnica potenziodinamica lineare<sup>[57]</sup>, operando tra  $-10 \text{ mV}$  e  $+10 \text{ mV}$  rispetto al potenziale di corrosione libera delle armature. La velocità di scansione utilizzata è  $10 \text{ mV/minuto}$ . I fili in acciaio inossidabile ed il filo in titanio attivato presenti all'interno del provino sono stati utilizzati rispettivamente come contro elettrodi ed elettrodo di riferimento. La resistenza di polarizzazione è stata calcolata come la pendenza del tratto



rettilineo finale della curva potenziale-densità di corrente. Questa misura consente di stimare la velocità di corrosione media delle armature, espressa in  $\mu\text{m}/\text{anno}$  attraverso la relazione di Stern-Geary<sup>[58]</sup>:

$$i_{corr} = 1,17 \cdot \frac{B}{R_p}$$

dove  $B$  è un parametro che vale 26 mV per armature attive e 52 mV per armature in condizioni di passività e  $R_p$  è la resistenza di polarizzazione misurata sperimentalmente (espressa in  $\Omega \cdot \text{m}^2$ ). Nel caso dell'acciaio, a  $1 \text{ mA}/\text{m}^2$  corrisponde una perdita di massa pari a circa  $9 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{anno}$  ed una velocità di penetrazione di  $1,17 \mu\text{m}/\text{anno}$ .

Si considera trascurabile una velocità di corrosione inferiore a  $1\text{-}2 \mu\text{m}/\text{anno}$ <sup>[59]</sup>, cui corrisponde un valore di resistenza di polarizzazione superiore a  $10 \Omega \cdot \text{m}^2$ .

### 3.4 MISURA DEL TENORE DI CLORURI

Il profilo di penetrazione dei cloruri è stato determinato sia per i provini cubici sottoposti a ponding ed immersione, sia per i provini armati sottoposti a ponding. Per i provini cubici l'analisi è stata effettuata dopo 40 cicli di ponding. I profili ottenuti sono stati confrontati successivamente con quelli ricavati precedentemente al 5° ciclo per tutti i provini e al 15° ciclo solo per quelli con rapporto  $a/c$  pari a 0,65. Per i provini armati l'analisi è stata effettuata dopo 53 cicli di ponding. Da ogni provino, utilizzando una carotatrice a colonna (Figura 3.9), è stata prelevata una carota di calcestruzzo di diametro 16 mm; successivamente, la carota è stata tagliata a fette dello spessore di circa 10 mm, mediante una lama diamantata raffreddata ad acqua (Figura 3.10). Dopo averne misurato lo spessore, ciascuna fetta è stata macinata in polvere per mezzo di un mulino a ganasce (Figura 3.11), secondo quanto previsto dalla normativa UNI 9944<sup>[60]</sup>. Circa 3 g di polvere sono stati poi essiccati in forno alla temperatura di  $105^\circ\text{C}$  per 24 ore, per rimuovere l'umidità presente (Figura 3.12). Il becker contenente la polvere macinata è stato pesato prima e dopo la fase di essiccamento, ottenendo il peso netto di polvere di calcestruzzo. Successivamente, la polvere è stata sciolta aggiungendo 50 mL di acqua distillata e 25 mL di acido nitrico al 32% all'interno del becker. La soluzione è stata portata ad ebollizione per circa un minuto. Dopo raffreddamento, la soluzione è stata portata a volume in un matraccio da 100 mL.





**Figura 3.9** – Carotatrice a colonna raffreddata ad acqua



**Figura 3.10** – Troncatrice munita di sega circolare di diametro 25 cm e spessore 1 mm

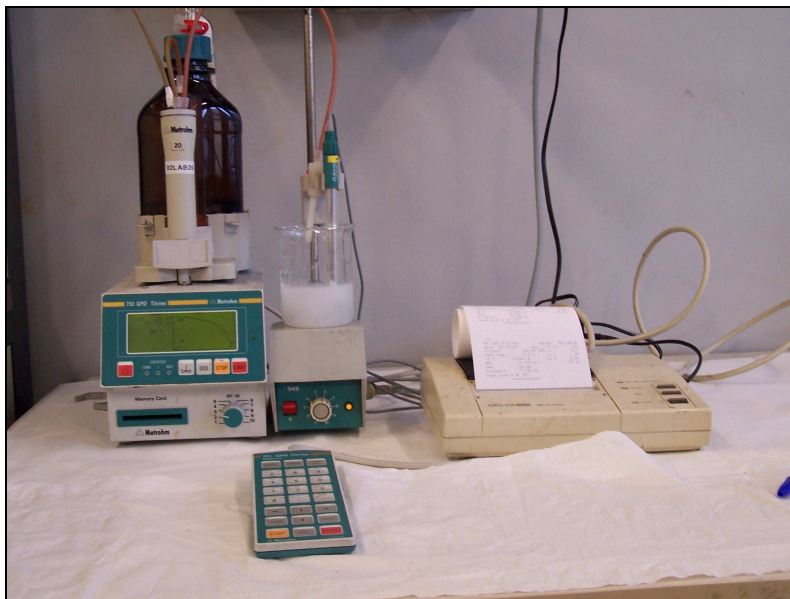


**Figura 3.11** – Mulino a ganasce per la polverizzazione del calcestruzzo



**Figura 3.12** – Essiccamento della polvere di calcestruzzo

Le titolazioni potenziometriche sono state effettuate con titolatore automatico *Metro-Ohm Titrino 751* (Figura 3.13), per aggiunta di una soluzione di nitrato d'argento 0,01 N, utilizzando un elettrodo ionoselettivo e rilevando il punto di viraggio sul grafico potenziale-volume di  $\text{AgNO}_3$  aggiunto, rappresentato dal punto di flesso della curva. La soluzione è stata mantenuta in movimento con un agitatore magnetico.



**Figura 3.13** – Titolatore automatico per la determinazione della concentrazione dei cloruri

Noto il volume di titolante aggiunto in corrispondenza del punto di viraggio, è possibile calcolare il tenore di cloruri (g/L) tramite la relazione:

$$[Cl^-] = \frac{Vol_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3} \cdot PM_{Cl^-}}{Vol_{sol}}$$

dove  $Vol_{AgNO_3}$  è il volume di reattivo aggiunto in corrispondenza del punto di viraggio (mL),  $N_{AgNO_3}$  è la normalità del reattivo (mol/L),  $PM_{Cl^-}$  è il peso atomico del cloro (g/mol) e  $Vol_{sol}$  è il volume di soluzione titolata (mL).

Nota la quantità di calcestruzzo disciolta in 100 mL di soluzione, è possibile calcolare il tenore di cloruri rispetto al peso di calcestruzzo.

### 3.5 ANALISI DELLA CORROSIONE

La fase conclusiva di questo studio consiste nell'esame dello stato delle armature e la verifica delle condizioni di passività o corrosione. I provini sono stati rotti in corrispondenza di ciascuna armatura mediante una pressa idraulica e successivamente è stato determinato il tenore di cloruri della polvere di calcestruzzo prelevata vicino all'armatura stessa mediante titolazione potenziometrica (Paragrafo 3.4). È stata inoltre

determinata la superficie corrosa delle armature al termine della sperimentazione (3 anni e mezzo di esposizione).

### **3.5.1 Analisi visiva**

Dopo avere estratto le armature dal calcestruzzo, le stesse sono state sottoposte a osservazione visiva per stabilire la presenza di corrosione e osservare la morfologia di un eventuale attacco corrosivo.

### **3.5.2 Determinazione dell'area corrosa**

L'area corrosa è stata calcolata dopo avere ripulito le armature dai residui di calcestruzzo ancora presenti dopo l'estrazione. Ciascuna armatura è stata avvolta in una pellicola trasparente che permette di tracciare i bordi delle aree corrose. Tali aree sono state poi tagliate e pesate. La percentuale di superficie corrosa delle armature si ottiene dal rapporto tra il peso della pellicola delimitata dal bordo dell'area corrosa e il peso totale del foglio trasparente.

### **3.5.3 Contenuto di cloruri al copriferro**

Il contenuto di cloruri ad una profondità pari allo spessore di copriferro (20 mm) è stato determinato seguendo la procedura descritta nel Paragrafo 3.4, utilizzando la polvere di calcestruzzo aderente alle armature.

# Risultati sperimentali

In questo capitolo sono presentati i risultati delle prove sperimentali effettuate presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica del Politecnico di Milano. Il lavoro di tesi svolto si inserisce nell'ambito di un'ampia ricerca in corso da alcuni anni in collaborazione con Mapei S.p.A., il cui obiettivo è la messa a punto di un prodotto commerciale che aggiunto alla miscela di calcestruzzo permetta di aumentare la resistenza a corrosione delle armature. Attualmente è in corso l'ultima fase di questa ricerca.

Preliminarmente a questo lavoro di tesi, sono state effettuate prove di compatibilità su calcestruzzo fresco (prove di lavorabilità e aria inglobata) e su calcestruzzo indurito (resistenza meccanica a compressione) per determinare il dosaggio opportuno degli inibitori, al fine di ottenere un prodotto che non influenzi negativamente le proprietà del calcestruzzo. Il risultato di questa fase ha permesso di identificare una serie di differenti mix design, ottenuti variando il rapporto  $a/c$ , la tipologia e il dosaggio di inibitore e la presenza o meno di un additivo idrofobizzante. Tale additivo è stato utilizzato con l'obiettivo di ridurre la penetrazione della soluzione acquosa e quindi dei cloruri in essa disciolti.

Oggetto di studio del lavoro di tesi è stato il monitoraggio della corrosione per i provini armati con rapporto  $a/c$  0,55, la determinazione del profilo di penetrazione dei cloruri e dell'area corrosa delle armature al termine della sperimentazione. I provini armati sono stati sottoposti a 60 cicli tri-settimanali di bagnamento-asciugamento (ponding) con una soluzione acquosa di cloruro di sodio al 5%. Parallelamente, i campioni cubici non armati sono stati sottoposti a cicli di ponding e immersione, utilizzando la stessa soluzione.

Tra le numerose sostanze considerate, circa ottanta, quelle utilizzate poiché risultate più promettenti da un punto di vista dell'efficacia inibente e dell'accettabilità economica sono tre:

- nitrito di sodio (NIT);
- una miscela di una sostanza carbossilata (Z) e di un'ammina complessante del ferro (L): miscela Z-L;

- una miscela di un'ammina terziaria (M) e di una complessante del ferro (L): miscela M-L.

La Tabella 4.1 riporta i mix design scelti per le prove di corrosione. I vari mix design adottati sono stati ottenuti variando il rapporto  $a/c$ , la tipologia e il dosaggio di inibitore e la presenza o meno di un additivo idrofobizzante. In particolare:

- sono stati considerati due rapporti  $a/c$ : 0,55 e 0,65;
- il contenuto di cemento varia tra 300 e 320 kg/m<sup>3</sup>;
- l'acqua totale aggiunta è pari a 170-175 L/m<sup>3</sup> per il calcestruzzo con basso  $a/c$  e pari a 200 L/m<sup>3</sup> per il calcestruzzo con alto  $a/c$ ;
- l'additivo fluidificante è stato aggiunto in quantità pari allo 0,64% e allo 0,14%, a seconda del rapporto  $a/c$  della miscela;
- il nitrito è stato dosato al 3% e al 6% rispetto al peso di cemento;
- la miscela Z-L è stata dosata allo 0,8% e allo 0,4% rispetto al peso di cemento;
- la miscela M-L è stata dosata allo 0,6% e allo 0,3% rispetto al peso di cemento;
- l'idrofobizzante è stato aggiunto in quantità pari allo 0,5% rispetto al peso di cemento.

Tabella 4.1 – Mix design

Getto	Inibitore	Dosaggio (% cem)	Idrofobizzante (% cem)	a/c	Acqua impasto (L)	Cemento (kg/m <sup>3</sup> )	Additivo fluidificante (% p/p cem)
C1	No	/	/	0,55	176	318	0,64
C2	No	/	/	0,65	199	307	0,14
C3	NIT	3	/	0,55	174	314	0,64
C4	NIT	3	/	0,65	200	308	0,14
C5	NIT	6	/	0,55	171	310	0,64
C6	NIT	6	/	0,65	196	302	0,14
C7	ZL	0,8	/	0,55	174	317	0,64
C8	ZL	0,8	/	0,65	198	306	0,14
C9	ZL	0,8	0,5	0,55	173	313	0,64
C10	ZL	0,8	0,5	0,65	197	305	0,14
C11	ZL	0,4	/	0,55	176	320	0,64
C12	ZL	0,4	/	0,65	200	309	0,14
C13	ZL	0,4	0,5	0,55	173	312	0,64
C14	ZL	0,4	0,5	0,65	197	303	0,14
C15	ML	0,6	/	0,55	175	317	0,64
C16	ML	0,6	/	0,65	199	307	0,14
C17	ML	0,6	0,5	0,55	175	316	0,64
C18	ML	0,6	0,5	0,65	198	305	0,14
C19	ML	0,3	/	0,55	175	317	0,64
C20	ML	0,3	/	0,65	200	308	0,14
C21	ML	0,3	0,5	0,55	174	314	0,64
C22	ML	0,3	0,5	0,65	200	308	0,14

In questo lavoro di tesi, tutte le prove sperimentali sono state effettuate sui getti aventi rapporto  $a/c$  0,55 (getti con sigla dispari). I risultati delle prove preliminari su calcestruzzo fresco e indurito e delle prove sui getti aventi maggiore rapporto  $a/c$  (0,65) sono riportati in tesi di laurea precedenti.

## 4.1 MONITORAGGIO DELLA CORROSIONE

La corrosione delle armature è stata monitorata attraverso misure di potenziale di corrosione e di resistenza di polarizzazione. I risultati si riferiscono ai provini armati con rapporto  $a/c$  0,55 sottoposti a prove di penetrazione accelerata di cloruri (cicli di ponding, Paragrafo 3.2). Per ogni mix design considerato sono stati confezionati due provini armati,

ognuno dei quali contenente cinque armature di acciaio al carbonio. I dati si riferiscono a 60 cicli di esposizione (pari a 180 settimane di sperimentazione).

In lavori precedenti, la corrosione è stata monitorata anche per i provini armati confezionati con rapporto  $a/c$  0,65. Le armature di tutti i provini confezionati con questo rapporto  $a/c$  hanno presentato innesco della corrosione prima del 25° ciclo ponding. Ciò è imputabile alla maggior facilità di penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo, a causa della maggior porosità del materiale.

#### 4.1.1 Misure di potenziale

In Figura 4.1 sono riportati gli andamenti del potenziale di corrosione libera delle armature dei provini con rapporto  $a/c$  0,55. Gli indicatori pieni o vuoti sono relativi rispettivamente alle armature del primo e del secondo provino. Le misure di potenziale di corrosione sono state eseguite utilizzando un elettrodo di riferimento esterno al calomelano saturo SCE, il cui potenziale vale +244 mV rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno.

I valori iniziali del potenziale di corrosione delle armature si mantengono costanti e compresi tra -100 e -200 mV SCE, indipendentemente dalla presenza di inibitore o di additivo idrofobizzante. I provini di riferimento, confezionati senza alcun inibitore o additivo (C1), presentano, già dopo circa 8 mesi di sperimentazione (13 cicli), tutte e dieci le armature corrose. In questo caso il potenziale misurato dopo l'innesco della corrosione si mantiene intorno a valori compresi tra -300 e -400 mV SCE, per poi diminuire in modo graduale nel tempo fino a raggiungere potenziali compresi tra -500 e -600 mV SCE.

Questo andamento decrescente nel tempo può essere spiegato sia dalla formazione di ossidi sulla superficie delle armature che ostacola l'apporto di ossigeno diminuendo il potere ossidante dell'ambiente, sia dalla natura auto-catalitica del *pitting*, che aumenta l'aggressività in prossimità delle zone anodiche formate, con aumento locale del contenuto di cloruri e abbassamento della caratteristica anodica e del potenziale di corrosione.

Gli andamenti del potenziale di corrosione libera in funzione del tempo di esposizione per le diverse miscele contenenti inibitori sono esposti di seguito.

**Nitrito:** i provini contenenti nitrito al 3% (C3) presentano al 60° ciclo solo un'armatura ancora nello stato di passività. Nessuna armatura ha subito innesco della corrosione prima del 20° ciclo. Il ciclo medio d'innesco è il 32°. A differenza del riferimento senza inibitore

(C1), si osserva in questo caso un lento ma graduale aumento del potenziale delle armature dopo l'innescò della corrosione al crescere del tempo di esposizione. Il potenziale delle armature non scende mai al di sotto di -400 mV SCE e, anzi, i valori sono tipicamente compresi tra -200 e -300 mV SCE. Questo comportamento può essere attribuito all'azione del nitrito che, agendo da inibitore anodico, fornisce un processo catodico a potenziale più nobili. In alcuni casi, si è assistito ad una diminuzione del potenziale di corrosione fino a valori inferiori a -300 mV SCE e da un successivo aumento fino a potenziali corrispondenti a condizioni di passività, simili a quelli precedenti l'innescò. In questi casi, la corrosione si è considerata innescata se l'abbassamento del potenziale si è mantenuto per 4-5 cicli consecutivi.

I provini contenenti nitrito al 6% (C5) presentano il miglior comportamento. Al 60° ciclo, il potenziale delle armature assume valori compresi tra -100 e -200 mV SCE, cui corrispondono condizioni di passività. Solo due armature mostrano un abbassamento del potenziale di corrosione (in corrispondenza del 40° ciclo), fino a valori prossimi a -300 mV SCE, a cui segue un graduale aumento fino a potenziali vicini a quelli precedenti l'innescò.

**Miscela Z-L:** i provini contenenti la miscela organica Z-L allo 0,8% (C7) presentano il 30% delle armature ancora in condizioni di passività al 60° ciclo. Nessuna armatura si è innescata prima del 20° ciclo e il ciclo medio di innescò è il 38°. Dopo l'innescò della corrosione, il potenziale di alcune armature diminuisce fino a valori compresi tra -400 e -500 mV SCE, per poi aumentare gradualmente (come nel caso del nitrito) a valori più nobili. Nel caso di un'armatura, il potenziale di corrosione dopo l'innescò ha raggiunto valori corrispondenti a condizioni di passività. In altri casi il potenziale delle armature ha raggiunto valori compresi tra -300 e -400 mV SCE, mostrando comunque una tendenza a riportarsi verso potenziali più nobili. La stessa miscela contenente però anche l'additivo idrofobizzante (C9) presenta sei armature su dieci innescate, di cui solo una prima del 30° ciclo. Tale armatura presenta un primo innescò in corrispondenza del 19° ciclo di ponding, un aumento progressivo nel tempo del potenziale fino a valori compresi tra -100 e -200 mV SCE, un nuovo abbassamento del potenziale in corrispondenza del 40° ciclo, un innalzamento del potenziale fino a una nuova diminuzione al 54° ciclo. Per le altre armature il potenziale si mantiene pressoché stabile nell'intervallo tra -300 e -400 mV SCE.

I provini contenenti la miscela Z-L con dosaggio 0,4% (C11) presentano il 70% delle armature corrose dopo 60 cicli. I primi inneschi della corrosione sono avvenuti dopo 20

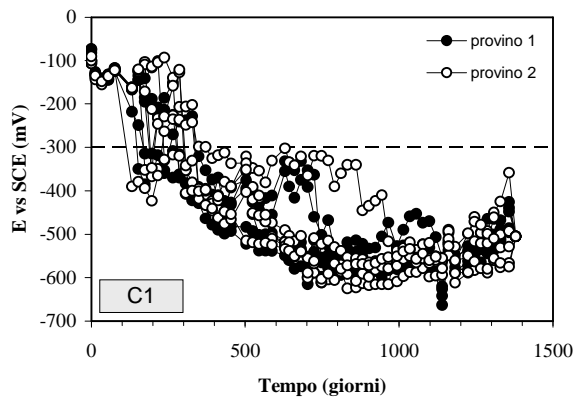


cicli di esposizione; il ciclo di innesco medio è il 36°. Dopo l'innesco, per alcune armature si assiste a un aumento del potenziale all'aumentare del tempo d'esposizione. La stessa miscela contenente l'additivo idrofobizzante (C13) presenta tutte le armature innescate, di cui il 70% tra il 13° ed il 25° ciclo d'esposizione. Il ciclo medio di innesco è il 24°. Il potenziale di corrosione dopo l'innesco si mantiene stabile intorno a valori tipici delle condizioni di attività del metallo (tra -300 e -500 mV SCE).

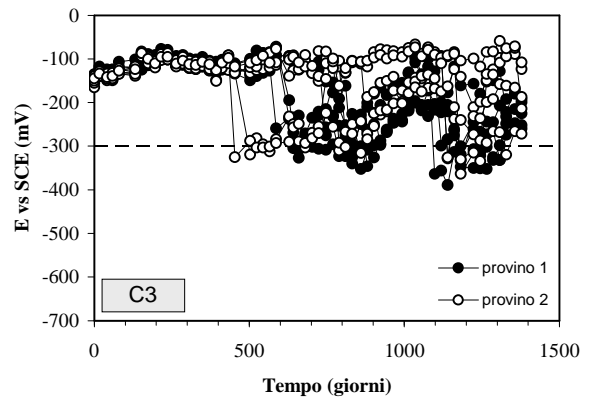
**Miscela M-L:** i provini confezionati con la miscela M-L allo 0,6% (C15) presentano già al 45° ciclo tutte le armature corrose. Il ciclo medio di innesco è il 17°. Inoltre, sette armature su dieci sono attive prima del 20° ciclo. Dopo l'innesco, il potenziale diminuisce nel tempo raggiungendo valori prossimi a -600 mV SCE. Alcune armature mostrano invece valori di potenziale più nobili ed oscillazioni più o meno marcate. Probabilmente questo è dovuto alla presenza di ossidi superficiali e a differenti condizioni di apporto di ossigeno. La miscela contenente l'idrofobizzante (C17) presenta due armature ancora in condizioni di passività al 60° ciclo; il ciclo medio d'innesco è il 31°. Non ci sono armature corrose prima del 20° ciclo. Il potenziale delle armature innescate varia tra -400 e -600 mV SCE e, come in casi precedenti, per alcune armature si assiste ad un aumento progressivo del potenziale nel tempo fino a potenziali prossimi a quelli iniziali.

I provini contenenti la miscela M-L allo 0,3% (C19) presentano tutte le armature innescate al 60° ciclo, di cui il 70% tra il 7° ed il 21° ciclo. Il ciclo medio d'innesco è il 22°. L'andamento del potenziale delle armature non si presenta univoco: per alcune armature il potenziale diminuisce dopo l'innesco fino a raggiungere valori prossimi a -600 mV SCE, altre si stabilizzano a valori più nobili, con un leggero aumento al crescere del numero di cicli di esposizione. La miscela contenente l'idrofobizzante (C21) presenta al 60° ciclo tutte le armature innescate, di cui solo una dopo il 22° ciclo. Il ciclo medio d'innesco è il 18°. L'andamento del potenziale è simile a quello rilevato per la stessa miscela senza l'additivo idrofobizzante.

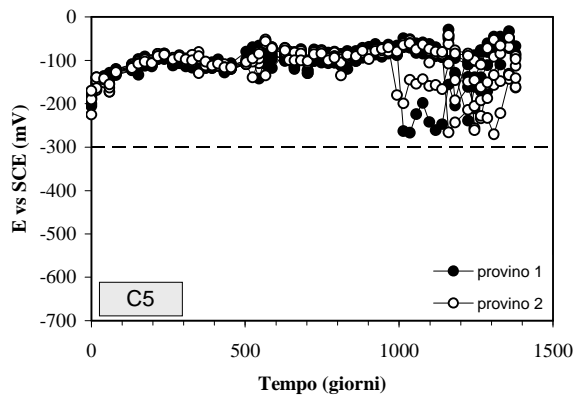
Figura 4.1 – pagina 1



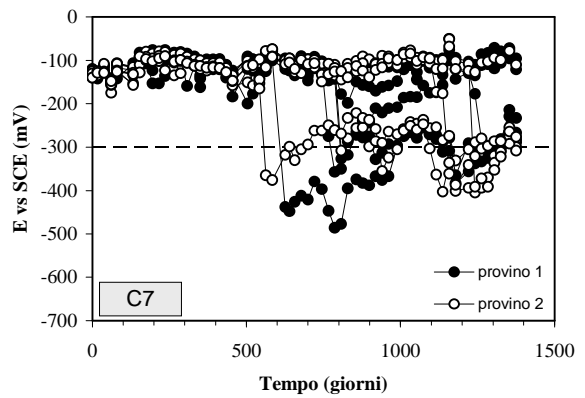
Calcestruzzo armato senza inibitore



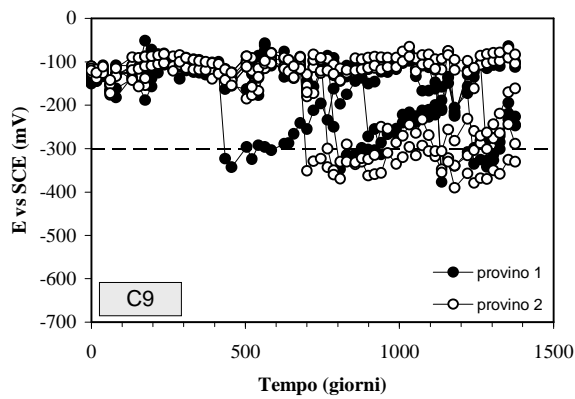
Calcestruzzo armato con inibitore a base di nitrito al 3%\*



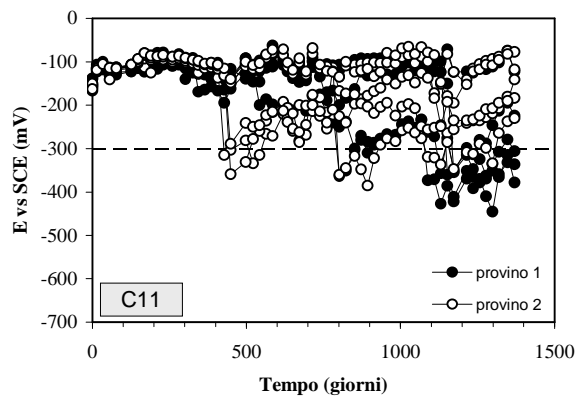
Calcestruzzo armato con inibitore a base di nitrito al 6%\*



Calcestruzzo armato con inibitore organico Z-L allo 0,8%\*



Calcestruzzo armato con inibitore organico Z-L allo 0,8%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

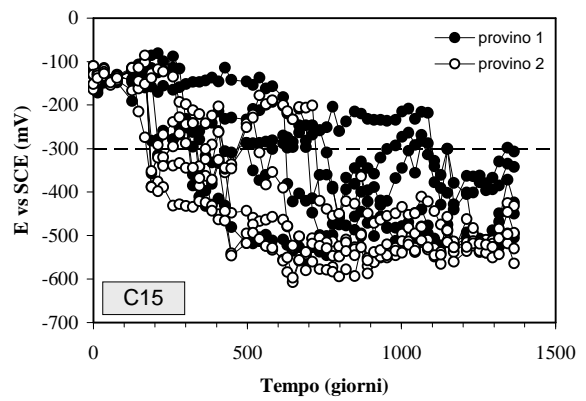
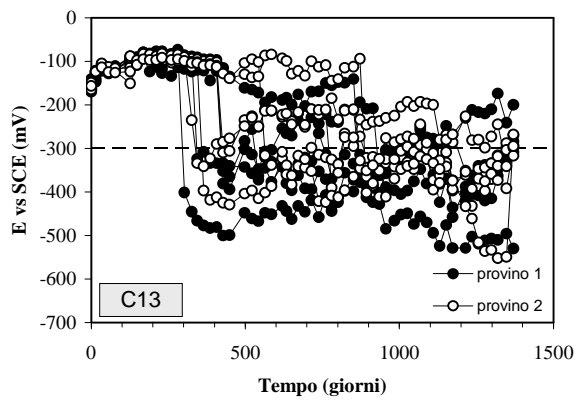


Calcestruzzo armato con inibitore organico Z-L allo 0,4%\*

Figura 4.1 – Potenziali di corrosione libera delle armature (getti C1, C3, C5, C7, C9, C11)

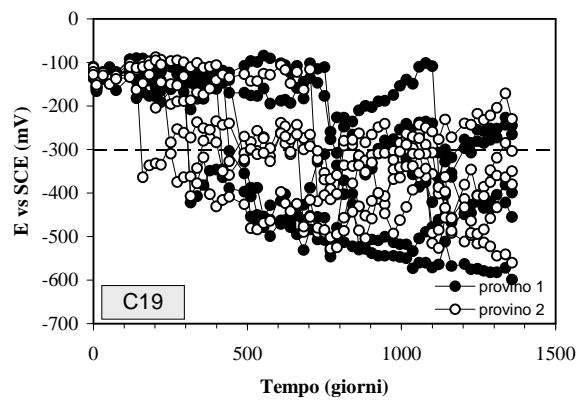
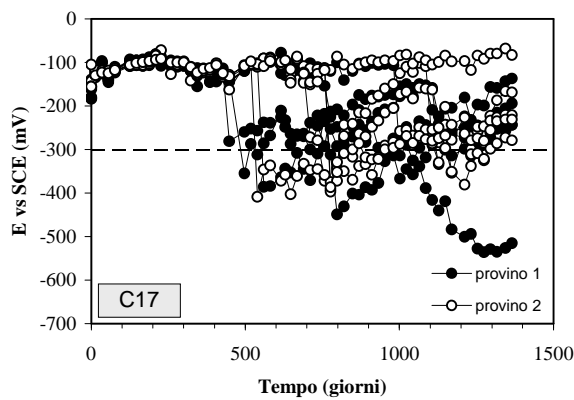
\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

Figura 4.1 – pagina 2



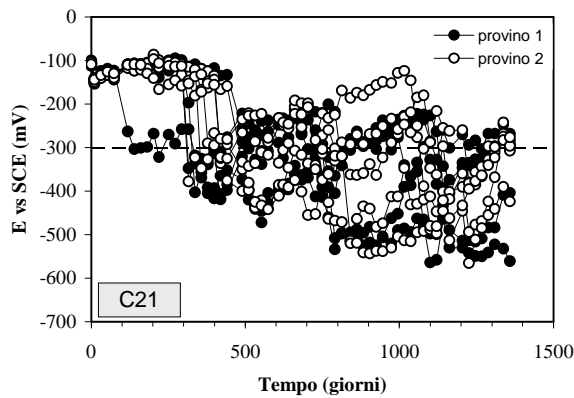
Calcestruzzo armato con inibitore organico Z-L allo 0,4%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,6%\*



Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,6%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,3%\*



Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,3%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Figura 4.1– Potenziali di corrosione libera delle armature (getti C13, C15, C17, C19, C21)

\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

### 4.1.2 Misure di resistenza di polarizzazione

In Figura 4.2 sono riportati gli andamenti della resistenza di polarizzazione delle armature dei provini con rapporto  $a/c$  0,55. Gli indicatori pieni o vuoti sono relativi rispettivamente alle armature del primo e del secondo provino. La resistenza di polarizzazione delle armature è stata misurata mediante una tecnica di polarizzazione lineare (Paragrafo 3.3.2). Valori di resistenza di polarizzazione superiori a  $10 \Omega \cdot m^2$  (corrispondenti a velocità di corrosione inferiori a  $1-2 \mu m/anno$ ) sono ritenute trascurabili. È opportuno sottolineare che la tecnica adottata ci permette di ottenere solo un valore medio della velocità di corrosione dell'armatura. Essendo infatti la corrosione indotta da cloruri di forma localizzata, la velocità di corrosione in corrispondenza della zone anodiche può essere molto più grande del valore medio e cresce al diminuire del rapporto tra la superficie delle zone anodiche e quella delle zone catodiche. Valori di resistenza di polarizzazione elevati possono quindi non necessariamente corrispondere a velocità di corrosione localizzata trascurabile.

Inizialmente, tutte le armature dei getti confezionati mostrano valori di resistenza di polarizzazione di circa  $100 \Omega \cdot m^2$ . Le armature dei provini di riferimento, confezionati senza alcun inibitore e additivo (C1), mostrano una diminuzione della resistenza di polarizzazione tra il 5° ed il 13° ciclo di esposizione, fino a valori inferiori a  $10 \Omega \cdot m^2$ . Questo andamento è in accordo con l'abbassamento del potenziale di corrosione libera delle armature stesse (Figura 4.1). Gli andamenti della resistenza di polarizzazione in funzione del tempo di esposizione per le diverse miscele contenenti inibitori sono esposti di seguito.

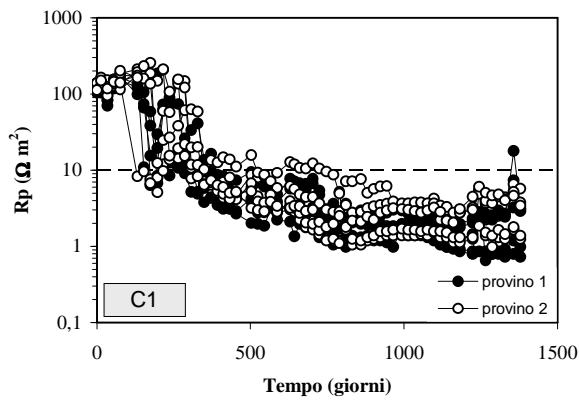
**Nitrito:** i valori di resistenza di polarizzazione delle armature in presenza della miscela a base di nitrito al 3% (C3) mostrano un abbassamento intorno al 20° ciclo d'esposizione. Successivamente, i valori di resistenza di polarizzazione di molte armature aumentano lentamente nel tempo fino a valori tipici della passività ( $100 \Omega \cdot m^2$ ). La miscela contenente nitrito al 6% (C5) presenta il miglior comportamento. Per tutta la durata della sperimentazione le armature si trovano in condizioni di passività, essendo i valori di resistenza di polarizzazione prossimi a  $100 \Omega \cdot m^2$ .

**Miscela Z-L:** i valori di resistenza di polarizzazione delle armature dei provini confezionati con la miscela Z-L allo 0,8% (C7) solo in alcuni casi si posizionano al di sotto della soglia fissata di  $10 \Omega \cdot m^2$ , presentando velocità di corrosione media non trascurabile.

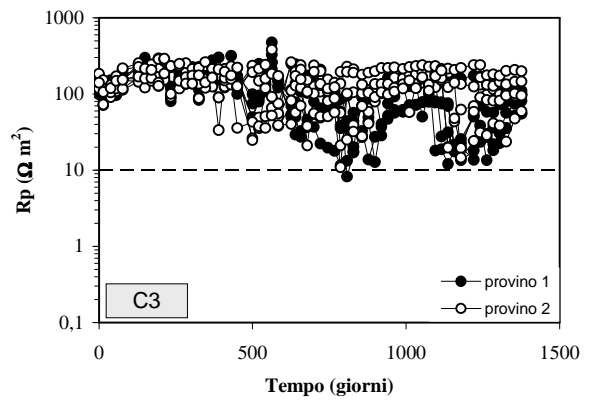
Nessuna armatura presenta innesco della corrosione prima del 20° ciclo. A seguito dell'abbassamento della resistenza di polarizzazione, si osserva un graduale aumento nel tempo dei valori misurati fino a valori tipici delle condizioni di passività delle armature. Le armature in cui non si è verificato l'innesco della corrosione mantengono valori simili o superiori a  $100 \Omega \cdot m^2$ . In presenza dell'additivo idrofobizzante (C9), i valori di resistenza di polarizzazione si sono mantenuti elevati anche nei casi in cui è avvenuto l'innesco della corrosione, evidenziato dall'abbassamento del potenziale di corrosione. Solo per un'armatura il valore è prossimo e stabile intorno a  $10 \Omega \cdot m^2$ . Le armature dei provini confezionati con la miscela Z-L con dosaggio 0,4% (C11) mostrano un abbassamento della resistenza di polarizzazione in corrispondenza dell'abbassamento del potenziale di corrosione. Oscillazioni più marcate sono state misurate invece per i provini confezionati con la stessa miscela contenente però anche l'additivo idrofobizzante (C13).

**Miscela M-L:** tutte le armature dei provini confezionati con la miscela M-L allo 0,6% (C15) mostrano valori di resistenza di polarizzazione inferiori a  $10 \Omega \cdot m^2$ . Solo un'armatura presenta, dopo un abbassamento intorno al 50° ciclo d'esposizione, un aumento dei valori di resistenza di polarizzazione verso valori tipici delle condizioni di passività a cui è associato anche un innalzamento di potenziale al di sopra dei  $-300 \text{ mV SCE}$  (Figura 4.1). La stessa miscela contenente l'additivo idrofobizzante (C17) mostra valori più elevati di resistenza di polarizzazione, cui corrispondono minori velocità di corrosione media. Solo per un'armatura è stato misurato un abbassamento dei valori al di sotto dei  $10 \Omega \cdot m^2$ . Per alcune armature si assiste a un aumento progressivo nel tempo della resistenza di polarizzazione. Le armature dei provini confezionati con la miscela M-L allo 0,3% (C19) non mostrano un comportamento univoco; questo era già stato rilevato dalle misure di potenziale di corrosione. Al termine della sperimentazione, il 50% delle armature presenta valori di resistenza di polarizzazione inferiori a  $10 \Omega \cdot m^2$  mentre le restanti armature mostrano un andamento oscillante all'interno del campo di passività o leggermente crescente nel tempo. In presenza dell'additivo idrofobizzante (C21) il comportamento è simile a quello dei getti confezionati senza additivo, per cui si possono considerare valide le stesse osservazioni effettuate precedentemente.

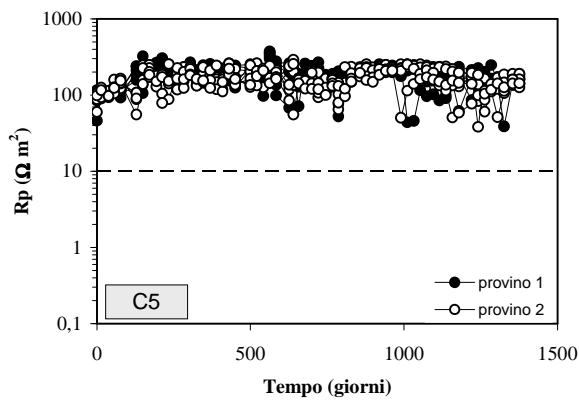
Figura 4.2 – pagina 1



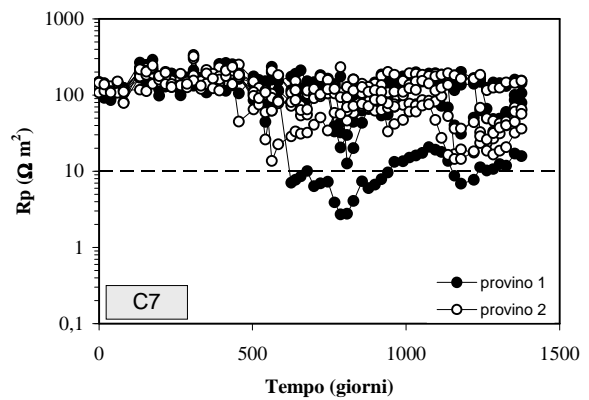
Calcestruzzo armato senza inibitore



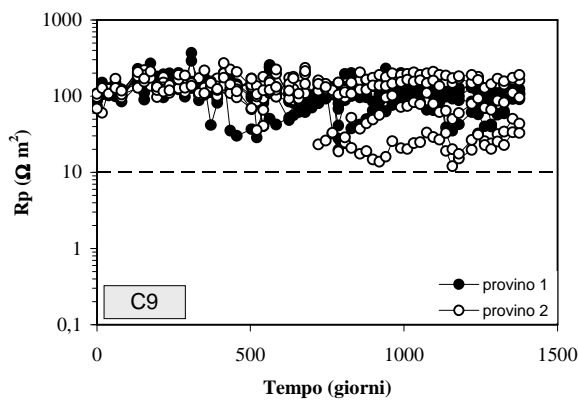
Calcestruzzo armato con inibitore a base di nitrito al 3%\*



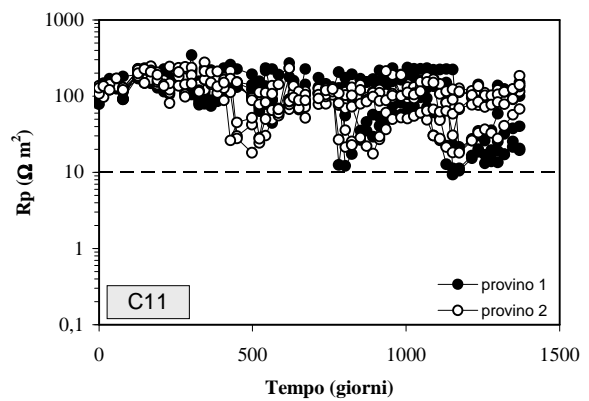
Calcestruzzo armato con inibitore a base di nitrito al 6%\*



Calcestruzzo armato con inibitore organico Z-L allo 0,8%\*



Calcestruzzo armato con inibitore organico Z-L allo 0,8%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

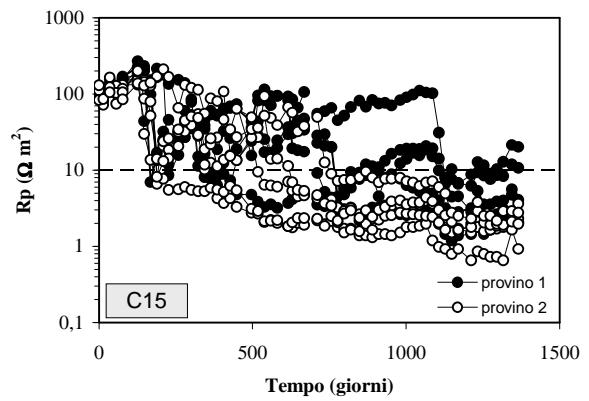
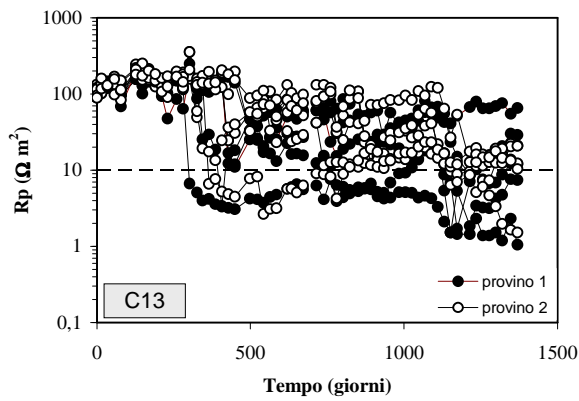


Calcestruzzo armato con inibitore organico Z-L allo 0,4%\*

Figura 4.2 – Misure di resistenza di polarizzazione delle armature (getti C1, C3, C5, C7, C9, C11)

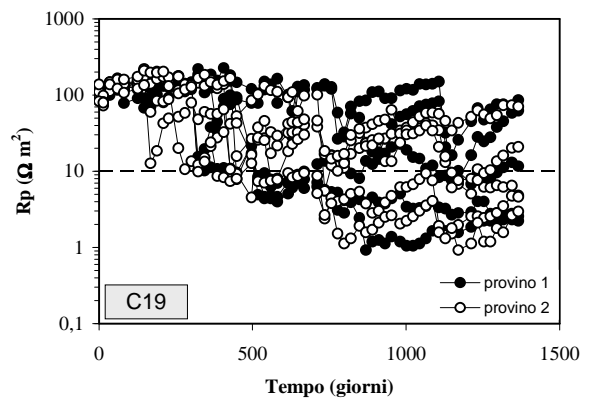
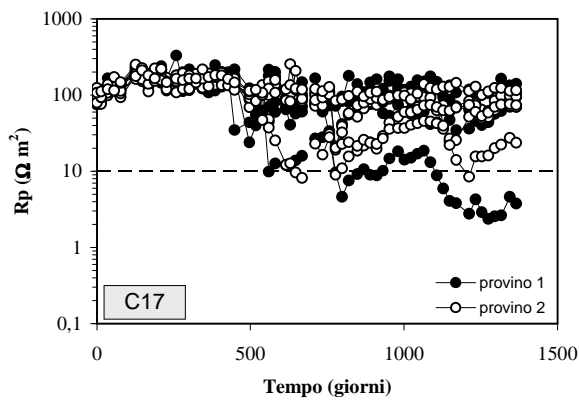
\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

Figura 4.2 – pagina 2



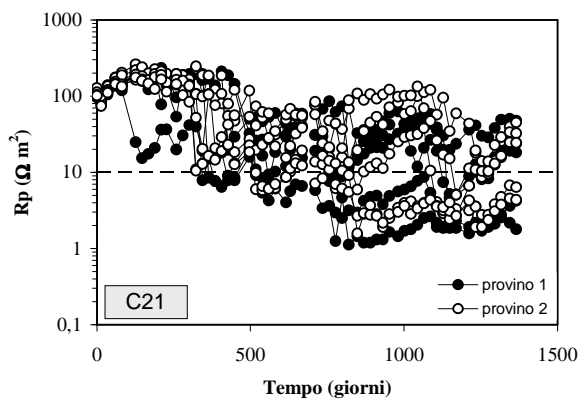
Calcestruzzo armato con inibitore organico Z-L allo 0,4%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,6%\*



Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,6%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,3%\*



Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,3%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Figura 4.2– Misure di resistenza di polarizzazione delle armature (getti C13, C15, C17, C19, C21)

\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

## 4.2 PROFILI DI PENETRAZIONE DEI CLORURI

I profili di penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo sono stati determinati mediante titolazione potenziometrica di polveri di calcestruzzo ottenute da carote prelevate dai provini (Paragrafo 3.4). I profili ottenuti sperimentalmente sono stati successivamente interpolati utilizzando la soluzione analitica della seconda legge di Fick, che descrive i fenomeni di diffusione non stazionari. L'interpolazione dei dati ottenuti ha permesso di individuare per ogni profilo i valori del coefficiente di diffusione e del contenuto superficiale di cloruri che minimizzano lo scarto quadratico medio tra il valore sperimentale misurato e quello previsto dalla legge di Fick e la concentrazione di cloruri in corrispondenza delle armature. L'analisi dei risultati sarà oggetto di discussione del Capitolo 5.

Le Figure 4.3 e 4.4 mostrano i profili di concentrazione dei cloruri sui provini cubici non armati confezionati con rapporto  $a/c$  0,55 dopo 5 e 40 cicli di ponding e immersione rispettivamente con la soluzione di NaCl. La determinazione dei profili di concentrazione sui provini armati è stata invece effettuata dopo 53 cicli di ponding (circa 3 anni di sperimentazione) sui provini con rapporto  $a/c$  0,55 (Figura 4.5).

Precedentemente sono stati ottenuti i profili di concentrazione dei cloruri all'interno del calcestruzzo anche su provini cubici confezionati con rapporto  $a/c$  0,65. I risultati ottenuti da questi provini sono riportati nel Capitolo 5.

### 4.2.1 Profili di penetrazione dei cloruri: provini non armati

**Provini di riferimento:** Dopo 5 cicli di ponding, il provino cubico confezionato con rapporto  $a/c$  0,55 senza alcun inibitore presenta un tenore di cloruri in prossimità della superficie pari allo 0,35% rispetto al peso di calcestruzzo; tale valore decresce con la profondità fino ad annullarsi a circa 35 mm. In condizioni di immersione, la concentrazione di cloruri del secondo strato è maggiore di quella dello strato superficiale (prima fetta). Questo comportamento si è osservato anche per altri provini ed è attribuibile alla diversa condizione di esposizione dei provini cubici sottoposti a ponding e a immersione. Si ipotizza che nel caso dei provini sottoposti a immersione, durante la fase di essiccamento i cloruri migrino dallo strato superficiale a quello più interno arricchendo quest'ultimo.

Dopo 15 cicli di ponding (Figura 4.3), il provino di riferimento (C1) presenta un tenore di cloruri in prossimità della superficie pari allo 0,4% rispetto al peso di calcestruzzo. In



condizioni di immersione tale valore è maggiore e prossimo allo 0,6% rispetto al peso di calcestruzzo.

Al 40° ciclo di ponding, il tenore di cloruri misurato in prossimità della superficie è pari allo 0,52% rispetto al peso di calcestruzzo ed è maggiore rispetto a quello misurato al 15° ciclo. Inoltre, anche a una profondità di 50 mm, il tenore di cloruri non si annulla (circa 0.2% rispetto al peso di calcestruzzo). Anche dopo 40 cicli in condizioni immersione, sono state misurate concentrazioni di cloruri superiori rispetto al ponding.

**Nitrito:** In presenza della miscela contenente nitrito al 3% (provino C3) si osserva un profilo di penetrazione dei cloruri elevato, soprattutto in corrispondenza del 40° ciclo di ponding (Figura 4.3). In questo caso infatti, il tenore di cloruri in prossimità della superficie è superiore allo 0,8%. Il profilo si discosta molto da quello ottenuto al 5° ciclo e ciò può essere dovuto alla presenza di microfessure o macroporosità che hanno accelerato la penetrazione di cloruri nel calcestruzzo. In condizioni di immersione (Figura 4.4) i profili si discostano poco da quelli ottenuti in assenza di sostanze o additivi.

Al 5° ciclo di ponding, i provini confezionati con la miscela a base di nitrito al 6% (C5, Figura 4.3) mostrano la minore penetrazione dei cloruri. La concentrazione superficiale è prossima allo 0,3% e a una profondità di circa 25-30 mm non si osserva presenza di cloruri. Dopo 40 cicli il contenuto di cloruri in prossimità della superficie è molto elevato e pari allo 0,5%. In condizioni di immersione (Figura 4.4), il profilo di concentrazione dei cloruri è più elevato rispetto a quello misurato per il getto sottoposto a ponding. Questo è presumibilmente dovuto alle diverse condizioni di esposizione.

**Miscela Z-L:** Al 5° ciclo di ponding, i provini confezionati con la miscela Z-L 0,4% con e senza idrofobizzante (C11 e C13, Figura 4.3) presentano una concentrazione superficiale di cloruri superiore allo 0,5%. In alcuni casi si osserva che la concentrazione di cloruri non diminuisce in modo monotono, ma mostra un minimo in corrispondenza della seconda fetta (profondità di circa 10 mm). Dopo 40 cicli di ponding, i provini confezionati con la miscela Z-L 0,4% contenente idrofobizzante (C13) presentano una concentrazione superficiale di cloruri superiore allo 0,6% e tende ad annullarsi per profondità di circa 50 mm. In assenza di additivo idrofobizzante (C11), il profilo di penetrazione si colloca in posizione inferiore rispetto a quello del getto contenente additivo (C13). In condizioni di immersione (Figura 4.4), i profili ottenuti sono più bassi rispetto al caso di penetrazione dei cloruri per ponding. Per i provini contenenti la miscela Z-L 0,4% con e senza

idrofobizzante sono state misurate nelle condizioni di immersione concentrazioni superficiali di cloruri prossime a quelle misurate al 5° ciclo. È possibile che ciò sia dovuto alla migrazione dei cloruri durante la fase di essiccamento, con un impoverimento dello strato superficiale.

In presenza della miscela Z-L 0,8% (C7) sono stati misurati i profili di penetrazione più bassi sia al 5° che al 40° ciclo, anche rispetto a quelli ottenuti in presenza di nitrito ad alto dosaggio (C5). Nel caso del ponding, la presenza dell'additivo idrofobizzante (C9) sembra peggiorare la resistenza alla penetrazione dei cloruri, in quanto i profili di concentrazione misurati sono molto più elevati rispetto al caso senza additivo (C7). Non si osservano grosse differenze invece nel caso di penetrazione per immersione.

**Miscela M-L:** Al 5° ciclo di ponding, i provini confezionati con la miscela M-L 0,6% con e senza additivo idrofobizzante (C15 e C17) presentano una concentrazione superficiale di cloruri superiore allo 0,5% rispetto al peso di calcestruzzo. Dopo 40 cicli di esposizione, la concentrazione di cloruri all'interno del calcestruzzo è maggiore nel caso della miscela senza idrofobizzante rispetto al caso della miscela contenente l'additivo. In condizioni di immersione, i profili sono più bassi e sono state misurate concentrazioni superficiali inferiori rispetto alla condizione di ponding.

Nel caso dei provini confezionati con la miscela M-L 0,3%, i profili sono molto maggiori in assenza di idrofobizzante, sia nel caso di ponding che nel caso di immersione. L'idrofobizzante sembra provocare un aumento della resistenza alla penetrazione dei cloruri contenuti nella soluzione acquosa. Anche in questo caso, in condizioni di immersione, i profili di concentrazione dei cloruri si collocano in una posizione inferiore rispetto al caso di penetrazione per ponding.

#### **4.2.1 Profili di penetrazione dei cloruri: provini armati**

I profili di penetrazione dei cloruri sui provini armati (rapporto *a/c* 0,55) sono stati determinati dopo 53 cicli di ponding, pari a circa 3 anni di esposizione. Per ogni miscela sono stati ricavati due profili di penetrazione, avendo confezionato due provini armati ognuno dei quali contenente cinque armature di acciaio al carbonio. La Figura 4.5 mostra i profili di concentrazione dei cloruri ottenuti sui campioni di calcestruzzo armato.

Nel caso del calcestruzzo confezionato senza alcun inibitore, si osserva un profilo di concentrazione piatto, dovuto ad un'elevata aggressività delle condizioni di prova adottate.

Anche a grandi profondità, pari a 50 mm di profondità, il contenuto di cloruri è molto elevato e prossimo allo 0,6% rispetto al peso di calcestruzzo. In presenza della miscela a base di nitrito, i profili di concentrazione non mostrano grandi variazioni al variare della concentrazione di inibitore. Il profilo decresce con la profondità e superficialmente sono misurate concentrazioni di cloruri prossime allo 0.7% rispetto al peso di calcestruzzo. Come nel caso dei provini cubici, anche in questo caso la presenza di nitrito non sembra quindi ostacolare la penetrazione all'interno del calcestruzzo dei cloruri.

I provini contenenti la miscela Z-L 0,8% (C7) presentano i profili confrontabili tra loro; la concentrazione di cloruri è 0,6% in superficie e si mantiene elevata (circa 0,4%) anche alla profondità di 50 mm. In presenza di additivo idrofobizzante (C9), i due profili sono differenti tra loro e ciò può essere causato da una variabilità locale della porosità del calcestruzzo dove è stata prelevata la carota. La concentrazione superficiale è compresa tra 0,6 e 0,8% rispetto al peso di calcestruzzo. I profili di penetrazione dei provini contenenti la miscela Z-L 0,4% (C11 e C13) sono confrontabili tra loro e a grandi profondità la concentrazione di cloruri è inferiore allo 0.2% rispetto al peso di calcestruzzo. In presenza di idrofobizzante (C13) aumenta la concentrazione di cloruri in superficie; un provino mostra un tenore di cloruri in superficie molto elevato (>1%) e ciò è imputabile a un errore sperimentale. Tale punto sperimentale è stato quindi escluso dall'interpolazione dei dati.

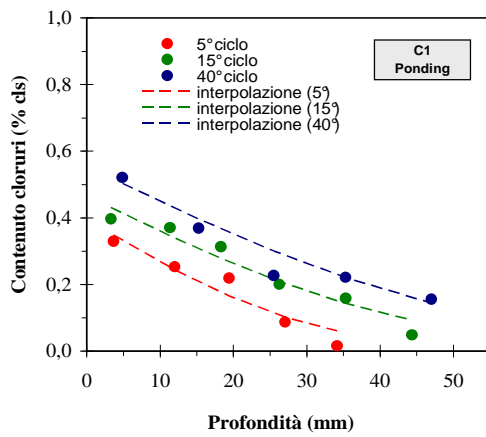
I provini confezionati con la miscela M-L presentano profili anomali se confrontati con quelli ricavati precedentemente. In alcuni casi (C17 e C21) i profili sono molto differenti tra loro, a parità di composizione della miscela. I provini contenenti la miscela M-L 0,6% (C15) presentano circa la stessa concentrazione superficiale (0,7%) ma i profili all'interno del calcestruzzo sono molto diversi: in un caso il tenore di cloruri è maggiore nell'ultima fetta rispetto alla precedente e ciò è imputabile all'accumulo di cloruri in corrispondenza della superficie inferiore del provino. Questo effetto è meno evidente se si considerano i provini cubici poiché il maggiore spessore dei provini stessi (15 cm) impedisce fenomeni di accumulo rispetto ai provini armati (spessore 5 cm). In presenza di idrofobizzante (C17) la penetrazione dei cloruri è minore. Non si osservano invece grosse differenze di comportamento nel caso della miscela M-L 0,3%. Nel caso di un provino contenente la miscela M-L 0,3% e l'additivo idrofobizzante, sono stati misurati valori inferiori del contenuto di cloruri per un paio di fette in cui è stata suddivisa la carota; ciò è imputabile alla prevalenza di aggregato nella fetta di calcestruzzo e quindi a una minore quantità di cloruri disciolta.

Dall'analisi dei profili di penetrazione sui provini armati è emerso che i getti con la maggiore resistenza alla penetrazione sono quelli confezionati con la miscela Z-L 0,4% con e senza additivo idrofobizzante (C11, C13) e con la miscela M-L 0,6% con l'idrofobizzante (C17). Non si osservano differenze significative tra i profili ottenuti in presenza delle altre miscele studiate e quelli ottenuti in assenza di alcun inibitore. In ogni caso, tuttavia, la concentrazione in corrispondenza dello spessore di copriferro (20 mm) è superiore al tenore critico che in assenza di sostanze aggiunte provoca la corrosione delle armature (0,4-1% rispetto al peso di cemento).

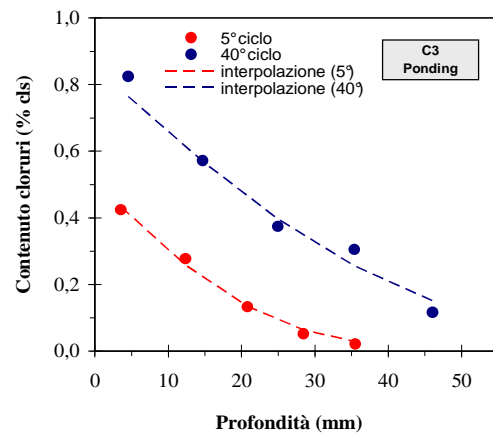
Le differenze riscontrate tra gli andamenti dei profili di penetrazione tra provini cubici e provini armati è riconducibile alla diversa condizione di esposizione ed alla diversa geometria dei provini. Questa diversità si traduce in una diversità nelle condizioni al contorno delle prove e quindi una diversità nei risultati ottenuti.

Questo è sottolineato dal fatto che il provino cubico è più spesso, presenta quindi una dimensione approssimabile ad una profondità infinita. Questa condizione soddisfa l'ipotesi della seconda legge di Fick e i profili risultanti sono meglio rappresentati dall'approssimazione. Il provino armato invece non presenta dimensioni tali da potere soddisfare le precedenti ipotesi. Questo comporta la nascita di "effetti di bordo" che si evidenziano in un accumulo di cloruri e quindi in un appiattimento del profilo di penetrazione lungo l'intera profondità del provino.

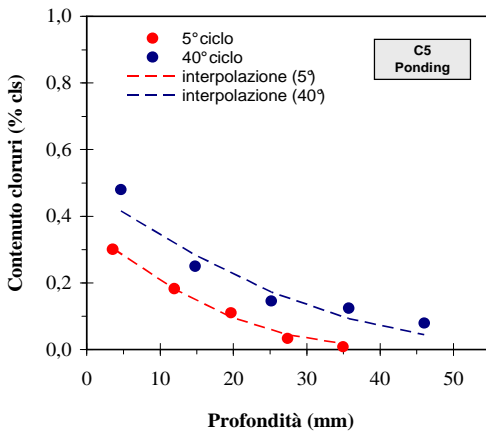
Figura 4.3 – pagina 1



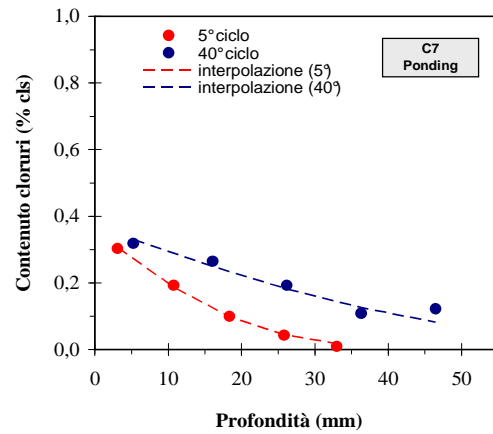
Calcestruzzo senza inibitore



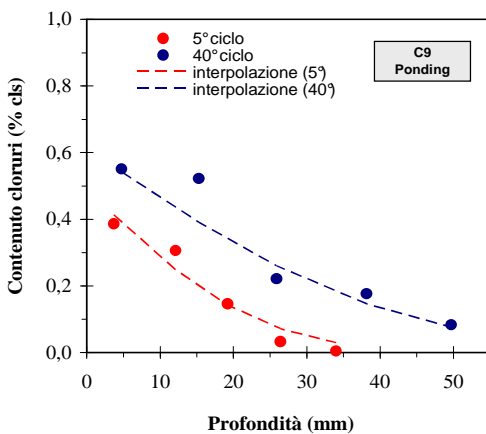
Calcestruzzo con inibitore a base di nitrito al 3%\*



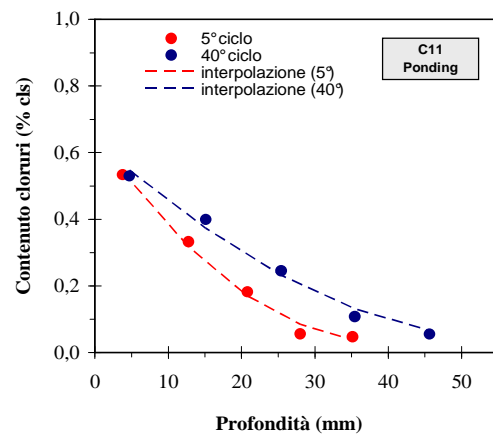
Calcestruzzo con inibitore a base di nitrito al 6%\*



Calcestruzzo con inibitore organico Z-L allo 0,8%\*



Calcestruzzo con inibitore organico Z-L allo 0,8%\*  
e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

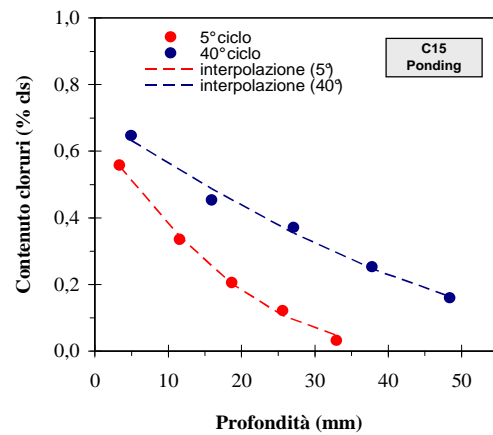
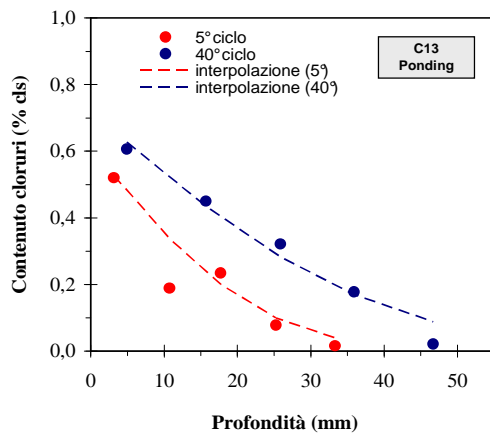


Calcestruzzo con inibitore organico Z-L allo 0,4%\*

Figura 4.3 – Profili di penetrazione dei cloruri per i getti con rapporto  $a/c=0,55$  sottoposti a cicli di ponding (getti C1, C3, C5, C7, C9, C11)

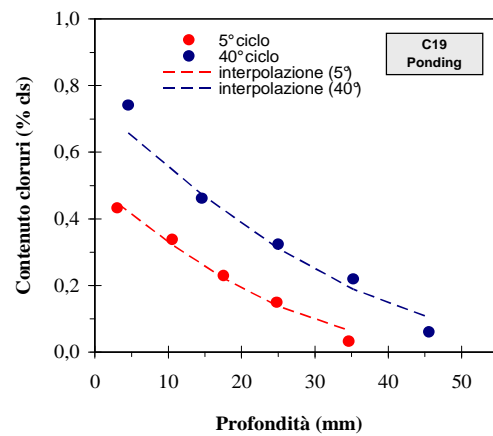
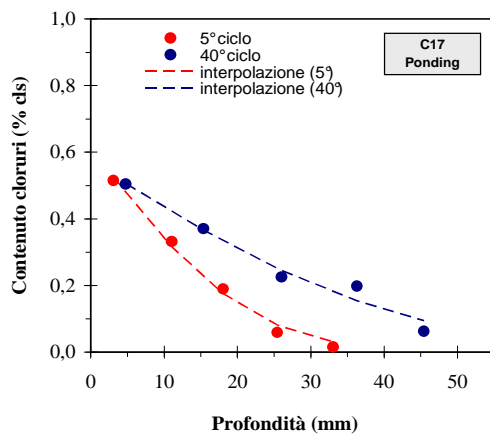
\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

Figura 4.3 – pagina 2



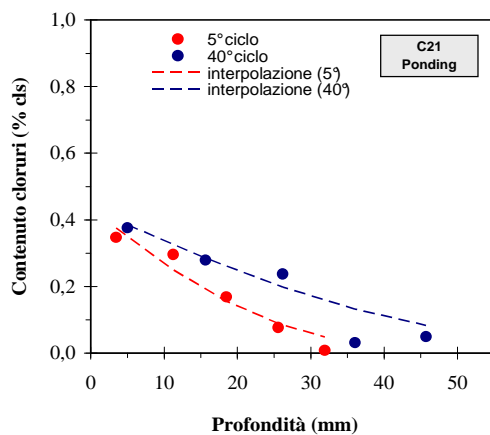
Calcestruzzo con *inibitore organico Z-L* allo 0,4%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,6%\*



Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,6%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,3%\*

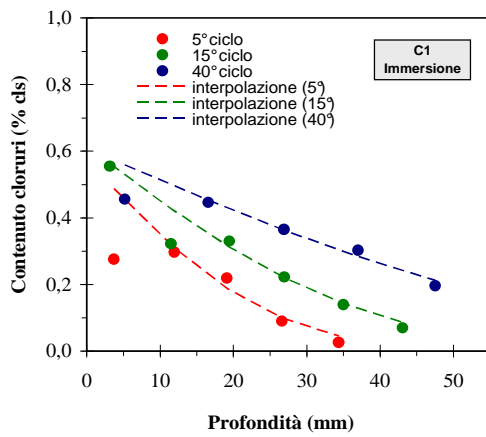


Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,3%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

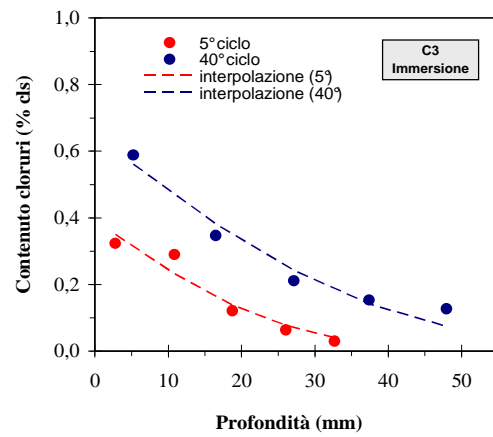
**Figura 4.3** – Profili di penetrazione dei cloruri per i getti con rapporto  $a/c=0,55$  sottoposti a cicli di ponding (getti C13, C15, C17, C19, C21)

\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

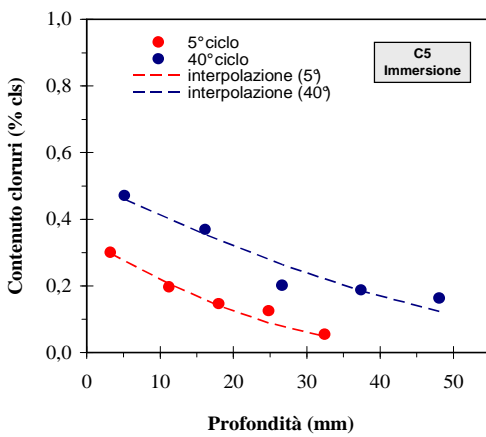
Figura 4.4 -pagina 1



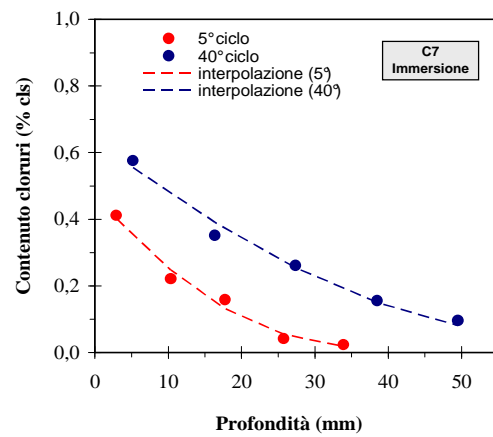
Calcestruzzo senza inibitore



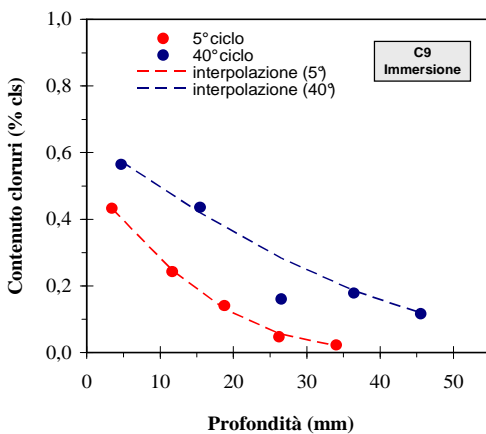
Calcestruzzo con inibitore a base di nitrito al 3%\*



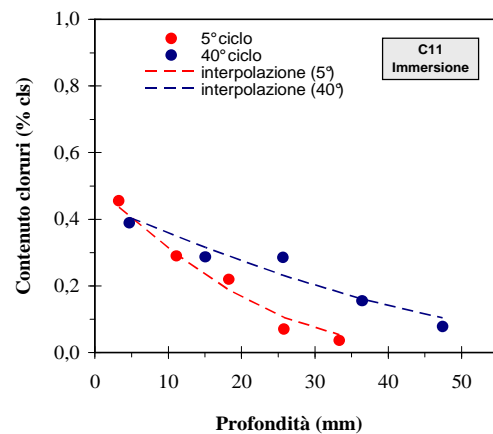
Calcestruzzo con inibitore a base di nitrito al 6%\*



Calcestruzzo con inibitore organico Z-L allo 0,8%\*



Calcestruzzo con inibitore organico Z-L allo 0,8%\*  
e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

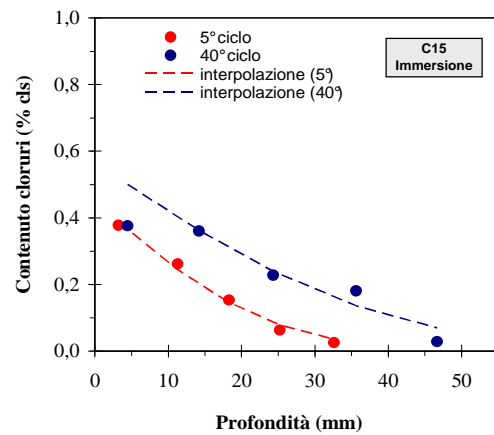
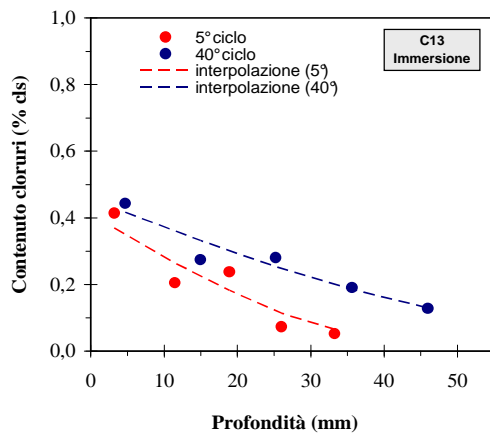


Calcestruzzo con inibitore organico Z-L allo 0,4%\*

Figura 4.4 – Profili di penetrazione dei cloruri per i getti con rapporto  $a/c=0,55$  sottoposti a cicli di immersione (getti C1, C3, C5, C7, C9, C11)

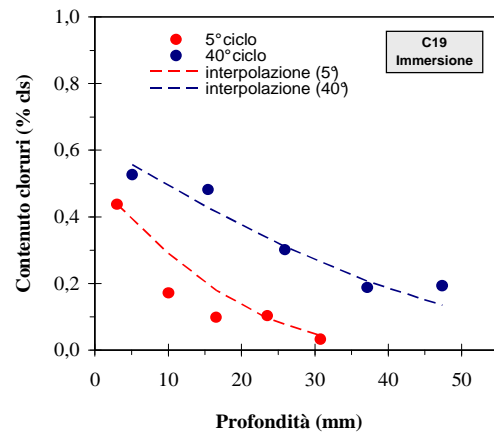
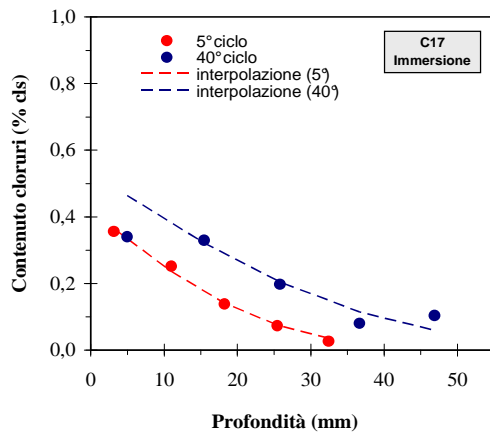
\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

Figura 4.4 – pagina 2



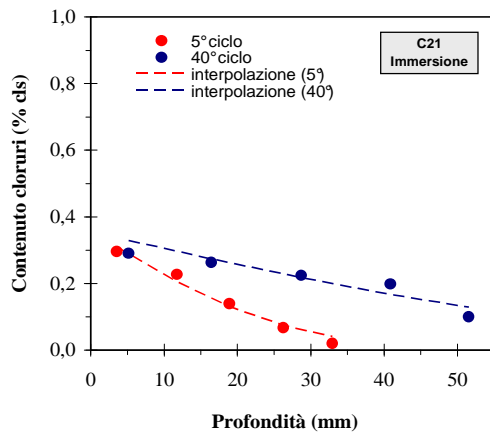
Calcestruzzo con *inibitore organico Z-L* allo 0,4%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,6%\*



Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,6%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,3%\*



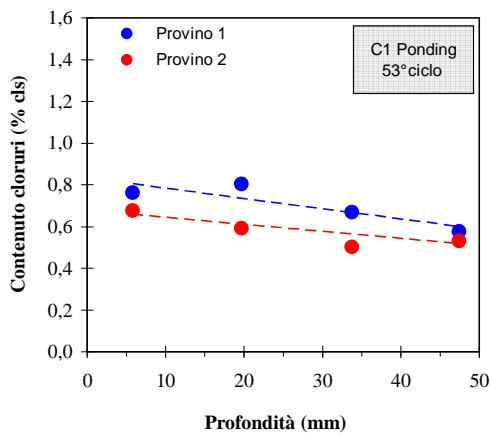
Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,3%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

**Figura 4.4** – Profili di penetrazione dei cloruri per i getti con rapporto  $a/c=0,55$  sottoposti a cicli di immersione (getti C13, C15, C17, C19, C21)

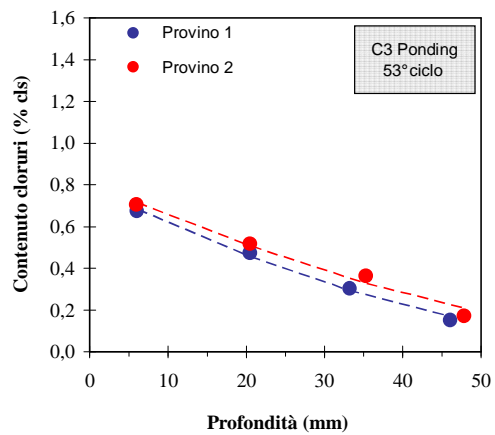
\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto



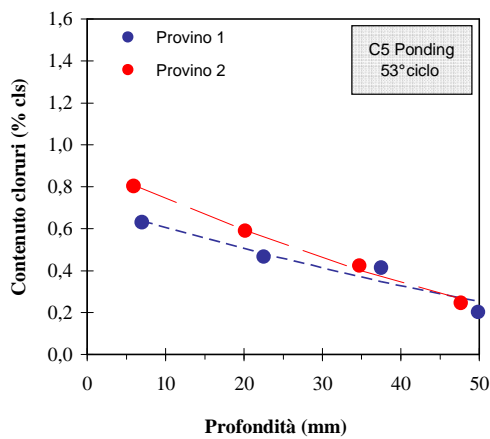
Figura 4.5 – pagina 1



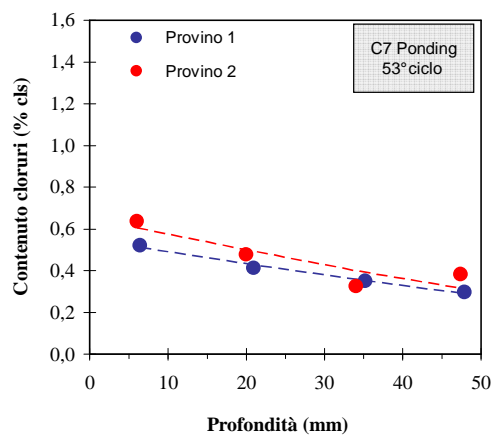
*Calcestruzzo senza inibitore*



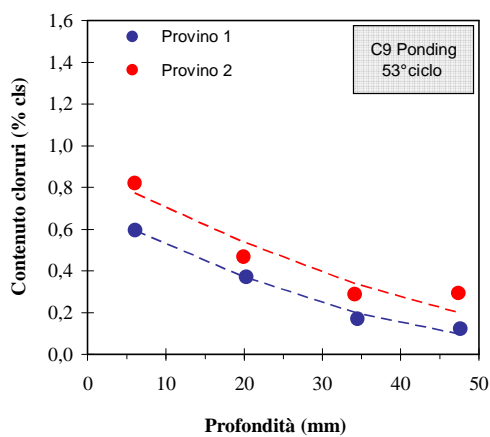
*Calcestruzzo con inibitore a base di nitrito al 3%\**



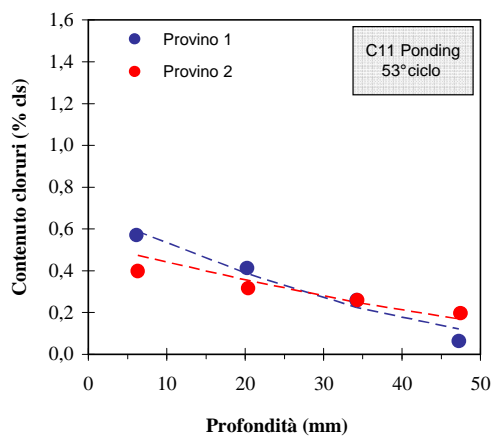
*Calcestruzzo con inibitore a base di nitrito al 6%\**



*Calcestruzzo con inibitore organico Z-L allo 0,8%\**



*Calcestruzzo con inibitore organico Z-L allo 0,8%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\**

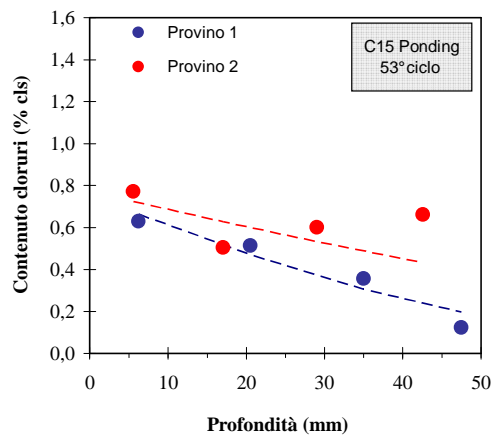
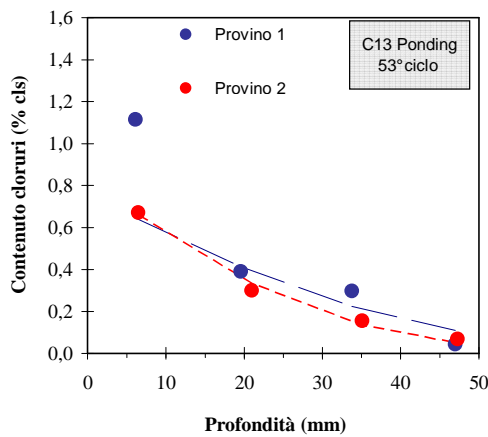


*Calcestruzzo con inibitore organico Z-L allo 0,4%\**

**Figura 4.5** – Profili di penetrazione dei cloruri per i provini armati con rapporto  $a/c = 0,55$  dopo 53 cicli di ponding (getti C1, C3, C5, C7, C9, C11)

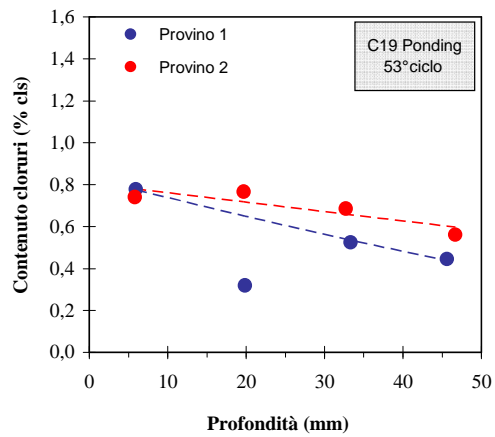
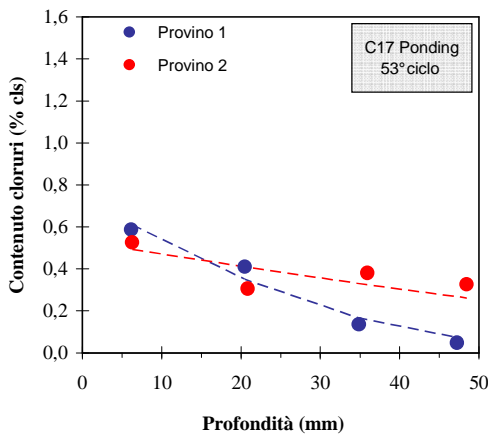
\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

Figura 4.5 – pagina 2



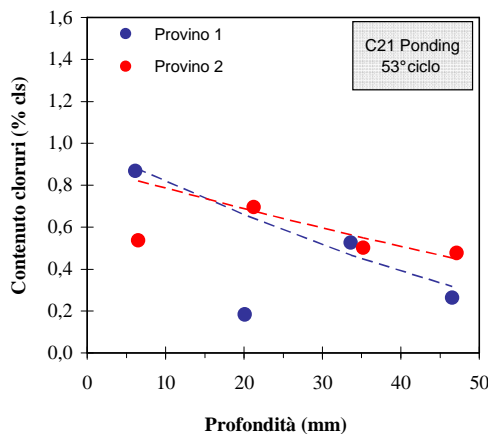
Calcestruzzo con *inibitore organico Z-L* allo 0,4%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,6%\*



Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,6%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,3%\*



Calcestruzzo con *inibitore organico M-L* allo 0,3%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\*

Figura 4.5 – Profili di penetrazione dei cloruri per i provini armati con rapporto  $a/c = 0,55$  dopo 53 cicli di ponding (getti C13, C15, C17, C19, C21)

\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

### 4.2.3 Misura del contenuto di cloruri al copriferro

Dopo 60 cicli di esposizione (3 anni e mezzo di sperimentazione), le armature sono state estratte dai provini armati (Paragrafo 3.5) ed è stato misurato il tenore di cloruri nel calcestruzzo a contatto con le armature. Lo spessore di copriferro è 20 mm. La concentrazione di cloruri a contatto con le armature è stata calcolata per ciascuna armatura ed è stata poi confrontata con il valore ricavato dall'interpolazione al 53° ciclo dei profili sperimentali ottenuti prelevando una carota dal provino armato. La Tabella 4.2 riporta per ogni miscela la concentrazione media di cloruri nel calcestruzzo a contatto con le armature e il valore ottenuto dall'interpolazione al 53° ciclo.

**Tabella 4.2** - Contenuto di cloruri al copriferro (20 mm, *a/c* 0,55)

Getto	Inibitore	Dosaggio (% cem)	% CLORURI (vs cls)	
			60° ciclo, dopo rottura	53° ciclo, carota
C1	assente	-	1,17	0,61
C3	NIT	3	0,86	0,50
C5	NIT	6	0,77	0,51
C7	ZL	0,8	0,63	0,44
C9	ZL	0,8 + 0,5 idrof.	0,56	0,43
C11	ZL	0,4	0,64	0,36
C13	ZL	0,4 + 0,5 idrof.	0,68	0,41
C15	ML	0,6	1,12	0,59
C17	ML	0,6 + 0,5 idrof.	0,61	0,41
C19	ML	0,3	0,86	0,74
C21	ML	0,3 + 0,5 idrof.	0,80	0,68

Per tutti i provini considerati, la concentrazione di cloruri nel calcestruzzo a contatto con le armature è maggiore di quella ottenuta interpolando i profili di penetrazione sperimentali ottenuti dopo carotaggio. Ciò è dovuto al fatto che in corrispondenza della superficie dell'armatura si ha un accumulo di cloruri essendo l'armatura stessa una discontinuità all'interno della matrice cementizia. Inoltre, a seguito dell'innesco corrosivo si assiste all'accumulo di cloruri in corrispondenza delle zone anodiche formate a causa delle

correnti di macrocoppia che circolano all'interno del calcestruzzo tra le zone anodiche e catodiche.

In Figura 4.6 sono riportati i profili di avanzamento dei cloruri all'interno del calcestruzzo. Per ogni provino è riportata la concentrazione di cloruri misurata in corrispondenza dell'armatura dopo l'estrazione delle armature stesse. I punti massimi della curva, in corrispondenza cioè ai valori più alti di cloruri al copriferro, indicano una maggiore penetrazione all'interno del calcestruzzo. Differenti concentrazioni di cloruri al copriferro possono essere dovute a variazioni locali della porosità o presenza di microfessure nel calcestruzzo che possono facilitare l'ingresso dei cloruri.

Il confronto di questi profili di avanzamento dei cloruri con il tempo di innesco medio della corrosione delle armature di ogni provino sarà oggetto di discussione del Capitolo 5.

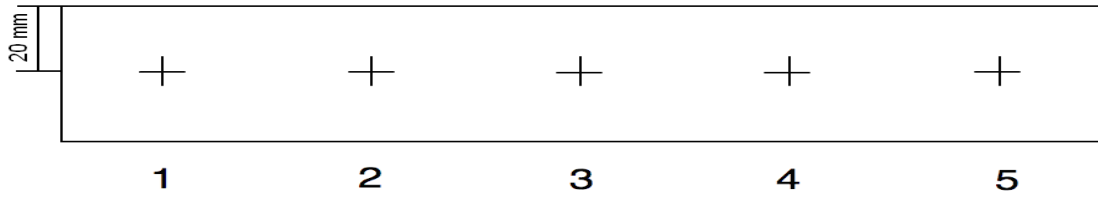


Figura 4.6 – pagina 1

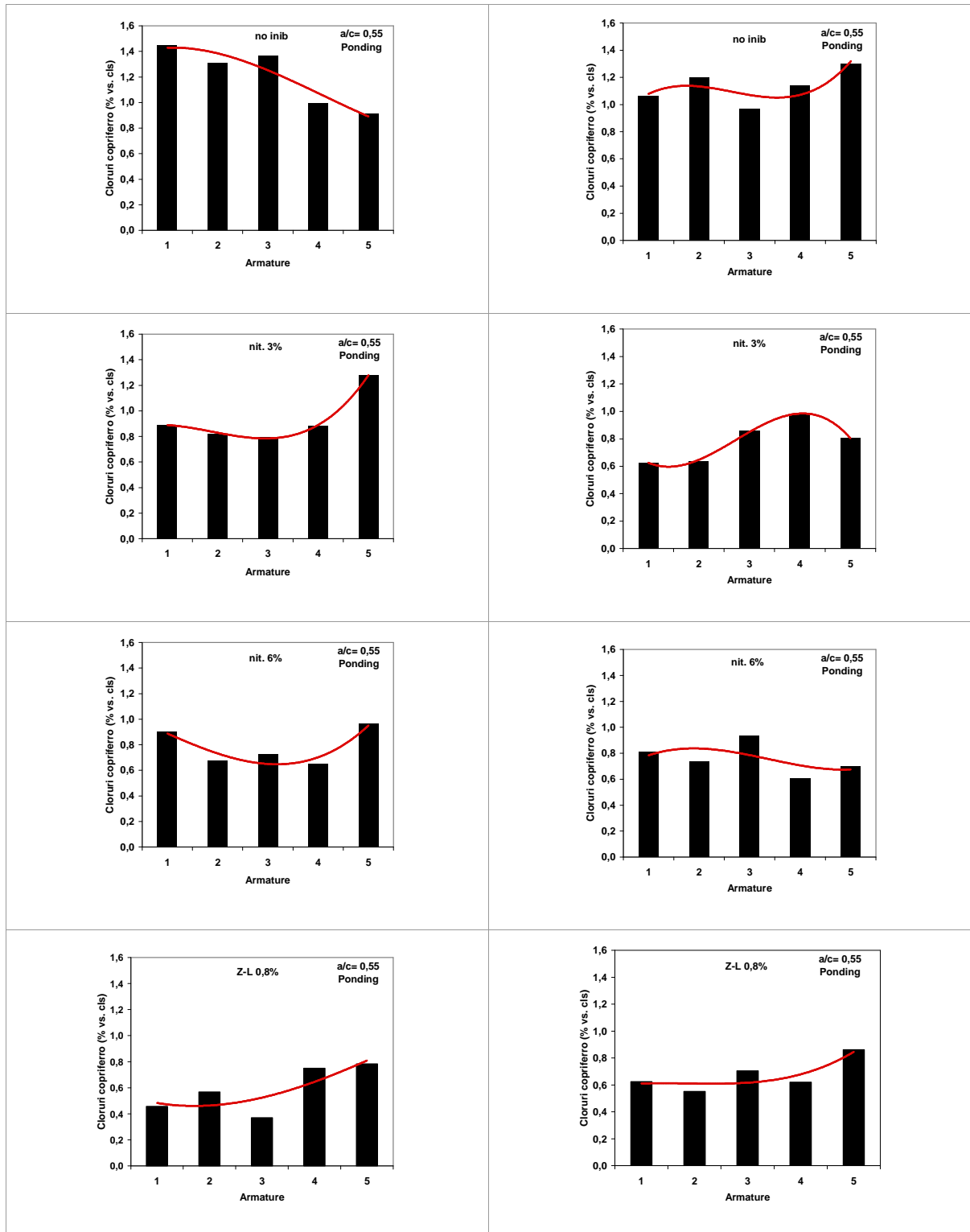


Figura 4.6– Profilo di avanzamento dei cloruri all'interno dei provini

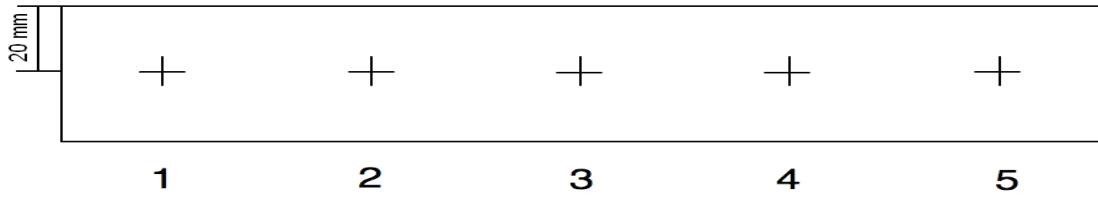


Figura 4.6 – pagina 2

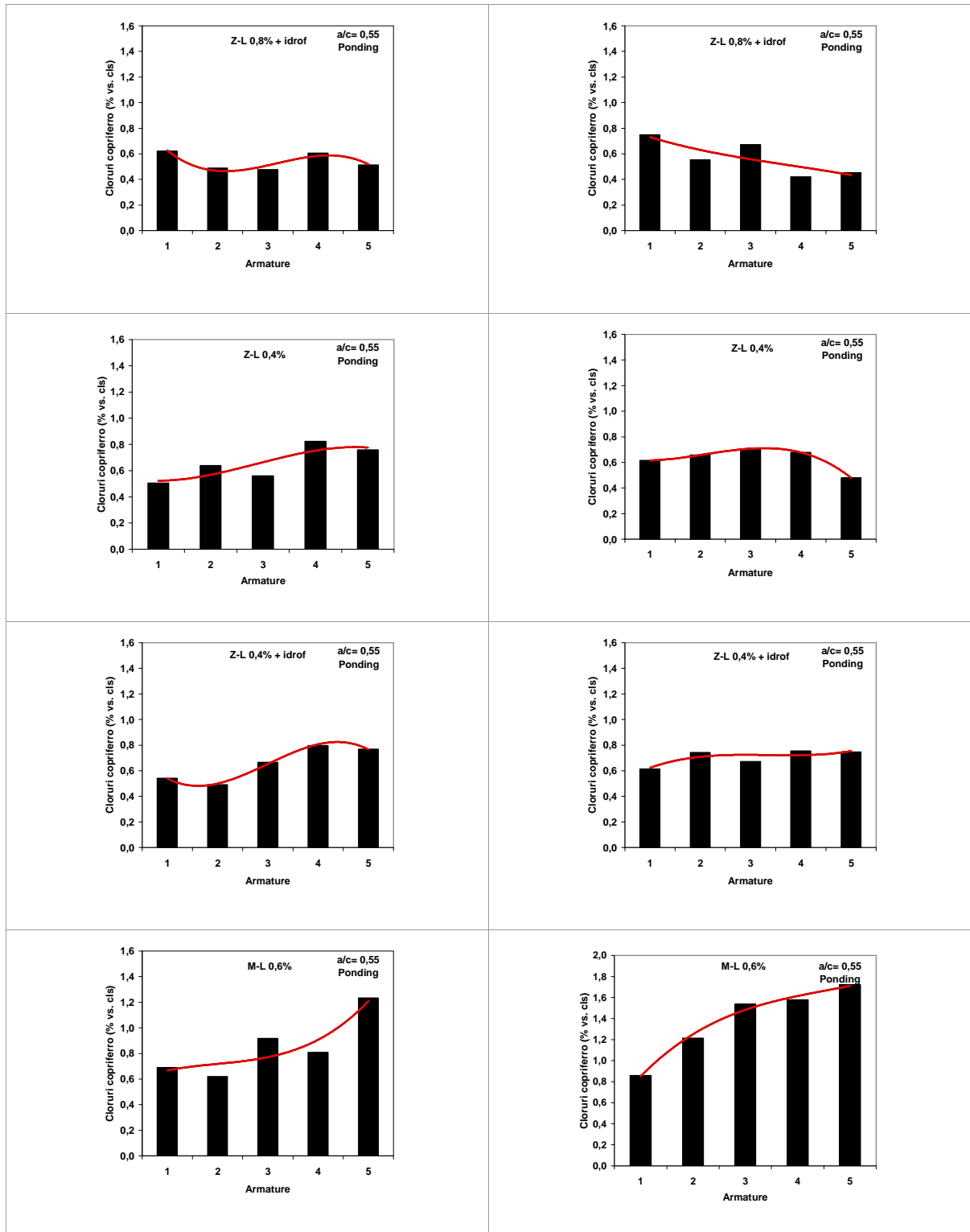


Figura 4.6 - Profilo di avanzamento dei cloruri all'interno dei provini

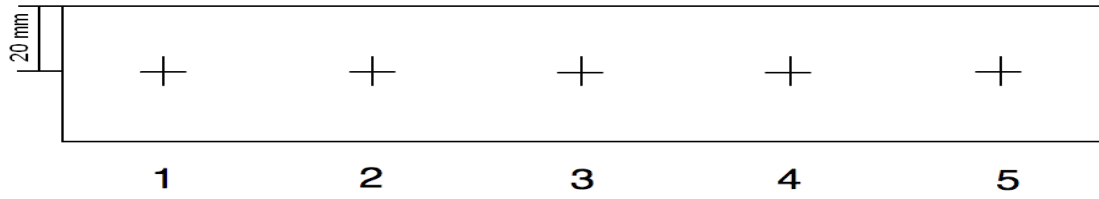


Figura 4.6 – pagina 3

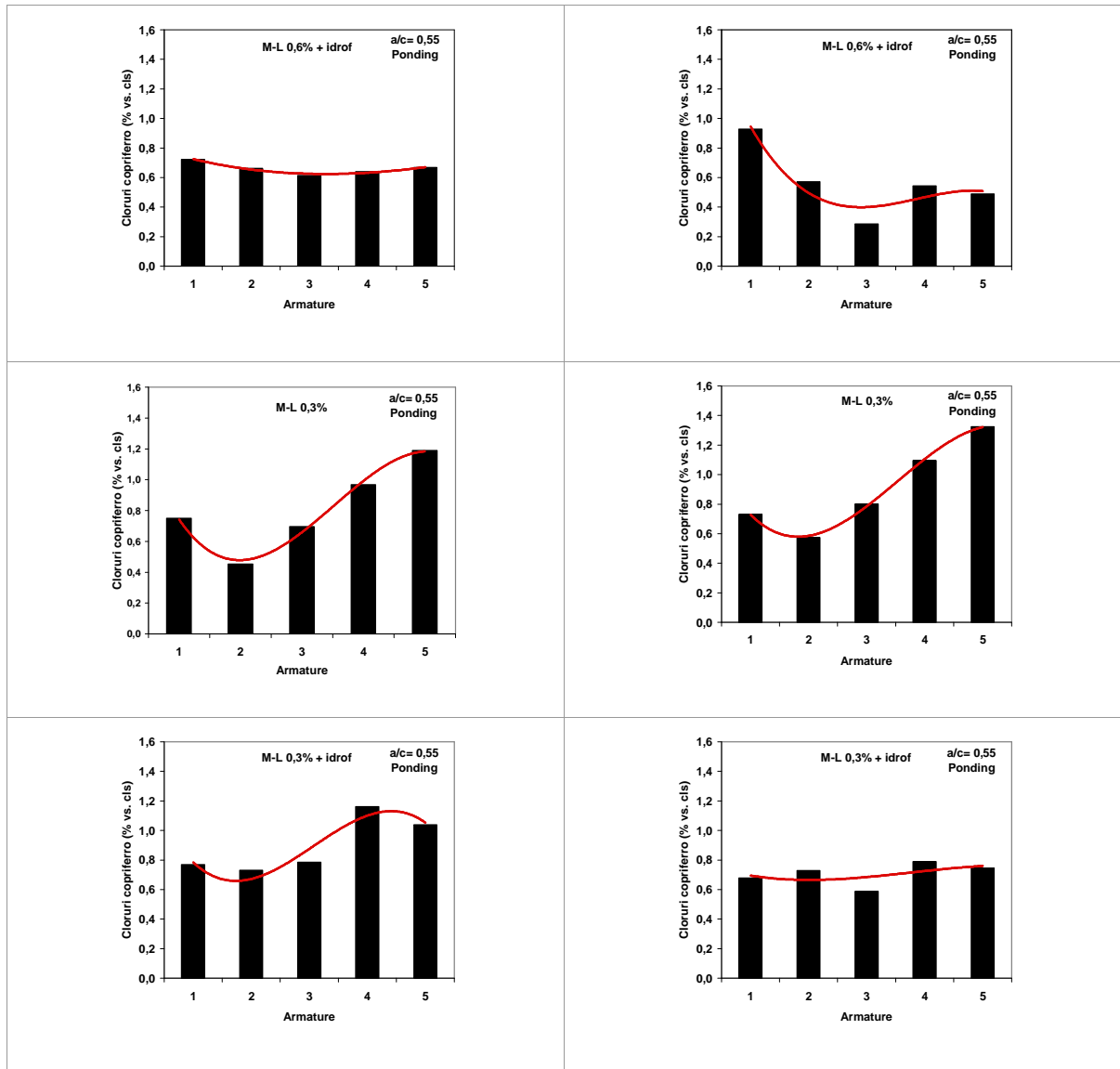


Figura 4.6 - Profilo di avanzamento dei cloruri all'interno dei provini

### 4.3 MORFOLOGIA DI CORROSIONE

Per valutare l'entità dell'attacco corrosivo sulla superficie delle armature è stata calcolata per ogni armatura la percentuale di area corrosa (Paragrafo 3.5.2). I valori ricavati sono riportati in Tabella 4.3.

**Tabella 4.3** – Valori medi area corrosa %

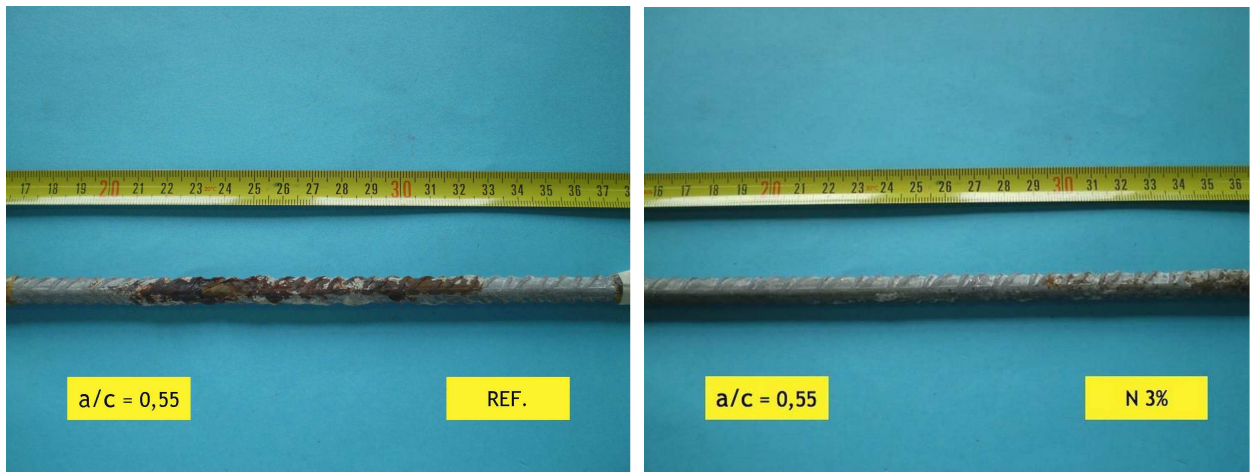
Getto	Inibitore	Dosaggio (% vs cem)	% area corrosa
C1	Assente	/	21
C3	NIT	3	8
C5	NIT	6	5
C7	ZL	0,8	21
C9	ZL	0,8 + 0,5 idrof.	14
C11	ZL	0,4	11
C13	ZL	0,4 + 0,5 idrof.	20
C15	ML	0,6	25
C17	ML	0,6 + 0,5 idrof.	12
C19	ML	0,3	21
C21	ML	0,3 + 0,5 idrof.	35

La misura dell'area corrosa è un indice dell'estensione della zona coinvolta nel fenomeno corrosivo. La corrosione indotta da cloruri è di tipo localizzato ed è caratterizzata dalla formazione di zone anodiche su cui avviene il processo corrosivo e da zone catodiche circostanti che rimangono in condizioni di passività. Le armature contenute nel provino confezionato con la miscela a base di nitrito al 3% e al 6% mostrano il minor valore medio di area corrosa, rispettivamente 8% e 5%. Le miscele organiche che presentano il migliore comportamento sono: Z-L 0,8% con additivo idrofobizzante (C9) con il 14% di area corrosa, Z-L allo 0,4% (C11) con l'11% di area corrosa e M-L allo 0,6% con additivo idrofobizzante (C17) con il 12% di area corrosa. Viceversa, i maggiori valori di area corrosa sono stati misurati per i provini confezionati con le miscele: M-L allo 0,6% (C15) e M-L allo 0,3% in assenza e in presenza dell'additivo idrofobizzante (C19, C21). Queste ultime armature presentano un valore medio di area corrosa (35%) maggiore rispetto al provino di riferimento (21%).



La Figura 4.7 riporta alcune immagini delle armature estratte dai provini confezionati con le diverse miscele. Si sottolinea che la misura dell'area corrosa media delle singole armature non è sufficiente per valutare l'entità dell'attacco corrosivo; una limitata area corrosa non necessariamente comporta basse velocità di penetrazione dell'attacco corrosivo.

Figura 4.7 – pagina 1

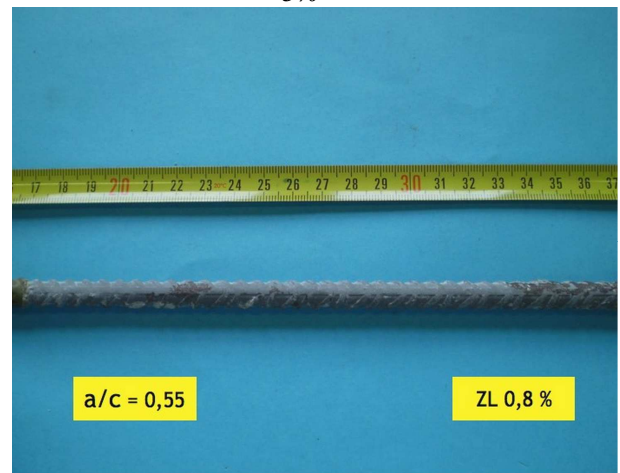


Calcestruzzo armato senza inibitore

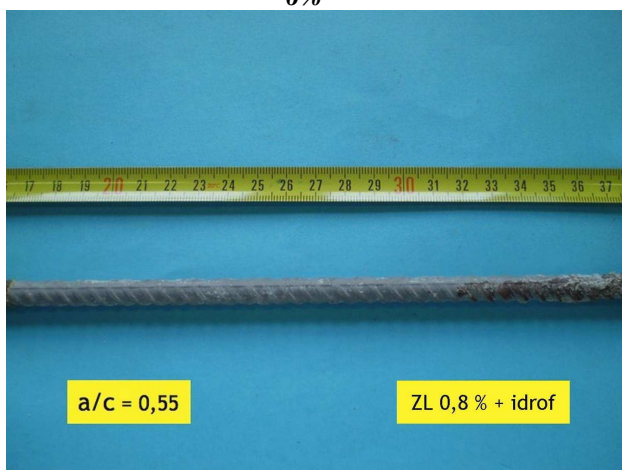
Calcestruzzo armato con *inibitore a base di nitrato al 3%\**



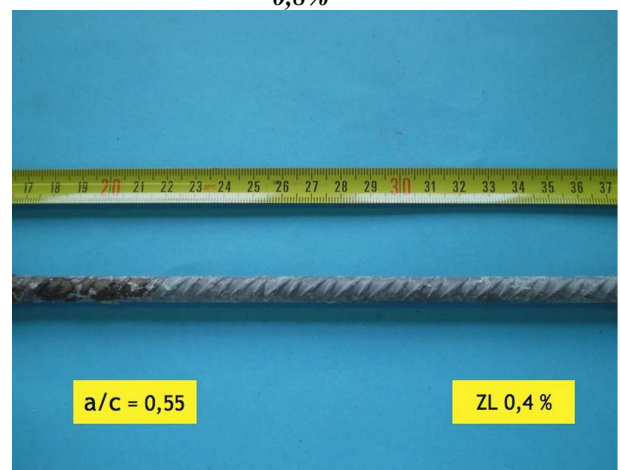
Calcestruzzo armato con *inibitore a base di nitrato al 6%\**



Calcestruzzo armato con *inibitore organico Z-L allo 0,8%\**



Calcestruzzo armato con *inibitore organico Z-L allo 0,8%\** e *additivo idrofobizzante allo 0,5%\**

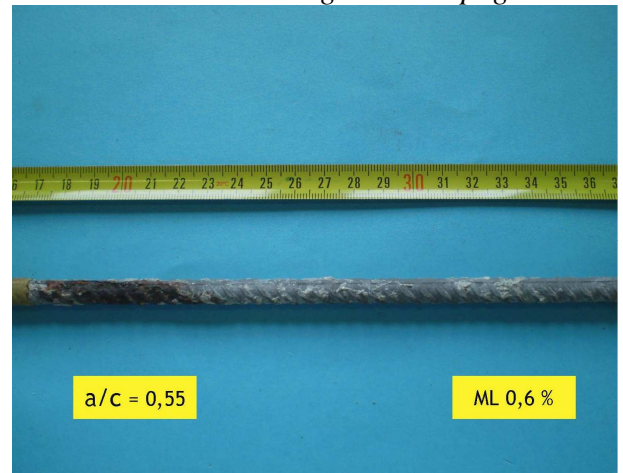
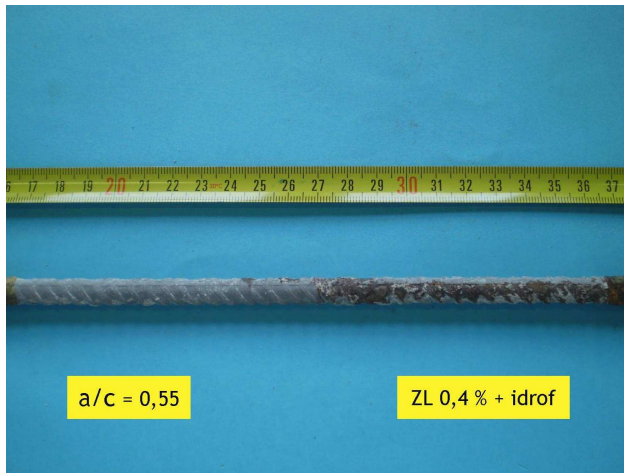


Calcestruzzo armato con *inibitore organico Z-L allo 0,4%\**

Figura 4.7 – Armature al termine della sperimentazione

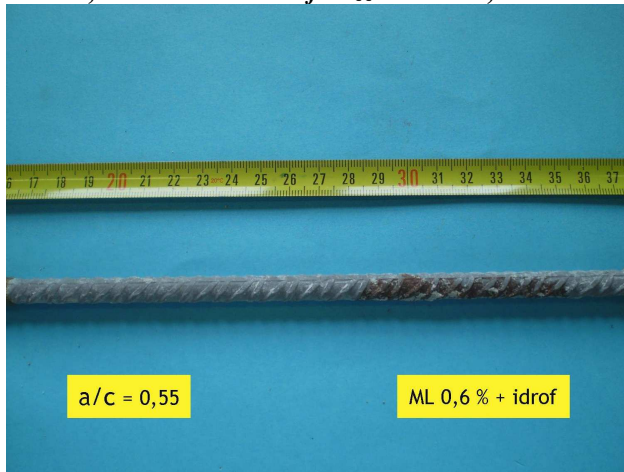
\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

Figura 4.7 – pagina 2



*Calcestruzzo armato con inibitore organico Z-L allo 0,4%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\**

*Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,6%\**



*Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,6%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\**

*Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,3%\**



*Calcestruzzo armato con inibitore organico M-L allo 0,3%\* e additivo idrofobizzante allo 0,5%\**

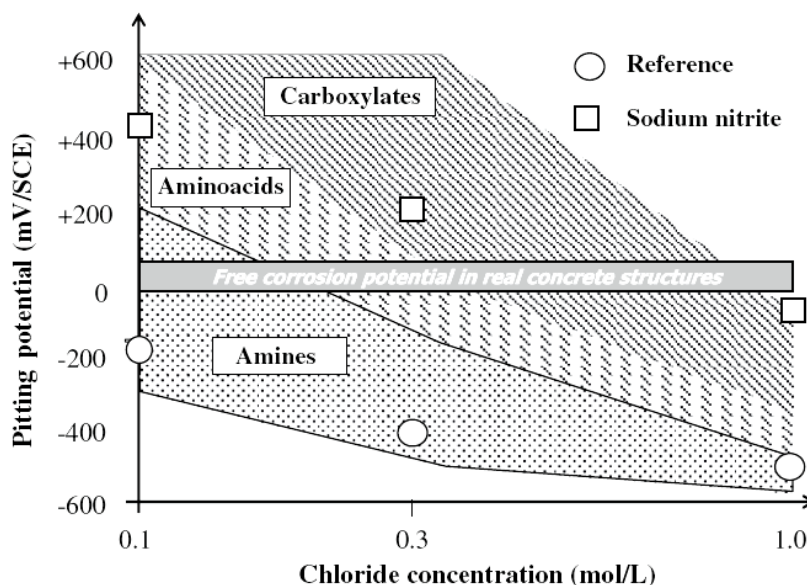
**Figura 4.7–** Armature al termine della sperimentazione

\* dosaggio rispetto alla % di cemento presente nel getto

### Discussione

Il presente lavoro di tesi si colloca nell'ambito di un'ampia ricerca in corso da alcuni anni presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico, in collaborazione con Mapei S.p.A., il cui obiettivo è la messa a punto di un prodotto commerciale che permetta di aumentare la resistenza a corrosione del calcestruzzo armato. Precedentemente circa 80 sostanze organiche sono state testate: ammine ed alcaloammine primarie e terziarie, amminoacidi, sostanze mono e poli-carbossilate. Queste sostanze sono state selezionate con l'intento di analizzare l'effetto dei gruppi funzionali, la posizione, il numero dei sostituenti e studiare l'influenza di ciascun gruppo elettron-accettore o elettron-donatore e della loro lunghezza. La capacità d'inibizione di queste sostanze organiche, nei confronti della corrosione da cloruri sulle armature, è stata valutata tramite misurazioni elettrochimiche potenziometriche in soluzione alcalina simulante l'elettrolita contenuto nei pori della matrice cementizia. In base a queste prove effettuate è stato possibile concludere che le sostanze carbossilate, specialmente quelle poli-carbossilate, mostrano una buona efficacia inibente, risultando le sostanze più promettenti tra quelle testate<sup>[41]</sup>. L'influenza delle diverse famiglie di inibitori organici sul potenziale di pitting in funzione della concentrazione di cloruri è riportata in Figura 5.1. Si nota come il comportamento delle sostanze carbossilate sia il migliore.





**Figura 5.1** - Variazione del potenziale di pitting in relazione al contenuto di cloruri per ammine, aminoacidi e carbossilati<sup>[41]</sup>

Successivamente sono state condotte prove di compatibilità su calcestruzzo fresco (prove di lavorabilità e aria inglobata) e su calcestruzzo indurito (resistenza meccanica a compressione) per determinare il dosaggio opportuno degli inibitori, al fine di ottenere un prodotto che non influenzi negativamente le proprietà del calcestruzzo. Da queste prove sono state selezionate due miscele organiche da testare: Z-L e M-L. La prima costituita da una miscela di una sostanza carbossilata (Z) e di un'ammina complessante del ferro (L), la seconda da una miscela di un'ammina terziaria (M) e di una complessante del ferro (L). Il lavoro effettuato nell'ultimo anno è stato svolto su provini di calcestruzzo armato, per valutare la corrosione delle armature nel calcestruzzo contaminato da cloruri e l'efficacia a lungo termine di queste sostanze. Lo scopo è individuare una possibile formulazione commerciale da impiegare nel confezionamento del calcestruzzo. La sperimentazione si è svolta eseguendo cicli di ponding, prove di polarizzazione lineare, titolazioni ed analisi dei profili di penetrazione dei cloruri per ricavare l'influenza delle sostanze organiche sulla penetrazione di questi all'interno della matrice cementizia e sul tempo di innesco della corrosione (Capitoli 3 e 4).

## 5.1 INFLUENZA DEL RAPPORTO $a/c$

Il rapporto tra la massa di cemento e la massa d'acqua utilizzata per l'impasto definisce il rapporto  $a/c$  della miscela. Il rapporto  $a/c$  della pasta cementizia influenza molti aspetti della corrosione e del funzionamento degli inibitori di corrosione.

La porosità, direttamente legata al rapporto  $a/c$ , regola le varie cinetiche dei processi di trasporto delle specie aggressive. La porosità capillare della pasta cementizia, coadiuvata da una buona fattura del calcestruzzo, diminuisce al diminuire del rapporto  $a/c$ .<sup>[1]</sup>

La normativa EN 206 definisce le classi di esposizione ambientale e, per ciascuna di esse, prescrive i valori massimi del rapporto  $a/c$  e i valori minimi di dosaggio del cemento. Per strutture esposte a cloruri provenienti sia da ambienti marini che di altra natura, come nel caso in studio, la normativa EN 206 raccomanda un rapporto  $a/c$  compreso tra 0,45 e 0,55.

Per quanto riguarda l'influenza del rapporto  $a/c$  sugli inibitori, per il nitrito è raccomandato l'utilizzo di calcestruzzi di buona qualità, con un rapporto  $a/c$  pari o inferiore a 0,45 e mai superiore allo 0,5. L'azione del nitrito infatti non è assicurata in calcestruzzi di qualità scadente, a causa del possibile dilavamento del nitrito, in quanto sostanza solubile, o di una maggiore penetrazione degli agenti aggressivi, quali i cloruri. Gli inibitori massivi organici perdono la loro funzionalità se a livello delle armature sono presenti alte quantità di cloruri, per cui un basso valore del rapporto  $a/c$  è di fondamentale importanza<sup>[11]</sup>.

In precedenti studi è stato constatato che le miscele di inibitori utilizzate su provini confezionati con rapporto  $a/c$  0,65 non hanno influenzato in modo significativo il tempo di innesco della corrosione da cloruri. In questi casi già dopo al 25 cicli di ponding l'innesco della corrosione era avvenuto su tutte le armature. Per questo motivo l'elaborato si concentra sulla discussione dei risultati ottenuti per i getti confezionati con un rapporto  $a/c$  pari allo 0,55.

## 5.2 INFLUENZA SUL TEMPO DI INNESCO

La corrosione delle armature in acciaio al carbonio si innesca solo quando alla loro superficie il tenore di cloruri raggiunge e supera un valore critico, tale da portare alla rottura del film di passività delle armature. Il tempo necessario perchè ciò avvenga, tempo d'innesco, dipende dal tenore di cloruri sulla superficie esterna del calcestruzzo, dalle caratteristiche della matrice cementizia, dallo spessore di copriferro e dal contenuto critico di cloruri. L'efficacia degli inibitori è relazionata alla loro capacità di aumentare il tempo

di innesco, tramite la diminuzione del coefficiente di diffusione dei cloruri o l'aumento del tenore critico.

Il tempo d'innesco è stato individuato tramite misure elettrochimiche di potenziale e di velocità di corrosione. L'innesco della corrosione è correlato a una diminuzione del potenziale delle armature, da valori indicanti condizioni di passività, compresi tra +100 e -100 mV SCE, a valori inferiori a -300 mV SCE, tipici di condizione di attività, e da un aumento della velocità di corrosione media.

Le armature che per 3-4 cicli di misura hanno riportato valori di potenziale compresi tra -300 e -400 mV SCE e resistenze di polarizzazione inferiori a  $10 \Omega \cdot m^2$  sono state considerate attive. Il tempo d'innesco coincide con il primo dei 3-4 cicli consecutivi in cui sono stati registrati gli abbassamenti dei valori di potenziale e resistenza di polarizzazione al di sotto dei valori soglia.

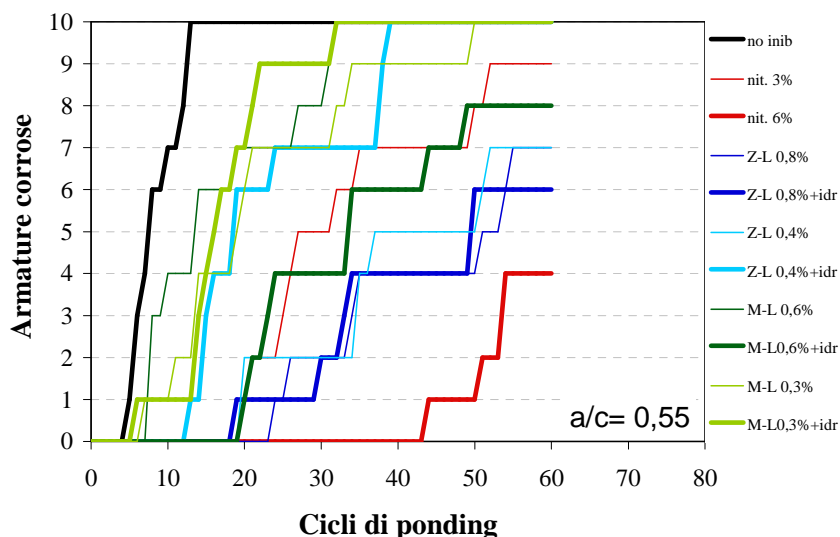
In Figura 5.2 e 5.3 sono rappresentate il numero di armature innescate in funzione del tempo di esposizione. Da un confronto con i risultati di precedenti lavori, svolti su medesimi provini ma confezionati con un rapporto  $a/c$  pari allo 0,65, si deduce come la qualità del calcestruzzo influenzi il tempo d'innesco della corrosione.

Nel caso del provino di riferimento, confezionato senza l'aggiunta di inibitori e con rapporto  $a/c$  pari allo 0,65, tutte e dieci le armature risultano attive già al 5° ciclo di esposizione (Figura 5.3). Il provino confezionato con un rapporto  $a/c$  pari allo 0,55, invece, presenta l'innesco di tutte e dieci le armature intorno al 15° ciclo di esposizione (Figura 5.2).

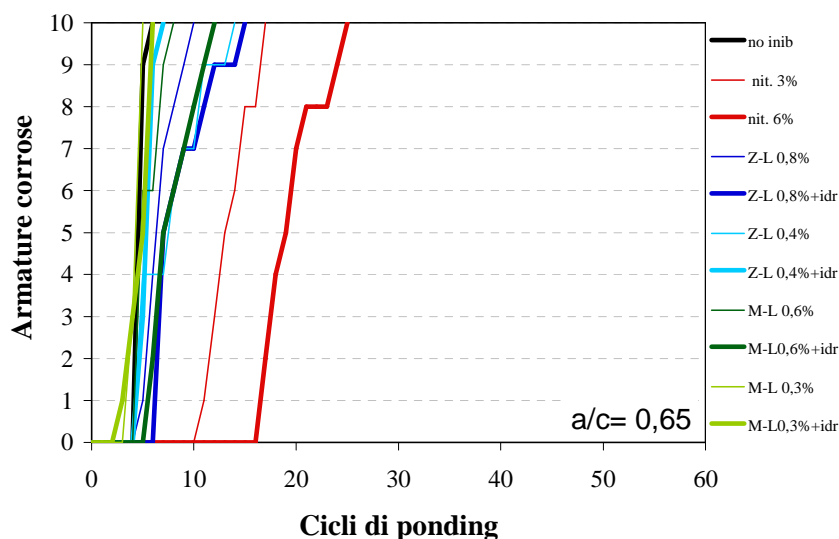
Confrontando il comportamento rispetto alla corrosione di due miscele contenenti entrambe nitrato al 6%, le quali risultano le migliori tra le due a base nitrato, si nota come nella miscela confezionata con un rapporto  $a/c$  dello 0,65, già al 30° ciclo, tutte e dieci le armature risultino attive (Figura 5.3). Al contrario, l'utilizzo dello stesso inibitore, nelle stesse condizioni, combinato ad una pasta cementizia con rapporto  $a/c$  pari a 0,55, fa sì che solo quattro armature su dieci si siano attivate in 60 cicli (Figura 5.2).

Tra le sostanze organiche, il migliore comportamento è presentato dalla miscela Z-L 0,8% con aggiunta di additivo idrofibrante. Questa miscela, al 60° ciclo di esposizione, presenta solo sei armature innescate su dieci.

Come già esposto, solamante i provini confezionati con un rapporto  $a/c$  pari allo 0,55, presentano armature non attive dopo 60 cicli di ponding.



**Figura 5.2** - Numero di armature corrose in relazione ai cicli di ponding, getti con rapporto  $a/c$  0,55



**Figura 5.3** - Numero di armature corrose in relazione ai cicli di ponding, getti con rapporto  $a/c$  0,65

In Tabella 5.1 sono esposti i dati riguardanti la percentuale di armature corrose dopo 60 cicli di esposizione, il ciclo massimo, minimo e medio di innesco della corrosione delle armature contenute nei provini. Per ogni miscela considerata, sono stati confezionati due provini armati, ciascuno contenente cinque armature di acciaio al carbonio. Il ciclo di innesco medio è stato calcolato come la media dei cicli di innesco delle armature innescate per ogni singola miscela.



**Tabella 5.1** – Dati armature al 60° ciclo di ponding

Provino		Armature corrose	CICLO DI INNESCO		
			Medio	Minimo	Massimo
C1	No inibitore	100%	9	5	13
C3	Nit. 3%	90%	32	20	52
C5	Nit. 6%	40%	51	44	54
C7	Z-L 0,8%	70%	40	24	55
C9	Z-L 0,8% + idr.	60%	36	19	50
C11	Z-L 0,4%	70%	36	20	52
C13	Z-L 0,4% + idr.	100%	24	13	39
C15	M-L 0,6%	100%	17	8	32
C17	M-L 0,6% + idr.	80%	31	20	49
C19	M-L 0,3%	100%	22	7	50
C21	M-L 0,3% + idr.	100%	18	6	32

Nel seguito si descrive il comportamento delle miscele inibitorie utilizzate dopo 60 cicli di esposizione a ponding, pari a 1352 giorni di test.

Il provino di riferimento, non contenente inibitori (C1), presenta al 13° ciclo di esposizione il 100% delle armature attivate. La miscela confezionata con il nitrito al 3% come inibitore di corrosione (C3), presenta il 90% delle armature corrose. Per il provino contenente una elevata quantità di nitrito, 6% (C5), le armature corrose dopo 60 cicli di esposizione sono il 40%, con ciclo di innesco medio pari al 51°. Il migliore comportamento tra le miscele di inibitori a base organica è presentato dalla miscela contenente Z-L allo 0,8% con idrofobizzante (C9), questa presenta dopo 60 cicli di ponding solo il 60% delle armature corrose, con ciclo medio di innesco pari al 36°. Le miscele Z-L allo 0,8% (C7) e Z-L allo 0,4% (C11) si distinguono per l'efficacia. Queste presentano dopo 60 cicli di ponding solo il 70% delle armature corrose, con ciclo medio di innesco pari al 38° (C7) e al 36° (C11). La miscela Z-L 0,4% con idrofobizzante (C13) presenta, con un ciclo medio pari al 24°, il 100% di armature innescate. Per quanto riguarda la miscela a base di M-L, il miglior comportamento si ha per la miscela M-L 0,6% con idrofobizzante (C17), 80% delle armature attive con ciclo medio di innesco pari al 31°. Tutte le altre miscele organiche a base di M-L (C15, C19, C21) presentano l'innescamento della corrosione per il 100% delle armature, con ciclo medio di innesco che non supera il 24°.

Dai dati ricavati, si nota che tra tutte le miscele utilizzate, il migliore comportamento inibitorio si verifica in presenza del nitrito al 6%. Questo aumenta di sei volte il tempo di innesco rispetto al tempo di innesco delle armature contenute nel provino di riferimento.

Tra le miscele organiche considerate, i migliori risultati sono stati registrati per le miscele Z-L 0,8% con e senza idrofobizzante e per la miscela Z-L 0,4% senza idrofobizzante. Queste sviluppano un aumento del tempo di innesco pari a quattro volte quello registrato per il calcestruzzo senza inibitore.

Come detto, fra i vari effetti attribuibili alle miscele organiche inibenti, sono presenti anche l'aumento del tenore critico di cloruri e la diminuzione del coefficiente di diffusione dei cloruri all'interno della matrice cementizia. Questi parametri sono stati stimati tramite la determinazione dei profili di penetrazione dei cloruri ricavati dai provini cubici sottoposti a immersione al 5° e 40° ciclo. I risultati sono stati confrontati quindi con i profili di penetrazione ottenuti al 53° ciclo di ponding dei provini armati.

I profili ottenuti sperimentalmente sono stati interpolati utilizzando la soluzione analitica della seconda legge di Fick (Paragrafo 1.2). È bene ricordare che nella maggior parte delle situazioni, operano diversi meccanismi di trasporto all'interno della matrice cementizia. Anche in presenza di altri meccanismi di penetrazione, si possono prevedere con buona approssimazione i profili di concentrazione dei cloruri. Si utilizza un'equazione formalmente identica a quella che rappresenta la seconda legge di Fick, con l'introduzione di un coefficiente, *coefficiente di diffusione effettivo*, che tiene conto delle variabili sperimentali. Alla base dell'applicazione di questa relazione, vi sono tre assunzioni implicite<sup>[1]</sup>.

- il contenuto superficiale di cloruri deve rimanere costante;
- il coefficiente di diffusione effettivo non cambia durante il periodo di esposizione;
- il calcestruzzo è omogeneo.

Il coefficiente di diffusione ricavato è un coefficiente di diffusione efficace. Inoltre si ottiene una stima della concentrazione superficiale, del tenore critico di cloruri e dei cloruri a livello delle armature, tenendo conto dei diversi fenomeni di trasporto presenti nel calcestruzzo. I profili sperimentali e le relative interpolazioni sono mostrati nel Capitolo 4. Come esempio, in Figura 5.4 sono riportati i profili di concentrazione dei cloruri per il provino confezionato utilizzando la miscela Z-L 0,8% con idrofobizzante (C9), sottoposto a prove di ponding, ricavati al 5° ed al 40° ciclo. Questi si possono confrontare con i profili di penetrazione ricavati, per la stessa miscela, sul provino armato sottoposto a 53 cicli di ponding, Figura 5.5. Nelle figure sono rappresentati i punti sperimentali, la curva di interpolazione ed i valori di concentrazione di cloruri superficiale e di concentrazione di cloruri al copriferro ottenuti dall'estrapolazione.

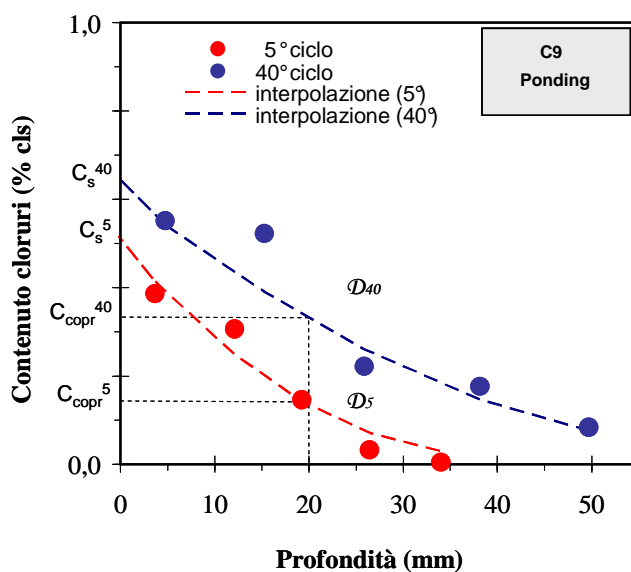


Figura 5.4 - Profili di penetrazione dei cloruri al 5° e 40° ciclo per il provino C9, cubico, sottoposto a cicli di ponding

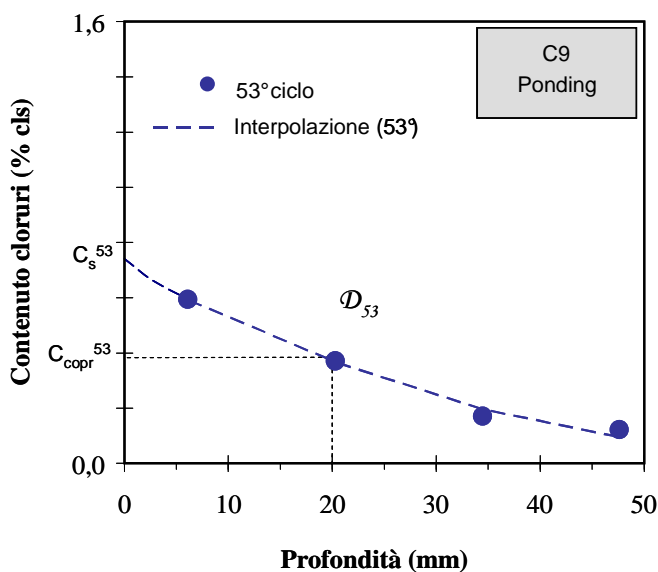
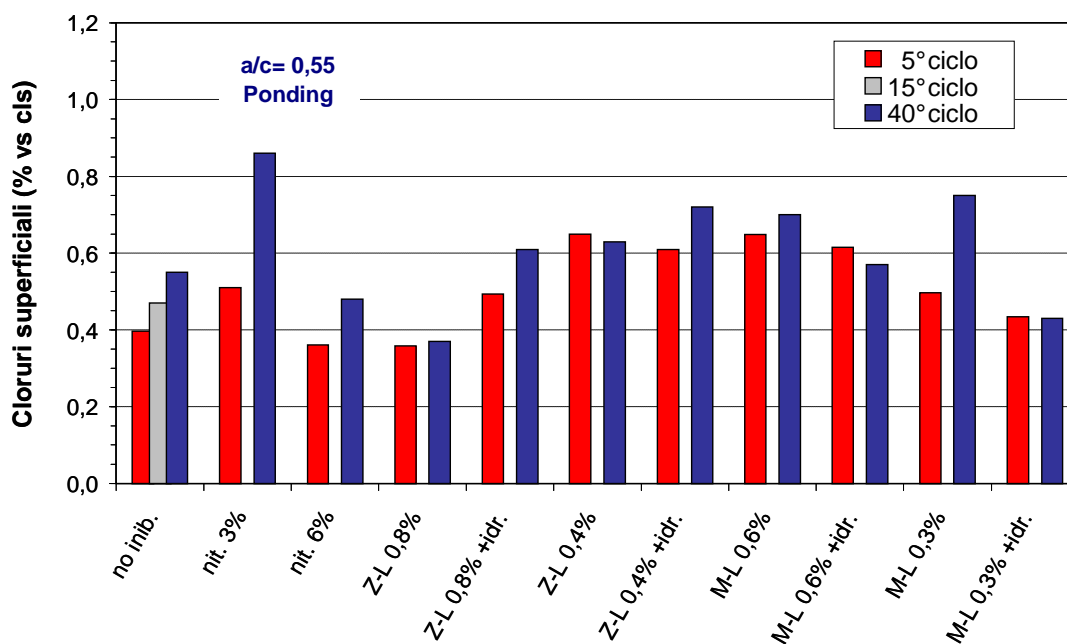


Figura 5.5 - Profili di penetrazione dei cloruri al 53° ciclo per il provino C9, armato, sottoposto a cicli di ponding

### 5.3 CONCENTRAZIONE SUPERFICIALE DI CLORURI

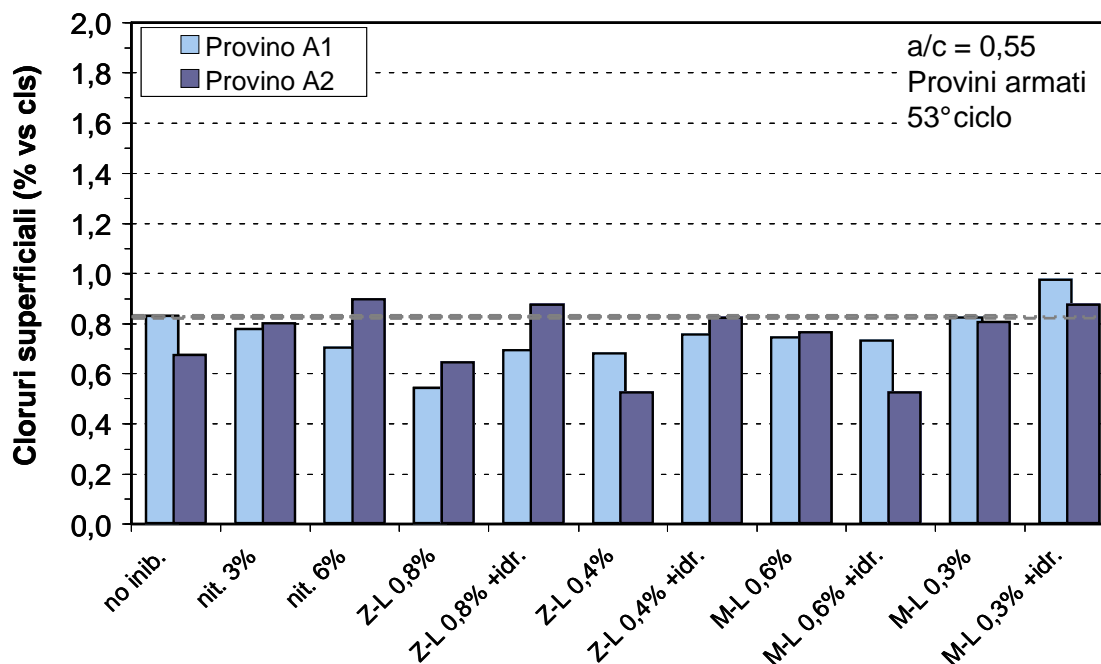
In Figura 5.6 sono esposti i valori di cloruri superficiali ( $C_s$ ), rispetto al peso di calcestruzzo, ricavati dalle titolazioni effettuate al 5° e 40° ciclo di ponding sui provini cubici, confezionati con un rapporto  $a/c$  dello 0,55. Per la miscela di riferimento, getto confezionato senza inibitori, è stata effettuata anche una titolazione al 15° ciclo. I valori di

concentrazione superficiale ricavati dalla miscela di riferimento (C1), riportano un andamento costante con l'aumento del tempo di esposizione. Il valore raggiunto al 40° ciclo di esposizione è pari a 0,55% rispetto al peso di calcestruzzo. I getti confezionati con la miscela inibitrice a base di nitrito, 3% (C3) e 6% (C5), presentano, al 40° ciclo, valori di concentrazione di cloruri superficiale in entrambi i casi maggiori di quelli ricavati al 5° ciclo. Per la miscela a base nitrito al 6% il valore di cloruri superficiali è pari allo 0,85%. L'elevato tenore superficiale ricavato sul getto confezionato con nitrito al 3%, è imputabile alla presenza di micro fessure o macroporosità della pasta cementizia, che hanno localmente accelerato la penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo, fenomeno di cui si è già parlato nel Capitolo 4. Per quanto riguarda i getti confezionati con gli inibitori organici, il migliore risultato è stato ricavato per la miscela a base Z-L allo 0,8%, senza idrofobizzante aggiunto (C7). Il valore registrato di cloruri superficiali è dello 0,37% rispetto al peso di calcestruzzo. La presenza dell'idrofobizzante nella miscela Z-L allo 0,8% (C9), comporta un aumento del valore di cloruri superficiali, sia al 5° che al 40° ciclo, dove raggiunge valori pari a 0,61% rispetto al peso di calcestruzzo. La miscela Z-L allo 0,4% (C11), presenta valori di cloruri superficiali pressoché costanti per le due misurazioni effettuate al 5° e 40° ciclo. Valori pari allo 0,63% rispetto al peso di calcestruzzo. Con la presenza dell'idrofobizzante nella miscela Z-L 0,4% (C13), il valore di cloruri superficiali al 40° ciclo risulta più elevato del caso precedente (C11). Il valore di cloruri superficiali si colloca a 0,72% rispetto al peso di calcestruzzo. Per quanto riguarda il comportamento in presenza della miscela organica M-L, si nota un andamento inverso in presenza dell'idrofobizzante, rispetto a quello registrato per la miscela Z-L. In presenza dell'additivo idrofobizzante, la concentrazione di cloruri superficiale al 40° ciclo è minore rispetto a quella registrata al 5° ciclo. La miscela M-L confezionata con una percentuale dello 0,6% (C15), presenta un comportamento simile alla miscela C13. La presenza di idrofobizzante in questa miscela, (C17), comporta un abbassamento del livello di cloruri superficiali al 40° ciclo rispetto ai valori registrati al 5° ciclo. Per la miscela a base di M-L allo 0,3% (C19), si riscontra lo stesso fenomeno già notato per la miscela C3 al 40° ciclo, il valore raccolto in questo caso non è utilizzabile. Il migliore comportamento per quanto riguarda la miscela a base di M-L, è risultato dalla M-L allo 0,3% con idrofobizzante (C21). Il valore di cloruri superficiali è pari allo 0,43% rispetto al peso di calcestruzzo. Questo valore è confrontabile con i valori ottenuti sui provini confezionati con l'aggiunta di nitrito (C7) e su quelli confezionati con l'aggiunta della miscela Z-L (C7).



**Figura 5.6** – Concentrazione superficiale di cloruri per i getti cubici con rapporto a/c 0,55 sottoposti a cicli di ponding

In Figura 5.7 vengono esposti i risultati delle misurazioni di cloruri superficiali effettuate sui provini armati al 53° ciclo. I risultati in alcuni casi discostano da quelli ricavati per i provini cubici, questo è dovuto alla diversa geometria dei provini armati rispetto a quelli cubici. I dati riportano che il comportamento migliore, tra le miscele organiche, è ancora quello in corrispondenza delle miscele a base di Z-L, senza l'utilizzo dell'additivo idrofobizzante (C7 e C11).



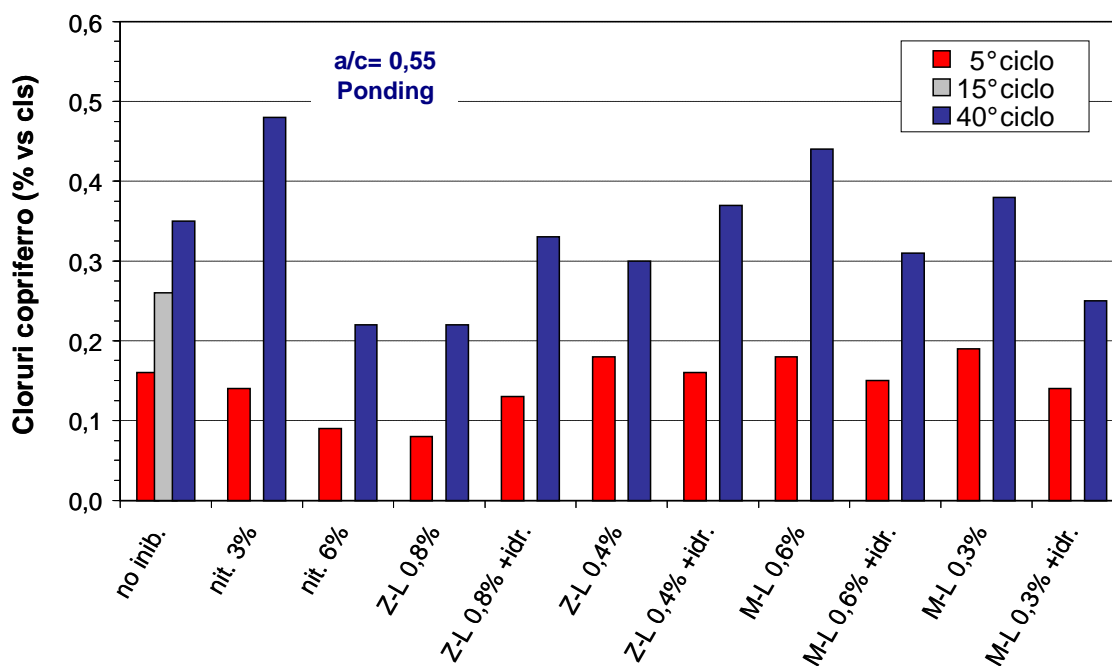
**Figura 5.7** – Concentrazione superficiale di cloruri per i getti armati con rapporto  $a/c$  0,55, sottoposti a 53 cicli di ponding

## 5.4 CONCENTRAZIONE DI CLORURI AL COPRIFERRO

I risultati dell'analisi della concentrazione di cloruri al copriferro, effettuata sui provini in calcestruzzo non armati, sono esposti in Figura 5.8.

L'andamento riscontrato sui provini cubici, non armati, sottoposti a cicli di ponding, è lineare per tutti i provini, fatta eccezione per i casi in cui era già stata sottolineata l'influenza di macroporosità e cricche, come esposto nel Capitolo 4. Il provino confezionato con la miscela di riferimento (C1), nei test effettuati al 5°, 15° e 40° ciclo, presenta un aumento costante della concentrazione di cloruri al copriferro, raggiungendo un valore pari allo 0,35% rispetto al peso di calcestruzzo al 40° ciclo. I provini confezionati con l'aggiunta di nitrito di calcio, presentano i valori più contenuti di cloruri al copriferro. In particolare per la miscela contenente nitrito al 6% (C5), al 40° ciclo, si registra una concentrazione di cloruri pari allo 0,22% rispetto al peso di calcestruzzo. La miscela confezionata con nitrito al 3% (C3), presenta un valore estremamente alto di cloruri al 40° ciclo. Questa misura non può essere utilizzata come termine di paragone, poichè influenzata da anomalie nella matrice cementizia, fenomeno già discusso nel Capitolo 4. I provini confezionati utilizzando la miscela organica a base di Z-L, senza l'aggiunta dell'additivo idrofobizzante (C7 e C11), presentano i valori più bassi di cloruri

al copriferro misurati al 40° cicodi questa famiglia. Il più basso valore registrato risulta per la miscela confezionata con Z-L allo 0,8%, con una concentrazione di cloruri pari allo 0,22% rispetto al peso di calcestruzzo. La presenza dell’additivo idrofobizzante, come già notato precedentemente, in questo caso comporta un aumento del valore della concentrazione di cloruri al copriferro (C9 e C13). I provini confezionati con la miscela a base di M-L che presentano i valori minori di concentrazione di cloruri al copriferro, sono quelli confezionati con l’ausilio dell’additivo idrofobizzante (C17 e C21). Solo la miscela M-L allo 0,3% con idrofobizzante presenta dei risultati confrontabili con quelli ricavati per le miscele con nitrito e Z-L. Il valore di cloruri superficiali per la miscela C21 è dello 0,25% rispetto al peso di calcestruzzo. La miscela C15 presenta dei valori non utilizzabili in quanto influenzati dalle disomogenità della matrice cementizia.



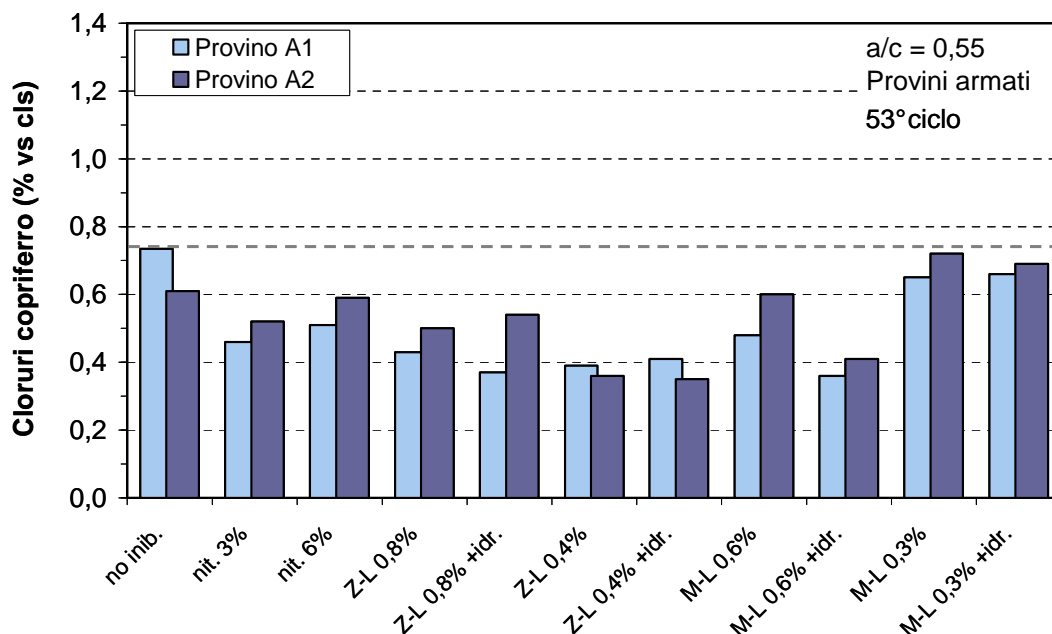
**Figura 5.8** – Concentrazione di cloruri al copriferro, provini non armati, rapporto *a/c* 0,55, sottoposti a cicli di ponding

I risultati ottenuti dai provini armati sono esposti in Figura 5.9. Questi provini sono suddivisi in due parti per ogni miscela, ognuna delle quali contenente cinque armature. Le due colonne in Figura 5.7 rappresentano le concentrazioni di cloruri a copriferro per le due diverse parti di provino. Come valore di riferimento si prenderà il valore più alto ricavato dai due, sempre se esente da anomalie dovute alla matrice cementizia. La miscela di riferimento (C1), come attendibile, presenta i valori più elevati di cloruri a copriferro, pari

a 0,73% rispetto al peso di calcestruzzo. Con l'ausilio della miscela a base di nitrito si riescono ad ottenere dei valori contenuti di cloruri al copriferro, del tutto confrontabili tra loro. La miscela al 3% presenta come valore lo 0,52% (C3) e la miscela confezionata al 6% (C5) lo 0,59% rispetto al peso di calcestruzzo. Il comportamento migliore nel limitare il valore di cloruri al copriferro bisogna ricercarlo tra le miscele inibitorie a base organica. In particolare, ancora una volta, la miscela a base di Z-L risulta la più convincente. Le due miscele a base di Z-L allo 0,4% senza e con idrofobizzante, (C7 e C11), presentano valori di cloruri al copriferro confrontabili tra loro in tutte le misurazioni effettuate. I valori più bassi riscontrati sono stati ricavati per le miscele a base di Z-L allo 0,4%, con e senza idrofobizzante, (C13 e C11). I valori massimi riscontrati in queste due miscele risultano essere pari a 0,39% e 0,41% di cloruri rispetto al peso di calcestruzzo. Per la miscela a base di M-L, quella a base di M-L al 6% con idrofobizzante mostra il migliore comportamento della sua famiglia, il valore più alto registrato è dello 0,41% di cloruri rispetto al peso di calcestruzzo. Questo valore è del tutto comparabile a quello ricavabile per la miscela a base Z-L 0,4% con idrofobizzante (C13). I peggiori valori sono stati ricavati per la miscela M-L allo 0,3% con e senza idrofobizzante, (C21 e C19). I livelli di cloruri misurati al copriferro sono pari a 0,71% per la miscela C19 e 0,69% rispetto al peso di calcestruzzo per la miscela C21. Questi sono gli stessi valori di cloruri raggiunti per la miscela di riferimento C1, confezionata senza inibitori.

Nel caso appena studiato l'effetto dell'additivo idrofobizzante è marginale per il maggior numero dei casi, sembra influire solo sulle miscele C15 e C17. Questi due provini riportano risultati abbastanza discordanti. L'effetto meno marcato è attribuibile alla differente geometria dei provini e alla presenza delle armature le quali rappresentano una discontinuità nella matrice cementizia.





**Figura 5.9** - Concentrazione di cloruri al copriferro, provini armati, rapporto  $a/c$  0,55, sottoposti a 53 cicli di ponding

Dopo 60 cicli di esposizione sono state estratte le armature dalla matrice cementizia dei provini armati, come descritto nel Paragrafo 3.5, ed è stato misurato il tenore di cloruri nel calcestruzzo a contatto diretto con le armature. La concentrazione di cloruri a contatto con le armature può essere utilizzata come confronto con i valori ottenuti dalle carote prelevate dai provini armati al 53° ciclo. Si confrontano in Tabella 5.2, i valori della concentrazione media di cloruri nel calcestruzzo a contatto con le armature al 60° ciclo, con i valori ottenuti dall'interpolazione al 53° ciclo.

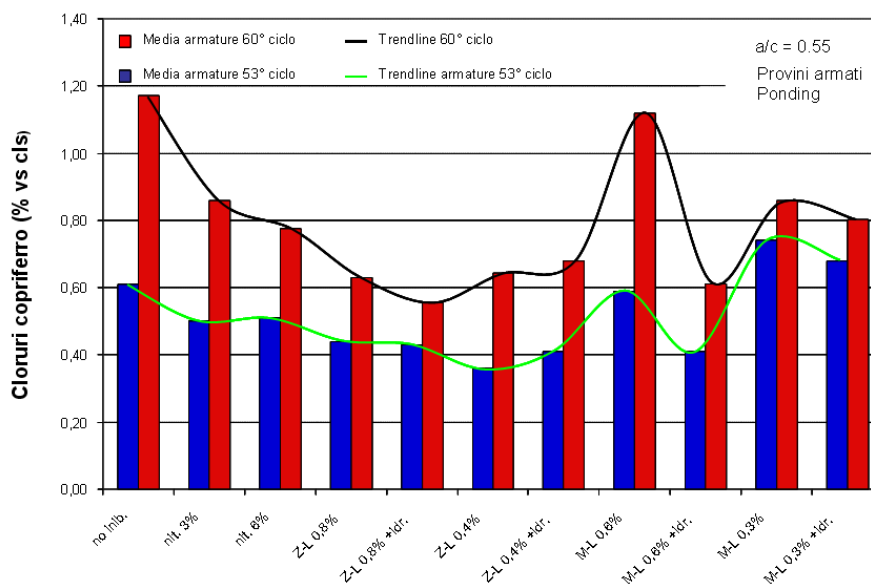
**Tabella 5.2** - Contenuto di cloruri al copriferro (20 mm, *a/c* 0,55)

PROVINO		% CLORURI (vs cls)		
		60° ciclo, dopo rottura	53° ciclo, carota	Δ%
C1	No inibitore	1,17	0,61	48
C3	Nit. 3%	0,86	0,50	42
C5	Nit. 6%	0,77	0,51	34
C7	Z-L 0,8%	0,63	0,44	30
C9	Z-L 0,8% + idr.	0,56	0,43	23
C11	Z-L 0,4%	0,64	0,36	44
C13	Z-L 0,4% + idr.	0,68	0,41	40
C15	M-L 0,6%	1,12	0,59	47
C17	M-L 0,6% + idr.	0,61	0,41	33
C19	M-L 0,3%	0,86	0,74	14
C21	M-L 0,3% + idr.	0,80	0,68	15

I valori di concentrazione di cloruri al copriferro registrati al livello delle armature, sono tutti superiori rispetto a quelli ricavati dai carotaggi. Questo è riconducibile al fatto che in corrispondenza della superficie dell'armatura, la quale rappresenta una discontinuità all'interno della matrice cementizia, si ha un accumulo di cloruri. Inoltre, come conseguenza dell'innesco corrosivo, si presenta un accumulo di cloruri in corrispondenza delle zone anodiche a causa delle correnti di macrocoppia che circolano all'interno del calcestruzzo tra le zone anodiche e catodiche<sup>[1]</sup>.

Tenendo conto di tutte queste variabili, dai dati ricavati si può dedurre che la differenza tra i livelli di concentrazione di cloruri, tra i campioni estratti mediante carotaggi e quelli prelevati a contatto con le armature, varia con un range compreso tra il 15% ed il 40% nella maggioranza dei casi. Le più grandi differenze tra le misure dei cloruri, ricavati dai carotaggi e dal calcestruzzo in contatto con le armature, sono stati registrati per il provino di riferimento e per la miscela M-L 0,6% (C17), miscela che già presentava, nelle prove precedenti, risultati non sempre soddisfacenti. Per questo motivo i risultati dell'analisi dei cloruri alla superficie delle armature non confutano quelli prodotti tramite carotaggi sui provini armati. Come si può vedere in Figura 5.10, tracciando una trend-line tra i valori

massimi di cloruri a copriferro ricavati dai carotaggi al 53° e quelli a pelle al 60° ciclo, si nota come le due approssimazioni siano quasi speculari.



**Figura 5.10** – Confronto tra la concentrazione di cloruri al copriferro ricavato da carote e quello a contatto con le armature. Provini armati, rapporto  $a/c$  0,55, 53° e 60° ciclo

In Figura 5.11 sono riportati, a scopo illustrativo, i profili di avanzamento dei cloruri all'interno del calcestruzzo di alcuni provini armati. In figura è riportata la concentrazione di cloruri misurata in corrispondenza dell'armatura dopo l'estrazione delle armature stesse. I punti massimi della curva, cioè i valori più alti di cloruri al copriferro, indicano una maggiore penetrazione di questi all'interno del calcestruzzo.

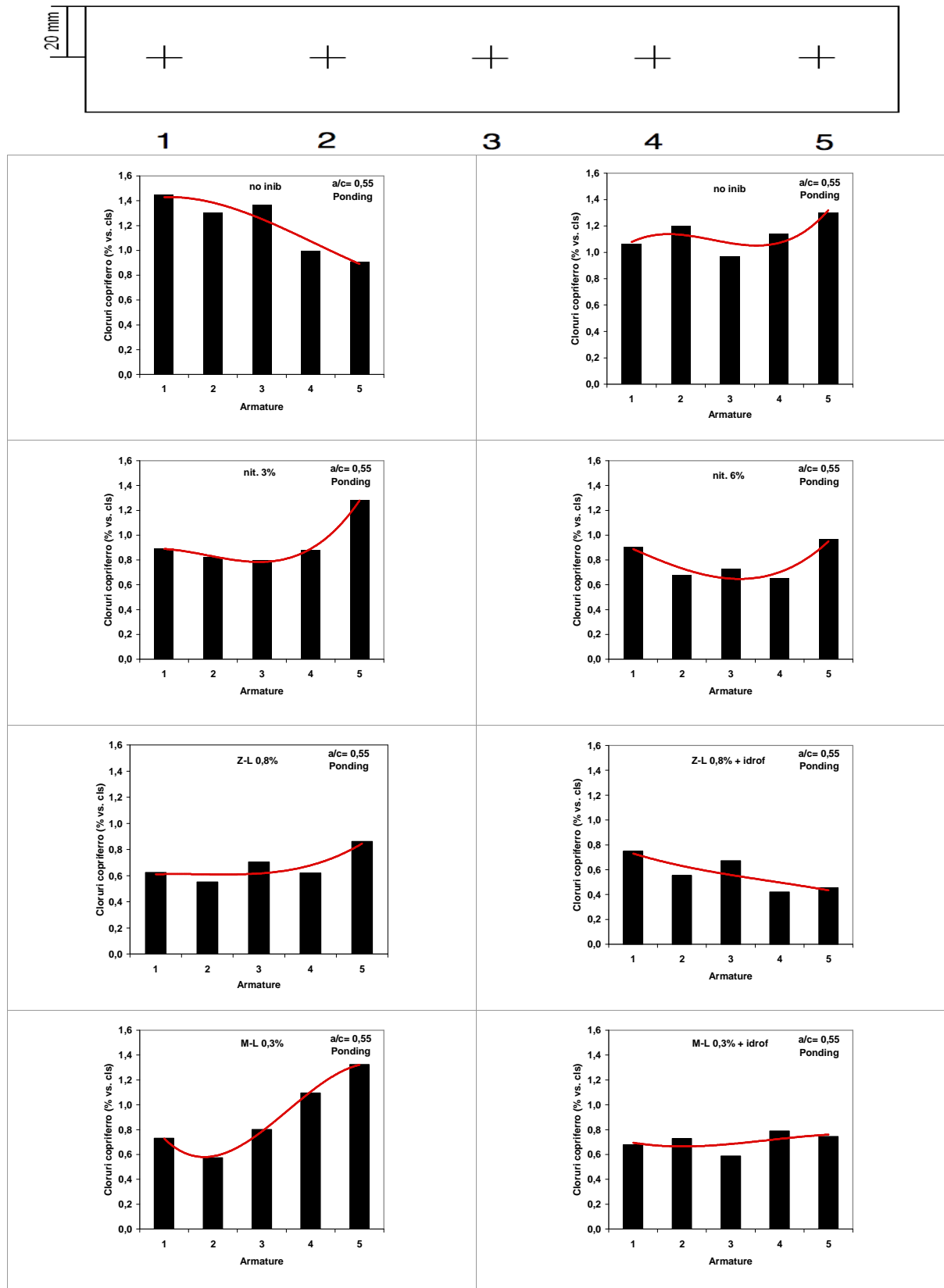


Figura 5.11 – Profili di penetrazione dei cloruri all’interno di provini armati, rapporto  $a/c$  0,55, dopo 60 cicli di ponding

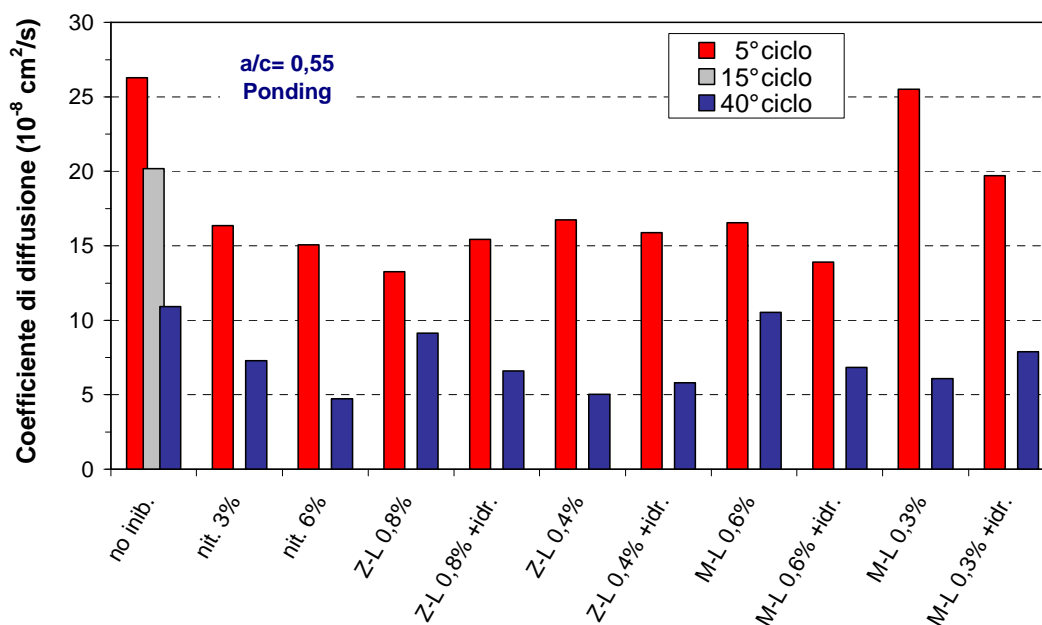
## 5.5 COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE DEI CLORURI

Il coefficiente di diffusione è uno dei fattori che regolano la migrazione dei cloruri all'interno della matrice cementizia. La penetrazione avviene per diffusione, ovvero per effetto di un gradiente di concentrazione, da zone a concentrazione più alta a zone a concentrazione più bassa. Un basso coefficiente di diffusione garantisce bassa velocità di penetrazione dei cloruri. Il coefficiente di diffusione dipende dal rapporto  $a/c$ , quindi dalla qualità del cemento. Questo con il passare del tempo diminuisce a causa delle reazioni di idratazione che avvengono all'interno della pasta cementizia. Il tempo d'insacco della corrosione delle armature è legato al coefficiente di diffusione. Un basso coefficiente di diffusione, infatti, fa sì che la penetrazione dei cloruri sia molto lenta, così da ritardare il verificarsi delle condizioni di insacco della corrosione delle armature.

Gli inibitori influiscono anche sul coefficiente di diffusione e quindi sul tempo di insacco della corrosione delle armature. In Figura 5.12 sono riportati i valori del coefficiente di diffusione dei cloruri per i getti cubici, confezionati con rapporto  $a/c$  0,55, sottoposti a prove di ponding. Per tutte le miscele, il coefficiente di diffusione ricavato al 40° ciclo è inferiore a quello ricavato dai carotaggi effettuati al 5° ciclo di ponding. Il coefficiente di diffusione diminuisce con l'aumentare del tempo, a causa dell'evoluzione delle reazioni di idratazione della matrice cementizia, che riducono la permeabilità della pasta cementizia ed ostacolano la penetrazione dell'acqua e degli altri agenti, tra cui i cloruri.

Il getto di riferimento, confezionato senza inibitori, presenta, al 5° ciclo, il valore più elevato del coefficiente di diffusione tra tutti quelli ricavati.

Al 40° ciclo, il getto di riferimento presenta un valore del coefficiente di diffusione pari a circa  $11 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . I valori registrati del coefficiente di diffusione, per i getti confezionati con l'ausilio dell'inibitore a base di nitrito di calcio (C3, C5), sia al 5° che al 40° ciclo, diminuiscono con l'aumentare del dosaggio di inibitore. L'andamento delle miscele organiche è differente. Sia per la miscela Z-L (C7, C11) che quella M-L (C15, C19), entrambe confezionate senza l'utilizzo dell'additivo idrofobizzante, i valori del coefficiente di diffusione al 5° ciclo sono minori per le miscele con una concentrazione maggiore di inibitore, mentre, per le stesse, il valore registrato al 40° ciclo è più elevato. Questo sembra indicare che un aumento della concentrazione di inibitore provochi un aumento del coefficiente di diffusione.



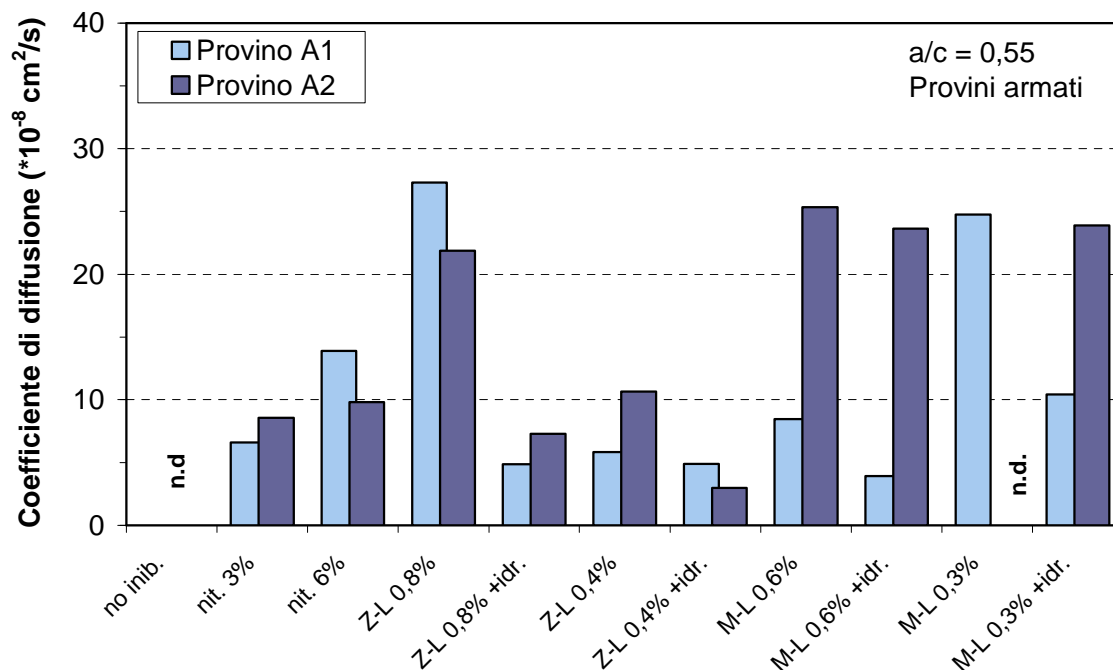
**Figura 5.12-** Coefficiente di diffusione dei cloruri per i getti cubici con rapporto  $a/c$  0,55 sottoposti a cicli di ponding

I provini confezionati con la miscela Z-L con additivo idrofobizzante (C9, C13), a prescindere dalla concentrazione di inibitore utilizzata, presentano medesimi valori sia al 5° che al 40° ciclo di pondig. La miscela C9, Z-L allo 0,8% con idrofobizzante, presenta un coefficiente di diffusione al 40° ciclo minore rispetto a quella confezionata senza utilizzo di idrofobizzante (C7).

Per quanto riguarda i provini confezionati con l'inibitore M-L e additivo idrofobizzante, il comportamento migliore si registra per la miscela contenente concentrazione maggiore di inibitore, M-L 0,6% con idrofobizzante (C17).

Il coefficiente di diffusione minore ( $\sim 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) è stato ottenuto per il getto contenente nitrito al 6% (C5).

In Figura 5.13 sono riportati i valori del coefficiente di diffusione ricavati dalle carote prelevate dai provini armati, dopo 53 cicli di ponding.



**Figura 5.13** - Coefficiente di diffusione dei cloruri, provini armati, 53° ciclo

I valori sono diversi da quelli ricavati dai provini cubici per la differenza nella geometria dei provini, gli effetti di bordo (Capitolo 4) e la presenza delle armature, che costituiscono una discontinuità nella matrice cementizia. Anche le cricche presenti sulla superficie esposta al ponding, sia congenite che dovute all'azione di espansione dei prodotti di corrosione, influenzano i valori del coefficiente di diffusione ricavati.

La famiglia di inibitori organici su cui sono stati registrati valori di coefficiente di diffusione più contenuti è la miscela Z-L, in particolare il valore più basso è stato ricavato per il provino confezionato con la miscela Z-L allo 0,4 % con additivo idrofobizzante (C13), il quale presenta un abbattimento del coefficiente di diffusione pari al 95% rispetto a quello registrato sul getto di riferimento.

Da quanto riportato in Tabella 5.3 , confrontando il coefficiente di diffusione, il tempo di innesco e la percentuale di area corrosa delle armature, si può affermare che i migliori risultati raramente non sono stati ricavati in corrispondenza del coefficiente di diffusione più basso. Le miscele sopracitate, con i coefficienti di diffusione tra i più bassi, presentano, nella maggior parte dei casi, tempi di innesco tra i più alti, ciclo di innesco elevati e una percentuale di area corrosa modesta.

La diminuzione in percentuale del coefficiente di diffusione rispetto al getto di riferimento si colloca tra l'80 ed il 95% per tutte le miscele utilizzate. Solo una miscela, miscela M-L allo 0,9% (C19), presenta una diminuzione pari al 20% rispetto al getto di riferimento.

**Tabella 5.3** – Influenza del coefficiente di diffusione sulla corrosione delle armature, provini armati, 53° ciclo

Provino		$D_{eff}$ ( $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ )	$\Delta\%$ $D_{eff}$ vs. Ref	Ciclo Innesco Medio	% Area Cosrosa (media)
C1	No inibitore	117,74	0%	9	21
C3	Nit. 3%	8,57	-93%	32	8
C5	Nit. 6%	13,89	-88%	51	5
C7	Z-L 0,8%	27,29	-77%	40	21
C9	Z-L 0,8% + idr.	7,29	-94%	36	14
C11	Z-L 0,4%	10,67	-91%	36	11
C13	Z-L 0,4% + idr.	4,90	-96%	24	20
C15	M-L 0,6%	25,35	-78%	17	25
C17	M-L 0,6% + idr.	23,65	-80%	31	12
C19	M-L 0,3%	93,01	-21%	22	21
C21	M-L 0,3% + idr.	23,88	-80%	18	35

## 5.6 TENORE CRITICO DI CLORURI

L'attacco corrosivo avviene quando nel calcestruzzo, a contatto con le armature, si raggiunge una concentrazione di cloruri sufficientemente elevata. Il tenore critico di cloruri che provoca il danneggiamento del film protettivo dipende dal potenziale elettrochimico delle armature, il quale dipende dalla quantità di ossigeno in prossimità della loro superficie, e dall'utilizzo o meno di miscele inibitorie nel calcestruzzo. Nelle strutture esposte all'atmosfera l'ingresso dell'ossigeno non è ostacolato ed il rischio di corrosione è basso per tenori di cloruri inferiori allo 0,4% ed elevato per concentrazioni maggiori dell'1% (in peso rispetto al contenuto di cemento). In strutture immerse, dove l'apporto di ossigeno è molto ridotto, il tenore critico di cloruri è più elevato anche di un ordine di grandezza rispetto a quello misurato per le strutture aeree.

La corrosione delle armature è causata solo dai cloruri disciolti nell'acqua contenuta nei pori, non da quelli legati chimicamente ai costituenti della matrice cementizia sotto forma di sali insolubili.



Per il calcolo del tenore critico di cloruri viene utilizzato il coefficiente di diffusione,  $D_{eff}$ , la concentrazione superficiale di cloruri,  $C_s$ , il ciclo di innesco minimo e massimo e lo spessore di copriferro ricavati dall'analisi dei provini cubici e armati sottoposti a cicli di ponding, Tabella 5.4 .

**Tabella 5.4** – Tenore critico dei cloruri calcolato per i provini armati

Provino		Ciclo Estrazione	$D_{eff}$ ( $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ )	$C_s$ (%vs.Cls)	C.F. (cm)	Ciclo Innesco Min.	Ciclo Innesco Max
C1	No inibitore	C. 5°	17,54	0,57	2	5	13
C3	Nit. 3%	C. 5°	19,27	0,39	2	20	52
C5	Nit. 6%	C. 40°	4,73	0,48	2	44	54
C7	Z-L 0,8%	C. 5°	12,70	0,47	2	24	55
C9	Z-L 0,8% + idr.	C. 5°	15,44	0,49	2	19	50
C11	Z-L 0,4%	C. 5°	20,69	0,50	2	20	52
C13	Z-L 0,4% + idr.	C. 5°	15,89	0,61	2	13	39
C15	M-L 0,6%	C. 5°	16,78	0,45	2	8	32
C17	M-L 0,6% + idr.	C. 5°	13,90	0,61	2	20	49
C19	M-L 0,3%	C. 5°	15,58	0,51	2	7	50
C21	M-L 0,3% + idr.	C. 5°	19,71	0,43	2	6	32

I valori del coefficiente di diffusione e della concentrazione superficiale di cloruri, utilizzati per calcolare il tenore critico di cloruri, sono stati ricavati dal calcestruzzo estratto dai provini cubici, al 5° e al 40° ciclo di ponding, e dai provini armati al 53° ciclo.

La scelta di questi dati è stata la più conservativa possibile. Sono stati utilizzati i valori di  $D_{eff}$  e  $C_s$  rispettivamente ricavati dal provino il cui ciclo di carotaggio, 5° o 40° per i cubici, 53° per gli armati, si avvicina di più al ciclo minimo d'innesco della corrosione delle armature.

In Tabella 5.5 è riportata l'influenza delle miscele inibitorie utilizzate sul tenore critico di cloruri minimo,  $Cl_{cr\ min}$ , e massimo,  $Cl_{cr\ max}$ , per i getti armati confezionati con rapporto  $a/c$  0.55 e sottoposti a 60 cicli di ponding.

**Tabella 5.5** – Influenza delle miscele inibitorie sul tenore critico di cloruri minimo e massimo per provini armati. Percentuale di armature corrose dopo 60 cicli di ponding

Provino		$Cl_{Cr\ min}$ (%vs.Cem)	$\Delta\%$ $Cl_{Cr\ min}$ vs. Ref	$Cl_{Cr\ max}$ (%vs.Cem)	$\Delta\%$ $Cl_{Cr\ max}$ vs.Ref	Armature Corrose
C1	No inibitore	0,97	0%	1,60	0%	100%
C3	Nit. 3%	1,50	55%	1,88	17%	90%
C5	Nit. 6%	1,46	50%	1,60	0%	40%
C7	Z-L 0,8%	1,67	72%	2,11	32%	70%
C9	Z-L 0,8% + idr.	1,72	77%	2,25	40%	60%
C11	Z-L 0,4%	1,97	103%	2,43	52%	70%
C13	Z-L 0,4% + idr.	1,84	90%	2,67	67%	100%
C15	M-L 0,6%	1,07	10%	1,90	19%	100%
C17	M-L 0,6% + idr.	2,10	116%	2,73	70%	80%
C19	M-L 0,3%	1,04	7%	2,34	46%	100%
C21	M-L 0,3% + idr.	0,93	-4%	1,89	18%	100%

Da quanto riportato in Tabella 5.5 dopo 60 cicli di ponding il getto di riferimento, confezionato senza alcun inibitore, mostra un tenore critico di cloruri compreso tra 0,97% e 1,60% rispetto al contenuto di cemento.

I getti confezionati con l'utilizzo del nitrito (C3, C5) presentano un aumento del 50% circa del valore di cloruri critici minimo rispetto al getto di riferimento. Il getto confezionato con nitrito al 6% (C5) presenta un valore di cloruri critici massimo pari a quello registrato per il riferimento, ma le armature corrose risultano essere quattro su dieci. Questo implica che il tenore massimo di cloruri critici è destinato ad aumentare per quelle armature che sono passive.

I getti confezionati con l'utilizzo della miscela Z-L (C7 – C13) presentano un aumento della concentrazione di cloruri critici minimo compresa tra il 70% ed il 100% rispetto al getto di riferimento. Il getto che presenta il comportamento migliore è quello confezionato con l'utilizzo della miscela Z-L allo 0,8% con additivo idrofobizzante (C9), il tenore minimo di cloruri critici è pari all'1,72% rispetto al contenuto di cemento. Sebbene l'aumento del tenore di cloruri critici massimo di questa miscela al 60° ciclo risulti il più basso, ovvero un aumento del 40% rispetto al riferimento, 2,25% rispetto al contenuto di cemento, questo provino presenta solo sei armature innescate su dieci. Questo significa che il tenore di cloruri critico massimo non è ancora stato raggiunto. Da sottolineare il comportamento della miscela Z-L allo 0,4% con additivo idrofobizzante. Questa miscela,

sebbene produca il maggiore aumento registrato del tenore di cloruri critici massimo e minimo rispetto al getto di riferimento, non riesce a limitare l'attacco corrosivo sulle armature. Infatti dopo 39 cicli di ponding tutte e dieci le armature risultano essere in attività.

I getti confezionati con l'utilizzo della miscela M-L presentano il comportamento peggiore tra quelli analizzati. Per quasi tutte le formulazioni non si registrano aumenti degni di nota del tenore di cloruri critici minimo rispetto ai valori registrati sul provino di riferimento. La miscela M-L 0,3% con idrofobizzante (C21) presenta inoltre una diminuzione del 4% del tenore critico di cloruri minimo rispetto al getto di riferimento. L'unico beneficio alla corrosione delle armature è apportato dalla miscela M-L 0,6% con idrofobizzante (C17). La concentrazione di cloruri critici minimo è pari a 2,10% rispetto al contenuto di cemento, più 116% rispetto al riferimento. Il tenore di cloruri critici massimo per questo provino è del 2,73% rispetto al contenuto di cemento, più 70% rispetto al valore del riferimento.

I risultati dell'analisi effettuata per ricavare il contenuto critico di cloruri minimo e massimo sono riportati graficamente in Figura 5.14. Si può procedere ad un'analisi sull'azione delle miscele, basata sul confronto del livello di cloruri critico minimo, per individuare la miscela inibente che riesce a rimandare per il maggiore tempo possibile l'innesco della corrosione, ovvero la miscela con il più alto valore del tenore critico di cloruri minimo. Si può anche analizzare il valore del tenore critico di cloruri massimo raggiunto a fine ricerca. Quest'ultima analisi è utile soprattutto per analizzare il comportamento di quelle miscele utilizzate nei getti che, dopo 60 cicli di ponding, mantengono almeno quattro armature su dieci non ancora innescate. In questo caso il tenore di cloruri critico massimo presenta un margine di crescita, ovvero tempo di innesco maggiore. Il confronto tra i diversi valori del tenore di cloruri critici minimo ci indica che la miscela che riesce a sopportare una maggiore concentrazione di cloruri critici prima dell'innesco delle armature è la miscela M-L 0,6% con idrofobizzante (C15). Una volta raggiunto questo tenore di cloruri critico non riesce però a mantenere a lungo la passività delle altre armature, al 49° ciclo l'80% delle armature infatti risultano innescate.

Si può ipotizzare una soglia in relazione al tenore di cloruri critici, al di sotto della quale, nella maggioranza dei casi, non avviene l'innesco delle armature. Per valori pari ed inferiori all'1,5% rispetto al contenuto di cemento, non si registrano armature innescate prima del 20° ciclo di ponding, un tempo pari ad un anno di esposizione. Solamente per un getto la prima armatura si innesca molto tempo dopo rispetto alla maggioranza dei casi.

È il caso della miscela di nitrito al 6% (C5): la prima armatura si innesca al 44° ciclo, con un tenore di cloruri critico pari all'1,5% rispetto al contenuto di cemento. I getti che possiedono valori di cloruri critici minimo al di sotto di questa soglia, presentano ciclo minimo di innesco inferiore al 10°, presentando tutte e dieci le armature innescate entro il 50° ciclo.

Le miscele più promettenti sono risultate essere la miscela a base di nitrito di calcio al 6% (C5) e la miscela Z-L 0,8% con idrofobizzante (C9). Dall'analisi della concentrazione di cloruri della pasta cementizia a contatto delle armature, effettuata su tutti i provini, si è ipotizzato un valore del tenore critico di cloruri effettivo per quei provini contenuti almeno quattro armature su dieci non ancora innescate. Questa concentrazione livello, superiore a quella calcolata in prima analisi, dimostra che effettivamente al termine di 60 cicli di penetrazione accelerata di cloruri, circa tre anni e mezzo di prove, gli inibitori riescono a mantenere la passività delle armature anche per tenori elevati di cloruri critici. La miscela a base di nitrito evita l'innesco della corrosione delle armature fino al 60° ciclo, in presenza di un valore del tenore di cloruri critico pari allo 1,66% rispetto al contenuto di cemento, per la miscela Z-L 0,8% con idrofobizzante il valore del tenore di cloruri critico raggiunge il 2,33% rispetto al contenuto di cemento.

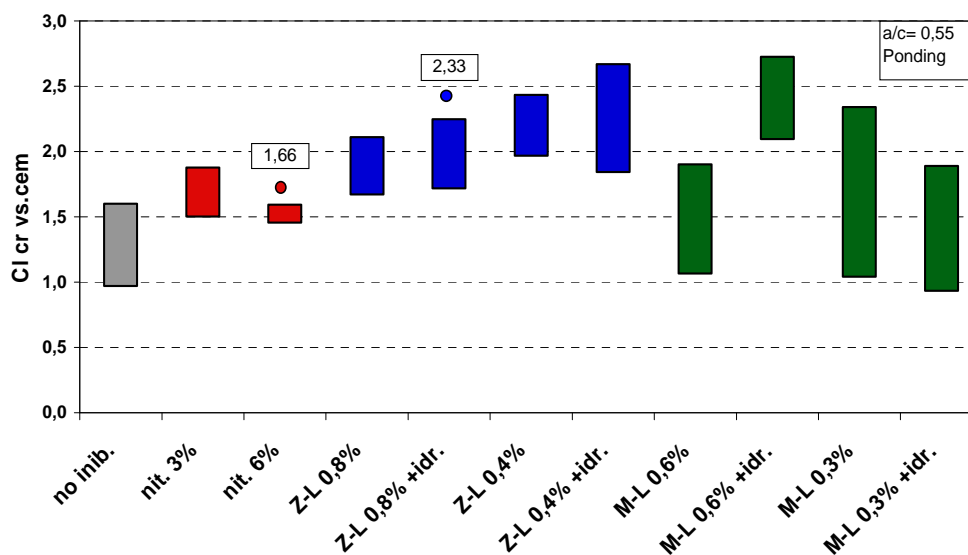


Figura 5.14 - Tenore critico di cloruri per i getti armati, rapporto  $a/c$  0.55, sottoposti a cicli di ponding

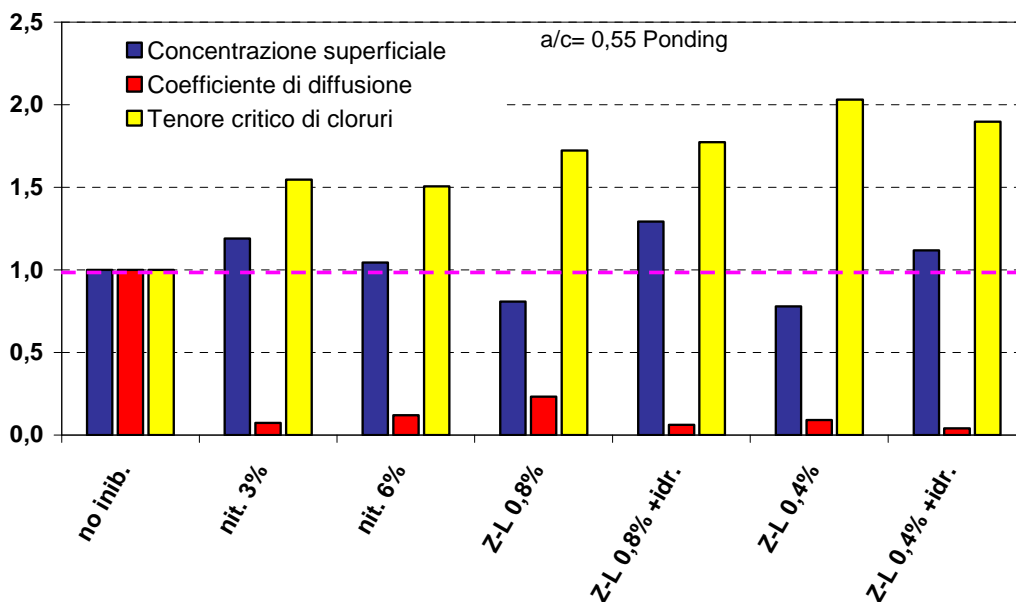
## 5.7 EFFICACIA DELLE MISCELE

L'efficacia delle miscele inibitorie si esplica in gran parte con l'aumento del tempo di innesco delle armature. Questo aumento è dovuto ad un aumento del tenore critico di cloruri, alla diminuzione del contenuto superficiale di cloruri ed alla diminuzione del coefficiente di diffusione all'interno della pasta cementizia. Le influenze delle miscele inibitorie su questi fattori sono diagrammate Figura 5.15 e 5.16. I valori esposti, ricavati dai provini armati dopo 53 cicli di ponding, tutti confezionati con un rapporto  $a/c$  dello 0,55, sono normalizzati rispetto al getto di riferimento. In questo modo si possono analizzare le influenze delle miscele inibitorie su i fattori che governano il fenomeno corrosivo nel calcestruzzo armato, confrontare l'azione inibente tra le varie miscele e confrontarle con il getto di riferimento, confezionato senza l'ausilio di inibitori.

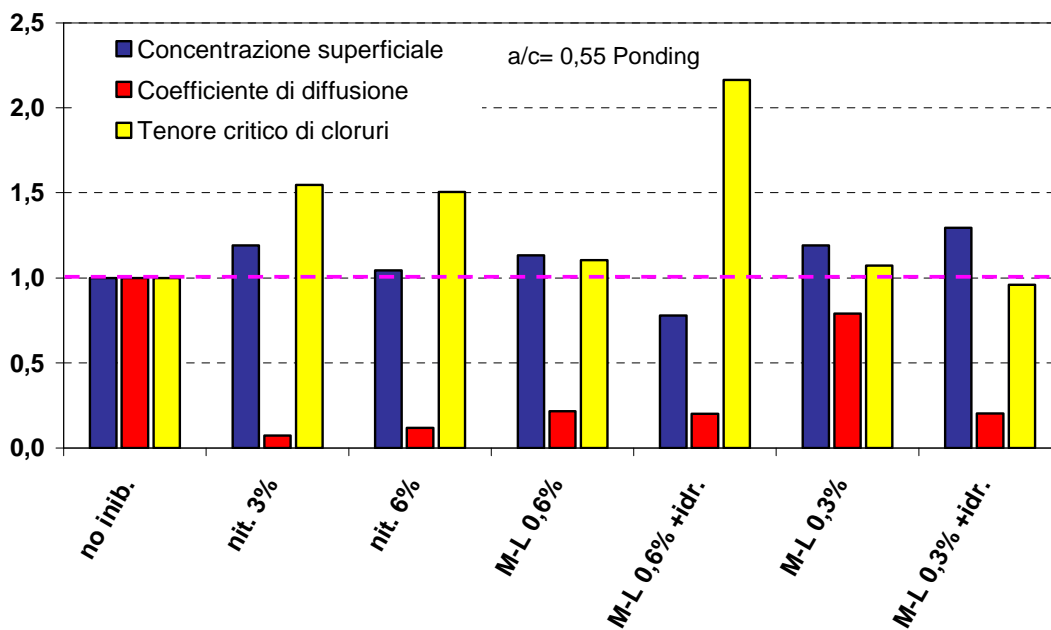
L'azione inibente di queste miscele, ovvero l'aumento del tempo di innesco e della resistenza a corrosione, può spiegarsi in due modi. Può manifestarsi come un'azione specifica su uno dei fattori che regola l'avanzamento dei cloruri, come il coefficiente di diffusione, sul tenore critico o sulla concentrazione superficiale di questi. Può esprimersi anche come un'azione combinata sui diversi fattori citati. Fattore comune fra tutte le miscele è la diminuzione del coefficiente di diffusione rispetto al calcestruzzo confezionato senza inibitore. Le Figure 5.15 e 5.16 mostrano l'influenza delle diverse miscele inibitorie utilizzate nei vari getti sulla concentrazione superficiale di cloruri, coefficiente di diffusione e tenore critico di cloruri rispetto al getto di riferimento.

I getti confezionati con l'utilizzo del nitrito mostrano, in entrambi i casi, l'aumento della concentrazione superficiale di cloruri, l'abbassamento del coefficiente di diffusione e l'aumento del tenore critico di cloruri minimo rispetto al getto di riferimento. Il migliore comportamento è mostrato dal getto confezionato con la miscela di nitrito al 6% (C5). L'efficacia di questa miscela è data da una diminuzione della concentrazione superficiale dei cloruri, del coefficiente di diffusione e da un netto aumento del tenore critico di cloruri, pari a circa il 50% rispetto al getto di riferimento.

L'azione inibitoria del nitrito avviene quindi con l'aumento del tenore critico di cloruri, regolata dal rapporto  $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$  (Paragrafo 2.4.1.2), tanto maggiore quanto più alto è il dosaggio di inibitore, e con la riduzione della permeabilità del calcestruzzo nei confronti di questi ultimi.



**Figura 5.15** - Valori normalizzati rispetto al calcestruzzo senza inibitore: concentrazione superficiale, del coefficiente di diffusione e del tenore critico di cloruri per le miscele nitrito e Z-L. 0,55 ponding, armati



**Figura 5.16** - Valori normalizzati rispetto al calcestruzzo senza inibitore: concentrazione superficiale, del coefficiente di diffusione e del tenore critico dei cloruri per le miscele nitrito e M-L. 0,55 ponding, armati

I getti confezionati con l'ausilio della miscela inibitoria organica Z-L con l'aggiunta dell'additivo idrofobizzante, Z-L 0,8% (C9) e Z-L 0,4% (C13), mostrano l'aumento della concentrazione superficiale di cloruri rispetto al provino di riferimento. Le miscele confezionate senza l'ausilio dell'additivo idrofobizzante, Z-L 0,8% (C7) e Z-L 0,4% (C11), producono invece abbassamento della concentrazione superficiale di cloruri. Per quanto riguarda il coefficiente di diffusione, tutte le miscele a base Z-L producono una diminuzione rispetto al getto di riferimento. Il tenore critico di cloruri viene aumentato, rispetto al getto di riferimento, da tutte le miscele a base Z-L utilizzate, questo sembra quindi essere il meccanismo di inibizione utilizzato da questa miscela organica. I migliori risultati, rispetto all'analisi comparativa per questo caso, sono stati registrati per le miscele Z-L 0,8% (C7) e Z-L 0,4% (C11). Quest'ultima produce un aumento pari a circa il 100% del tenore critico di cloruri rispetto al getto di riferimento.

I getti confezionati con l'ausilio della miscela inibitoria organica M-L presentano i peggiori risultati rispetto sia ai getti contenenti nitrito, sia a quelli confezionati utilizzando la miscela Z-L. La miscela M-L 0,6% con l'aggiunta di idrofobizzante (C17), produce un abbassamento della concentrazione superficiale, la diminuzione del coefficiente di diffusione ed un aumento del tenore critico di cloruri pari a circa il 100% rispetto al getto di riferimento. Le altre miscele a base M-L non apportano grandi variazioni di questi fattori, se non rispetto al coefficiente di diffusione. L'aggiunta dell'idrofobizzante migliora la resistenza a corrosione solo nel caso della miscela M-L 0.6% (C17).

**Tabella 5.6** – Relazione tra coefficiente di diffusione, concentrazione superficiale di cloruri, tenore critico di cloruri e armature corrose per le miscele utilizzate

Provino		$D_{\text{eff}}$ ( $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ )	$C_s$ (%vs.Cls)	$Clcr_{\text{min}}$ (vs. cem%)	$Clcr_{\text{max}}$ (vs. cem%)	Ciclo Innesco Medio	Armature corrose
C1	No inibitore	117,74	0,68	0,97	1,60	9	100%
C3	Nit. 3%	8,57	0,81	1,50	1,88	32	90%
C5	Nit. 6%	13,89	0,71	1,46	1,60	51	40%
C7	Z-L 0,8%	27,29	0,55	1,67	2,11	40	70%
C9	Z-L 0,8% + idr.	7,29	0,88	1,72	2,25	36	60%
C11	Z-L 0,4%	10,67	0,53	1,97	2,43	36	70%
C13	Z-L 0,4% + idr.	4,90	0,76	1,84	2,67	24	100%
C15	M-L 0,6%	25,35	0,77	1,07	1,90	17	100%
C17	M-L 0,6% + idr.	23,65	0,53	2,10	2,73	31	80%
C19	M-L 0,3%	93,01	0,81	1,04	2,34	22	100%
C21	M-L 0,3% + idr.	23,88	0,88	0,93	1,89	18	100%

Dai risultati riportati in Tabella 5.6 si ricava che tra tutte le formulazioni studiate, il comportamento migliore è stato osservato in presenza della miscela confezionata con il nitrito al 6% (C5). In questo caso l'azione combinata sui fattori che regolano la corrosione, comporta che dopo 60 cicli di esposizione a ponding, solo il 40% delle armature si torvi in stato attivo, con ciclo di innesco medio pari al 51°. Nei getti confezionati con le miscele organiche, il migliore comportamento invece è risultato dalla miscela Z-L 0.8% con l'aggiunta dell'additivo idrofobizzante (C9), a differenza dei risultati ricavati dell'analisi comparativa. In questo caso, l'azione combinata sui fattori che regolano la corrosione, comporta che dopo 60 cicli di esposizione a ponding, solo il 60% delle armature si torvi in stato attivo, con ciclo di innesco medio pari al 36°. Tra i getti confezionati con la miscela M-L, il migliore risultato è attribuito alla miscela M-L allo 0,6% con idrofobizzante (C17).

## 5.8 DISTRIBUZIONE STATISTICA <sup>[61-62]</sup>

Il primo problema nella discussione di misure che vengono ripetute molte volte è quello di trovare un modo conveniente di trattare e rappresentare i valori ottenuti. Un metodo conveniente è quello di utilizzare una distribuzione, queste descrivono come le nostre misure sono distribuite fra i diversi possibili valori. Date delle misure, la cosa migliore è dividerle in un numero conveniente di intervalli e di contare quanti valori cadono in ciascun intervallo. I risultati raccolti, si possono porre in grafico ottenendo un istogramma a



intervalli. Nella maggiorparte degli esperimenti, all'aumentare del numero di misure, l'istogramma comincia ad assumere una semplice forma definita. Quando il numero di misure si avvicina ipoteticamente all'infinito, la loro distribuzione si avvicina a una curva continua. Quando ciò accade la curva è chiamata distribuzione limite. La distribuzione limite è una costruzione teorica, che non può mai essere misurata esattamente. Più misure faremo, più il nostro istogramma si avvicina alla distribuzione limite stessa.

Una distribuzione limite definisce una funzione che chiamiamo  $f(x)$ . Allora la frazione di misure che cadono in qualunque piccolo intervallo compreso fra  $x$  e  $x+dx$  è uguale all'area sottesa dalla curva in quell'intervallo. Quindi si può dedurre che  $f(x)dx$  è la probabilità che una singola misura di  $x$  dia un risultato compreso fra  $x$  e  $x+dx$ .

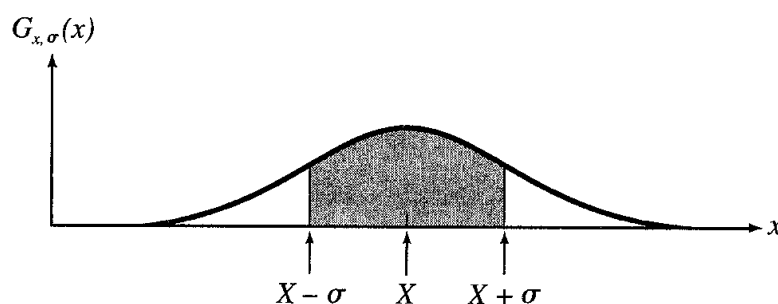
La distribuzione di probabilità più semplice è rappresentata dalla distribuzione normale. Se riduciamo gli errori sistematici e casuali introdotti durante le misure ai minimi termini, si può ammettere che la distribuzione di probabilità, ovvero la curva ricavata tramite le infinite misure, sia centrata sul valore vero di  $x$  cercato. Si può ammettere che il valore vero sia quel valore al quale ci si avvicina sempre più facendo più e più misure accurate. La funzione matematica che descrive la curva a campana, Figura 5.17, è chiamata la distribuzione normale o funzione di Gauss, e descritta come:

$$G_{x,\sigma}(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-X)^2/2\sigma^2}$$

Dove:

$X$  = è il valore centrale della distribuzione:

$\sigma$  = è il parametro di larghezza o deviazione standard, nel caso di un numero infinito di prove.



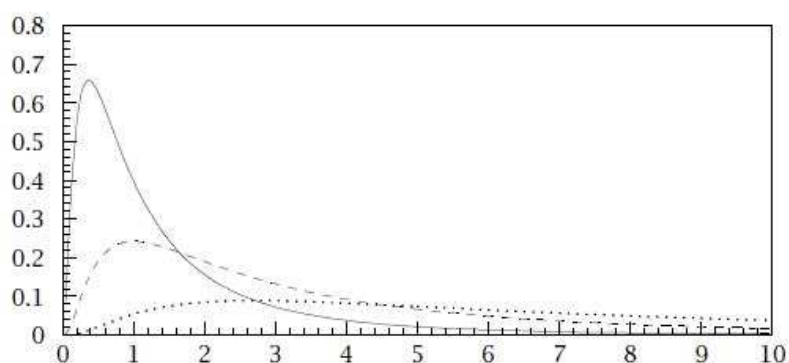
**Figura 5.17** – Curva Gaussiana. L'area ombreggiata tra  $X \pm \sigma$  è la probabilità di una misura entro una deviazione standard da  $X$

Partendo da questo concetto base sulle distribuzioni statistiche, nel caso si voglia utilizzare un approccio probabilistico del fenomeno, si possono proporre distribuzioni statistiche per tutti quei fattori che influenzano la vita di servizio di una struttura in calcestruzzo armato, soggetta a penetrazione di cloruri. Nel caso specifico, simuleremo utilizzando il metodo Montecarlo, diversi scenari per i vari fattori influenzanti la corrosione delle armature causate da cloruri. Dato l'alto numero di simulazioni previste, circa 1000, siamo nelle condizioni di poter esporre i risultati ottenuti tramite distribuzioni statistiche.

I parametri ricavati dalle simulazioni risultano possedere le seguenti distribuzioni statistiche:

- distribuzione normale per lo spessore di copriferro,  $x$ ;
- distribuzione tipo log-normale per concentrazione superficiale di cloruri,  $C_0$ , e tenore critico di cloruri,  $C_{(x,t)}$ ;
- distribuzione lineare per il coefficiente di diffusione dei cloruri,  $D$ .

La distribuzione di tipo log-normale, è la distribuzione di probabilità di una variabile aleatoria,  $X$ , il cui logaritmo,  $\log X$ , segue una distribuzione normale, Figura 5.18 .



**Figura 5.18** – Esempio di distribuzioni di probabilità del tipo log-normale

Dalle simulazioni verranno estratti i valori dello spessore di copriferro, concentrazione superficiale di cloruri e coefficiente di diffusione di cloruri e tramite un'espressione derivante dalla seconda legge di Fick, riguardante i processi diffusivi, sarà ricavato il tempo di innesco di corrosione,  $t$ , delle armature per quel singolo scenario.

$$C_{(x,t)} = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right)$$

Il tempo di innesco della corrosione risulta essere distribuito secondo una distribuzione log-normale.

## **5.9 INFLUENZA DEGLI INIBITORI SULLA VITA UTILE**

Le strutture in calcestruzzo armato sono state considerate fino alla fine degli anni '70 del secolo scorso intrinsecamente durevoli, anche se fabbricate senza un adeguato mix design o esposte ad ambienti aggressivi nei confronti delle armature. Il manifestarsi di fenomeni di degrado imprevisto sulle strutture di calcestruzzo armato ha portato ad introdurre il concetto di durabilità e vita utile o vita di servizio. Si definisce vita utile di una struttura il periodo di tempo in cui è in grado di mantenere i requisiti di sicurezza, stabilità e funzionalità senza richiedere costi straordinari di manutenzione. Nel caso della corrosione delle armature indotta da cloruri, la vita di una struttura in calcestruzzo armato si divide in due periodi, il periodo di innesco della corrosione ed il periodo di propagazione del fenomeno. Durante il periodo di innesco, avvengono tutti quei fenomeni che portano alla perdita di passività delle armature, ovvero alla distruzione del film di passività nel momento in cui viene raggiunto il tenore critico di cloruri. La corrosione in questo caso è un fenomeno di tipo localizzato, la velocità di penetrazione può raggiungere anche il valore di 1 mm/anno, dunque il periodo di propagazione risulta essere molto limitato.

La vita utile di una struttura in calcestruzzo, nel caso in esame, coincide con il tempo d'innesco della corrosione.

I fattori che influiscono sul tempo di innesco sono: tipologia di cemento utilizzato, mix design della struttura, condizioni di esposizione, concentrazione superficiale di cloruri, coefficiente di diffusione di questi nella matrice cementizia e tenore di cloruri critici.

Data la quantità di variabili coinvolte nel fenomeno corrosivo e la variabilità dovuta alla natura localizzata del fenomeno, si propone un approccio di tipo probabilistico per lo studio degli effetti benefici indotti dalle miscele utilizzate rispetto alla corrosione delle armature causata da cloruri. Ogni parametro considerato sarà quindi rappresentato tramite una distribuzione di probabilità che meglio rappresenta i dati ricavati.

L'influenza delle miscele inibitorie, analizzate in questo lavoro di tesi, sulla vita utile di una struttura in calcestruzzo armato esposta in ambiente marino, sarà confrontata con quelli previsti, nelle stesse condizioni di esposizione, per:

- un calcestruzzo confezionato con cemento Portland (CEM I), senza l'utilizzo di protezioni aggiuntive;
- un calcestruzzo confezionato con cemento d'altoforno (CEM II);

Il calcolo della vita di servizio è stato effettuato utilizzando la soluzione analitica della seconda legge di Fick, per condizioni di diffusione non stazionaria, Paragrafo 1.2, avvalendosi di combinazioni casuali dei parametri coinvolti nel processo corrosivo, estratti mediante il metodo Montecarlo. I parametri coinvolti nel calcolo della vita utile sono lo spessore di copriferro, il coefficiente di diffusione, la concentrazione superficiale di cloruri ed il tenore critico di cloruri. Ogni parametro utilizzato è stato considerato con una propria distribuzione di probabilità.

Si può considerare che le prove di ponding effettuate in laboratorio riproducano la condizione presente nella zona spruzzi di una struttura in ambiente marino, per questo è stato fissato il valore medio della concentrazione superficiale di cloruri pari al 3,5% rispetto al peso di cemento. La concentrazione superficiale di cloruri è considerata costante per tutta la durata dell'esperimento ed è rappresentata tramite una distribuzione di tipo lognormale. Per quanto riguarda la distribuzione dello spessore di copriferro, non essendo dipendente dalla scelta di calcestruzzo utilizzato, è stata scelta una distribuzione uniforme con valore medio pari a 4 cm.

In merito al coefficiente di diffusione è stata adottata una distribuzione di tipo uniforme, mentre per il tenore critico di cloruri è stata scelta una distribuzione lognormale. Questi due fattori, a differenza dello spessore di copriferro, sono legati al tipo di calcestruzzo ed alle tecniche inibitorie adottate. Utilizzando un cemento contenente loppa d'altoforno (CEM II), il coefficiente di diffusione dei cloruri viene ridotto di circa un ordine di grandezza rispetto ad un calcestruzzo confezionato con normale cemento Portland (CEM I). Il tenore critico di cloruri, in questo caso, rimane invariato.

I valori del coefficiente di diffusione di cloruri e del tenore critico di cloruri, sono stati stimati tramite le analisi di laboratorio, svolte in questo lavoro di tesi, sui getti confezionati con l'ausilio delle diverse miscele inibenti, ovvero nitrato di calcio, miscela Z-L e miscela M-L.

In Tabella 5.7, sono riportati i valori utilizzati per il calcolo della vita utile. Questa viene calcolata risolvendo la seconda legge di Fick tramite simulazione statistica, utilizzando il metodo Montecarlo. Questo metodo, basandosi su estrazioni casuali dei parametri coinvolti nel fenomeno corrosivo, simula possibili scenari e diversi valori di vita utile. Tale metodo

statistico è più affidabile quante più sono le simulazioni effettuate, nel nostro caso 1000 simulazioni sono state ritenute sufficienti per procedere con il calcolo della vita utile.

**Tabella 5.7** – Parametri utilizzati per il calcolo della vita utile

		<b>CEM I</b>	<b>CEM III</b>	<b>Nitrito</b>	<b>Miscela Z-L</b>	<b>Miscela M-L</b>
<b>Tenore critico di cloruri</b> (% vs cem)	valore medio	0,6	0,6	1,4	1,3	0,7
	99° percentile	1	1	2,1	1,9	2,1
<b>Coefficiente di diffusione</b> (cm <sup>2</sup> /s)	valore medio	1,6·10 <sup>-8</sup>	0,26·10 <sup>-8</sup>	0,84·10 <sup>-8</sup>	1,5·10 <sup>-8</sup>	0,83·10 <sup>-8</sup>
<b>Spessore di copriferro</b> (cm)	valore medio	4				
	dev. standard	0,5				
<b>Concentrazione Superficiale di cloruri</b> (% vs cem)	valore medio	3,5				
	95° percentile	5				

La vita utile della struttura, ricavata da ogni simulazione, viene restituita tramite una distribuzione compresa tra un valore di vita massimo e minimo, questi valori rappresentano le combinazioni peggiori e migliori dei fattori considerati per quella simulazione, Tabella 5.8.

**Tabella 5.8** – Valore massimo, minimo e medio delle distribuzioni dei tempi di innesco e relativa deviazione standard, unità di misura: anni

	<b>Valore medio</b>	<b>Dev. standard</b>	<b>Valore minimo</b>	<b>Valore massimo</b>
<b>CEM I</b>	13	7	3	62
<b>CEM III</b>	68	29	15	> 100
<b>Nitrito</b>	65	> 100	6	> 100
<b>Z-L</b>	48	> 100	7	> 100
<b>M-L</b>	33	> 100	2	> 100

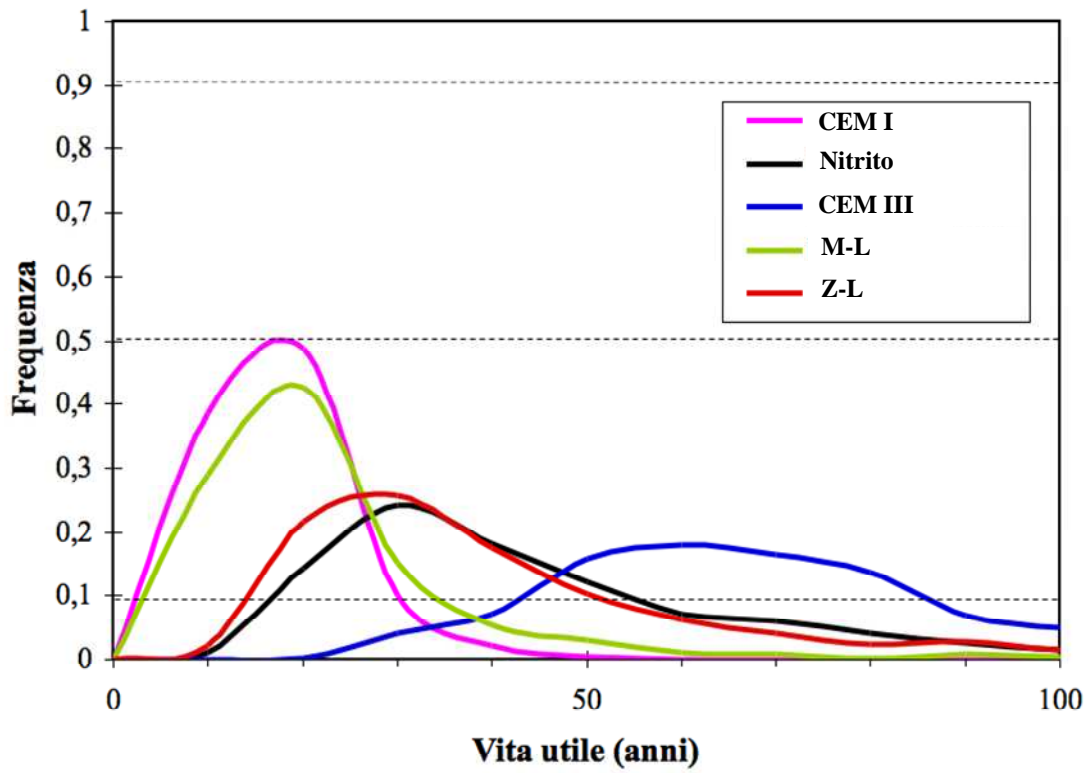


Figura 5.19 – Distribuzione dei tempi di innesco della corrosione delle armature

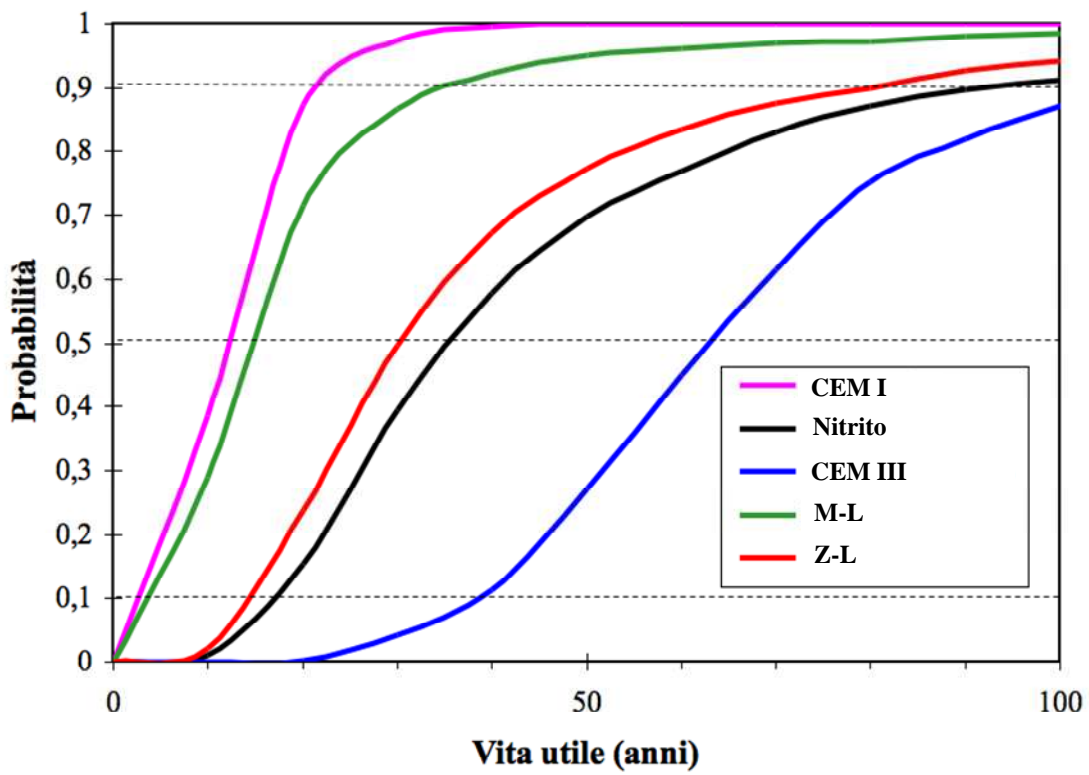


Figura 5.20 – Densità di probabilità cumulativa dei tempi di innesco della corrosione

Il miglior comportamento nei confronti della corrosione causata da cloruri è mostrato dal calcestruzzo confezionato con cemento d'altoforno (CEM III). Da quanto ricavato, si nota che, anche considerando una vita di servizio di 100 anni, la probabilità di incorrere nella corrosione è inferiore al 90%. Questo comportamento è dovuto all'influenza della componente di loppa sul coefficiente di diffusione dei cloruri, inoltre il tenore critico di cloruri necessario ad innescare la corrosione, risulta essere elevato. Il tempo medio di innesco in questo caso è pari a circa 68 anni, un tempo maggiore di circa sei volte rispetto al valore ricavato dal calcestruzzo confezionato con solo cemento Portland (CEM I).

Per quanto riguarda le miscele inibitorie coinvolte in questo lavoro di tesi, la miscela che mostra miglior comportamento è quella a base di nitrito di calcio. La vita utile della struttura, anche in questo caso, viene aumentata di circa sei volte rispetto al calcestruzzo confezionato senza inibitore. Nonostante ciò, la distribuzione dei tempi di innesco, per la miscela a base di nitrito, risulta molto più dispersa attorno al valore medio rispetto alle distribuzioni ricavate per le miscele inibitorie organiche, Figura 5.9. Il migliore comportamento inibitorio tra le miscele organiche è registrato per la miscela Z-L. Tramite l'utilizzo dell'inibitore a base Z-L, si garantisce una vita di servizio media pari a circa 48 anni, cioè superiore di quattro volte quella ricavata per il calcestruzzo confezionato senza inibitore. Nonostante questo, il potere inibente rimane sempre inferiore a quello del nitrito di calcio. La miscela M-L mostra il comportamento meno promettente tra le miscele studiate. Produce infatti solo un debole aumento della vita di servizio, aumento che non supera i 33 anni.

Dalla Figura 5.20, prendendo come esempio una vita di servizio per una struttura pari a circa 50 anni, si osserva che la probabilità di innesco della corrosione delle armature è pari al 100% nel caso di calcestruzzo confezionato senza l'ausilio degli inibitori (CEM I). Da questa analisi si ricava che, per garantire una vita utile pari a 50 anni, ci sarà bisogno di un intervento di ripristino durante la vita di servizio della struttura. Nel caso degli inibitori organici, miscela Z-L e miscela M-L, a parità di vita di servizio programmata, mostrano una probabilità di innesco della corrosione superiore al 80%. Anche in questo caso la struttura, durante la vita di servizio, necessiterà di un intervento di ripristino. Discorso diverso per il calcestruzzo contenente nitrito di calcio, in questo caso la probabilità di innesco della corrosione sulle armature è pari a circa 70%. Per il calcestruzzo confezionato con cemento d'altoforno invece la probabilità di corrosione scende al di sotto del 30 %.

Facendo un confronto tra le varie miscele, a parità di probabilità di corrosione, la vita utile di una struttura aumenta utilizzando le tecniche inibitorie considerate. Con una probabilità di corrosione pari al 10%, il tempo di innesco, per un calcestruzzo confezionato senza agenti inibenti, risulta compreso tra i 5 ed i 10 anni. Risulta invece raddoppiato nel caso sia utilizzata la miscela Z-L. Nel caso dell'utilizzo del nitrito di calcio, il tempo di innesco risulta pari a 20 anni. Il miglior comportamento, per questo livello di probabilità, è mostrato dal calcestruzzo confezionato con cemento d'altoforno. Il tempo di innesco risulta essere pari a circa 40 anni. Anche con un livello di probabilità di corrosione pari al 5%, il tempo di innesco risulta essere superiore rispetto alle altre miscele, pari a circa 30 anni.

Per un valore di probabilità di corrosione pari al 50%, una vita di servizio superiore ai 50 anni è garantita da un calcestruzzo confezionato con cemento d'altoforno. Una vita di servizio di 40 anni invece, in riferimento a questo livello di probabilità di corrosione, è garantita dalla miscela contenente nitrito di calcio. La miscela Z-L garantisce una vita di servizio della struttura di circa 30 anni. La miscela a base M-L presenta un'influenza sulla vita di servizio confrontabile con quella ricavata dal calcestruzzo confezionato utilizzando solamente cemento Portland (CEM I). Considerando, in conclusione, un livello di probabilità di corrosione pari al 90%, la vita utile di un calcestruzzo confezionato con la miscela Z-L è di circa 80 anni. Per quanto riguarda una struttura in calcestruzzo confezionato con la miscela M-L, anche nel caso di un livello di sicurezza così basso, si dovrebbe procedere con un intervento di ripristino prima dei 50 anni di vita.



# Conclusioni

Il lavoro svolto in questa tesi è l'atto finale di una ricerca in corso da alcuni anni presso la sede del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano. Il lavoro è stato svolto in collaborazione con la Mapei S.p.A. Tramite questo lavoro è stato possibile effettuare la scelta di una miscela inibitoria organica efficiente nel contrastare la corrosione delle armature, contenute nei provini di calcestruzzo armato, causata dai cloruri. Le condizioni di esposizione riproducono ambienti marini, le condizioni che si verificano nella zona spruzzi della struttura, o ambienti in cui le strutture sono a contatto intermittente con i cloruri, come quelle esposte all'azione di sali antigelo. Si sottolinea che per il funzionamento delle miscele selezionate, le materie prime costituenti la matrice cementizia (cemento, sabbia, aggregati ed acqua) non devono essere contaminati da cloruri.

L'obiettivo del lavoro è la selezione di una o più miscele organiche che permettano un aumento significativo del tempo di innesco della corrosione delle armature e che influenzino il meno possibile le caratteristiche meccaniche del calcestruzzo fresco ed indurito. È così stata selezionata una miscela binaria organica per una sua possibile applicazione nel confezionamento del calcestruzzo su scala commerciale. Il lavoro sperimentale si è concentrato, per i provini in calcestruzzo armato sottoposti a cicli di ponding, nel monitoraggio tramite misure elettrochimiche del potenziale e della velocità di corrosione. I provini non armati sono stati utilizzati invece per ricavare i profili di penetrazione dei cloruri all'interno del calcestruzzo.

In questo lavoro di tesi, l'effetto degli inibitori organici sul tempo di innesco della corrosione è stato studiato per un calcestruzzo confezionato con rapporto  $a/c$  0,55. Precedenti lavori hanno evidenziato come le miscele inibitorie non riescano ad influenzare in maniera positiva i fenomeni corrosivi in calcestruzzi di bassa qualità, come un calcestruzzo confezionato con un rapporto  $a/c$  0,65. Questo a causa dell'elevata permeabilità del calcestruzzo, che determina una rapida penetrazione degli agenti esterni, come i cloruri e l'eventualità di dilavamento dei prodotti utilizzati.

Grazie al lavoro svolto in questa tesi si sono potuti studiare i comportamenti delle varie miscele nei confronti dei fattori che regolano la corrosione delle armature, permettendo così di arrivare alla scelta della miscela più efficiente. Si riportano di seguito i risultati di questo lavoro per le diverse miscele inibitorie utilizzate.

**Nitrito di calcio.** Decisamente il prodotto più efficace, per quanto riguarda l'aumento del tempo d'innescamento della corrosione sulle armature, ma non più utilizzabile per la tossicità riscontrata. Utilizzato in concentrazioni del 3 e 6%, i risultati migliori tra le due sono quelli ricavati per la miscela contenente nitrito di calcio al 6% (C5). L'azione delle miscele a base di nitrito è funzione del rapporto  $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ , quindi svolgono la loro funzione tanto meglio tanto più è alto il loro dosaggio. Con l'utilizzo di questa miscela, il tempo di innescamento medio della corrosione viene aumentato di circa sei volte rispetto al provino di riferimento. La concentrazione superficiale di cloruri,  $C_s$ , registra, nel caso dei provini contenenti la miscela al 6%, un aumento contenuto nel tempo rispetto a quelli confezionati con una minore concentrazione di nitrito di calcio. Per quanto riguarda la concentrazione di cloruri al copriferro, si registra un aumento con l'avanzare del tempo di esposizione in tutti i casi considerati, ma l'aumento è nettamente contenuto per i provini confezionati con maggiore concentrazione di nitrito di calcio, 6%, confronto a quelli a più bassa concentrazione di inibitore. Per quanto riguarda il coefficiente di diffusione, si registra una diminuzione con l'avanzare del tempo per entrambi i dosaggi.

Quindi l'azione inibente del nitrito è concentrata sulla diminuzione della permeabilità del calcestruzzo e l'aumento del tenore critico di cloruri, che è quasi raddoppiato rispetto a quello del calcestruzzo senza inibitore.

Infine i provini di calcestruzzo armato confezionati con la miscela di nitrito di calcio al 6% (C5), dopo 60 cicli di ponding, presentano solo il 40% di armature innescate contro il 90% per i provini confezionati con la miscela al 3%.

**Miscela organica Z-L.** Questa miscela organica presenta dei risultati molto interessanti che la proiettano in cima alla lista dei candidati sostituiti del nitrito di calcio. Il maggior contributo nella prevenzione della corrosione apportato da queste sostanze è legato alla loro azione filmante, queste creano un film protettivo nanometrico sulla superficie delle armature che ne permette la prevenzione. Il tempo di innescamento medio più lungo è stato registrato per i provini confezionati con le miscele Z-L allo 0,8% (C7), Z-L 0,8% con idrofobizzante (C9) e Z-L allo 0,4% senza idrofobizzante (C11). Tramite l'utilizzo di

queste miscele, il tempo di innesco medio della corrosione viene aumentato di circa quattro volte rispetto al provino di riferimento. Inoltre i provini in calcestruzzo armato confezionati con la miscela a base di Z-L allo 0,8% con idrofobizzante, dopo 60 cicli di ponding, presentano solo il 60% di armature innescate. La concentrazione superficiale di cloruri,  $C_s$ , come da previsione, aumenta con il passare del tempo di prova per tutti i provini analizzati. L'influenza migliore su questo fattore è stata registrata per quei provini confezionati con la miscela inibitoria a base di Z-L allo 0,8%. In questo caso il livello sia iniziale che finale risulta il più basso tra tutte le formulazioni di questa famiglia. I risultati dell'influenza sulla concentrazione di cloruri al copriferro, che presenta lo stesso andamento registrato per la concentrazione superficiale, confermano ancora una volta l'efficacia della miscela inibitoria a base di Z-L allo 0,8%, anche con l'utilizzo dell'additivo idrofobizzante (C9), e di quella a concentrazione 0,4% (C11). Per quanto riguarda l'evoluzione temporale del coefficiente di diffusione,  $D$ , anche nel caso di utilizzo di questi inibitori, si registra una diminuzione con l'avanzamento del tempo di esposizione. L'abbassamento più marcato è avvenuto per i provini confezionati con l'ausilio della miscela a base di Z-L allo 0,4% senza e con l'additivo idrofobizzante (C11 e C15). La miscela a base di Z-L allo 0,8% (C7) presenta il valor iniziale più basso.

**Miscela organica M-L.** Questa miscela binaria presenta risultati pressoché discontinui nelle varie analisi, di certo non si può dire funzionale dato che il migliore comportamento sul tempo di innesco medio delle armature si ferma al 31° ciclo, pari a meno di due anni e circa tre volte superiore a quello riscontrato per il riferimento, con l'80% di armature corrose nei migliori dei casi. Il maggior contributo nella prevenzione della corrosione apportato da queste sostanze è legato alla loro azione filmante, queste creano un film protettivo nanometrico sulla superficie delle armature che ne permette la prevenzione. Per quanto riguarda la concentrazione superficiale dei cloruri,  $C_s$ , è da sottolineare che questa miscela inibitoria comporta un abbassamento nel tempo del valore dei cloruri superficiali. La miscela che presenta i risultati più interessanti per quanto è quella con concentrazione pari allo 0,3% con aggiunta di idrofobizzante (C21). Questa presenta il più basso valore al 5° ciclo e rimane invariato anche per il 40° ciclo. L'analisi sui provini armati mostra che anche la miscela allo 0,6% con idrofobizzante (C17) presenta un buon comportamento nei confronti di questo fattore. Per i valori riguardanti i cloruri al copriferro, le miscele confezionate con l'ausilio dell'idrofobizzante, M-L 0,6% e M-L 0,8% (C17, C21), limitano l'aumento della concentrazione dei cloruri a livello delle armature. Per quanto

riguarda l'evoluzione temporale del coefficiente di diffusione,  $D$ , anche nel caso di utilizzo di questa famiglia di inibitori, si registra una diminuzione con l'avanzamento della sperimentazione. Il comportamento migliore è stato registrato per la miscela a concentrazione 0,6% con utilizzo di idrofobizzante (C17). Per questa famiglia di inibitori organici la presenza dell'additivo idrofobizzante comporta un aumento delle prestazioni rispetto ai provini armati confezionati senza l'utilizzo di questo additivo.

Per quanto riguarda l'influenza sulla vita utile di una struttura in calcestruzzo armato, soggetta a corrosione da cloruri, l'inibitore a base di nitrito di calcio, produce un aumento della vita utile pari a circa sette volte quella di una struttura confezionata senza l'utilizzo degli inibitori. La migliore influenza sulla vita utile, tra le sostanze organiche, è mostrata dalla miscela Z-L, la quale presenta una vita di servizio media di circa 50 anni, cioè cinque volte superiore a quella del calcestruzzo confezionato senza l'utilizzo di inibitori. Utilizzando come fattore discriminante una percentuale di rischio di corrosione pari al 10%, valore molto restrittivo, il tempo di innesco della corrosione delle armature, per una struttura in calcestruzzo armato esposta in ambiente contaminato da cloruri, è compreso tra:

- 5 e 10 anni, in assenza di misure di protezione aggiuntive;
- valore confrontabile a quello previsto per il cemento Portland nel caso della miscela organica M-L;
- 15 anni nel caso della miscela organica Z-L;
- 20 anni con l'utilizzo del nitrito di calcio.

Naturalmente l'utilizzo di un calcestruzzo confezionato con cemento d'altoforno, o eventualmente l'utilizzo di armature in acciaio inossidabile, garantiscono una maggiore vita di servizio rispetto a quella raggiunta grazie all'utilizzo delle misure di protezione aggiuntive qui trattate. Questo però comporterebbe uno sforzo economico di gran lunga superiore rispetto all'utilizzo degli inibitori di corrosione analizzati in questo lavoro.

## Bibliografia

- [1] P. Pedferri, L. Bertoini, *La durabilità del calcestruzzo armato*, McGraw-Hill Libri Italia srl, Milano, 2000.
- [2] P. Pedferri, *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, CittàStudi Edizioni, Milano, 1978.
- [3] Ki Yong Ann, Ha-Won Song, *Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete*, Corrosion Science, Number 49, pp. 4113-4133, 2007.
- [4] J. S. Ryou, K. Y. Ann., *Variation in the chloride threshold level for steel corrosion in concrete arising from different chloride sources*, Magazine of Concrete Research, Number 3, pp. 177-187, 2008.
- [5] Ueli Angst, Bernhard Elsener, Claus K. Larsen, Øystein Vennesland, *Critical chloride content in reinforced concrete — A review*, Cement and Concrete Research, Number 39, pp. 1122-1138, 2009.
- [6] EN 206, *Concrete. Performance, production, placing and compliance criteria*, 2000.
- [7] Consiglio Superiore dei Lavori Pubblici, *Linee guida sul calcestruzzo strutturale*, 19 Novembre 1996.
- [8] UNI ENV 1992-1, Eurocodice 2, *Progettazione delle strutture in calcestruzzo. Parte 1-1: Regole generali e regole per gli edifici*, Dicembre 1991.
- [9] ISO 8044-86, *Corrosion of metals and alloys – Terms and definitions*, 1986.
- [10] B. Elsener, *Corrosion Inhibitors for steel in concrete – an EFC State of the art report*, Maney publishing for EFC, Number 35, 2001.
- [11] T.A. Soylev, M.G. Richardson, *Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report*, Construction and Building Materials, Number 22, pp. 609-622, 2008.
- [12] N.S. Berke, M.C. Hicks, *Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor*, Cement and Concrete Composites, Number 26, pp. 191-198, 2004.

- [13] M.J. McCarthy, A. Giannakou, M.R. Jones, *Comparative performance of chloride attenuating and corrosion inhibiting systems for reinforced concrete*, Materials and Structures, Number 37, pp. 671-679, 2004.
- [14] S.A. Civjan, J.M. LaFave, J. Trybulsky, D. Lovett, J. Lima, D.W. Pfeifer, *Effectiveness of corrosion inhibiting admixtures combinations in structural concrete*, Cement and Concrete Composites, Number 27, pp. 688-703, 2005.
- [15] P. Montes, T.W. Bremner, D. Mrawira, *Effects of calcium nitrite-based corrosion inhibitor and fly ash on compressive strength of high-performance concrete*, ACI Materials Journal, Number 102, No. 1, pp. 3-8, 2005.
- [16] L. Dhouibi, Ph. Refait, E. Triki, J.M.R. Génin, *Interactions between nitrites and Fe(II)-containing phases during corrosion of iron in concrete-simulating electrolytes*, Journal of Material Science, Number 41, pp. 4928-4936, 2006.
- [17] K.J. Ann, H.S. Jung, H.S. Kim, S.S. Kim, H.Y. Moon, *Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete*, Cement and Concrete Research, Number 36, pp. 530-535, 2006.
- [18] K. Y. Ann, N. R. Buenfeld, *The effect of calcium nitrite on the chloride - induced corrosion of steel in concrete*, Magazine of Concrete Research, Number 59, No. 9, pp.689-697, 2007.
- [19] M.B. Valcarce, M. V´azquez, *Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions*, Electrochemical Acta, Number 53, pp.5007-5015, 2008.
- [20] N. Etteyeb, L. Dhouibi, M. Sanchez, C. Alonso, C. Andrade, E. Triki, *Electrochemical study of corrosion inhibition of steel reinforcement in alkaline solutions containing phosphates based components*, Journal of Material Science, Number 42, pp. 4721-4730, 2007.
- [21] N. Etteyeb, L. Dhouibi, H. Takenouti, M.C. Alonso, E. Triki, *Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by  $Na_3PO_4$* , Electrochemical Acta, Number 52, pp. 7506-7512, 2007.
- [22] G. De Schutter, L. Luo, *Effect of corrosion inhibiting admixtures on concrete properties*, Construction and Building Materials, Number 18, pp. 483-489, 2004.
- [23] G. Trabanelli, C. Monticelli, V. Grassi, A. Frignani, *Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete*, Cement and Concrete Research, Number 35, pp. 1804-1813, 2005.

- [24] M. Ormellese, F. Bolzoni, G. Fumagalli, L. Coppola, *Laboratory test result on corrosion inhibitors for reinforced concrete*, NACE International Corrosion Conference, Houston, Paper 265, 2005.
- [25] P. Montes, T.W. Bremner, D. Mrawira, *Effects of calcium nitrite-based corrosion inhibitor and fly ash on compressive strength of high-performance concrete*, ACI Materials Journal, Number 102, No. 1, pp. 3-8, 2005.
- [26] V. Saraswathy, Ha-Won Song, *Improving the durability of concrete by using inhibitors*, *Building and Environment*, Number 42, pp. 464-472, 2007.
- [27] M. Ormellese, M. Berra, F. Bolzoni, T. Pastore, *Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures*, *Cement and Concrete Research*, Number 36, pp. 536-547, 2006.
- [28] F. Bolzoni, L. Lazzari, M. Ormellese, S. Goidanich, *Prevention of corrosion in concrete. The use of admixed inhibitors*, NACE International Corrosion Conference, San Diego, Paper 344, 2006.
- [29] F. Bolzoni, S. Goidanich, M. Ormellese, M.P. Pedefferri, A. Lolli, *Effectiveness of commercial corrosion inhibitors for reinforced concrete*, 8<sup>th</sup> cnaMET International conference on Superplasticizers and Other chemical admixtures in concrete, ACI SP 239, Sorrento, pp.249-268, 2006.
- [30] L. Mechmeche, L. Dhouibi, M. Ben Ouezdou, E. Triki, F. Zucchi, T.R.A. Mohammad, *On the mode of use of amino-alcohol compounds as additives for cement based materials: inhibiting efficiency and mortar quality evaluation*, Eurocorr, Maastricht, 2006.
- [31] L. Mechmeche, L. Dhouibi, M. Ben Ouezdou, E. Triki, F. Zucchi, *Investigation of the early effectiveness of an amino-alcohol based corrosion inhibitor using simulated pore solutions and mortar specimens*, *Cement and Concrete Composites*, Number 30, pp. 167-173, 2008.
- [32] B. Bozzini, C. Mele, V. Romanello, *An in situ FT-IR evaluation of candidate organic corrosion inhibitors for carbon steel in contact with alkaline aqueous solutions*, *Materials and Corrosion*, Number 58, No. 5, pp. 362-368, 2007.
- [33] M. Ormellese, F. Bolzoni, L. Lazzari and P. Pedefferri, *Effect of corrosion inhibitors on the initiation of chloride-induced corrosion on reinforced concrete structures*, *Materials and Corrosion*, Number 59, pp.98-106, 2008.

- [34] F. Tittarelli, G. Moriconi, *The effect of silane-based hydrophobic admixture on corrosion of reinforcing steel in concrete*, Cement and Concrete Research, Number 38, pp. 1354-1357, 2008.
- [35] L. Valek, S. Martinez, D. Mikulic', I. Brnardic', *The inhibition activity of ascorbic acid towards corrosion of steel in alkaline media containing chloride ions*, Corrosion Science, Number 50, pp.2705-2709, 2008.
- [36] M.M. Mennucci, E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, *Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution*, Cement & Concrete Composites, Number 31, pp.418-424, 2009.
- [37] M.A. Ameer, *Electrochemical inhibition of steel in saline solution containing environment friendly compound*, Materials Chemistry and Physics, Number 122, pp.321-324, 2010.
- [38] T. Pastore, M. Cabrini, L. Coppola, S. Lorenzi, P. Marcassoli, A. Buoso, *Evaluation of the corrosion inhibition of salts of organic acids in alkaline solutions and chloride contaminated concrete*, Materials and Corrosion, Number 62, No.2, pp.187-195, 2011.
- [39] M. Ormellese, F. Bolzoni, L. Lazzari, A. Brenna, M. Pedeferra, *Organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in reinforced concrete*, Materials and Corrosion, Number 62, No.2, pp.170-177, 2011.
- [40] C.K. Nmai, *Multi-functional organic corrosion inhibitor*, Cement and Concrete Composites, Number 26, pp. 199-207, 2004.
- [41] M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli, A. Brenna, *A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete*, Corrosion Science, Number 51, pp.2959-2968, 2009.
- [42] L. Fedrizzi, F. Azzolini, P.L. Bonora, *The use of migrating corrosion inhibitors to repair motorways' concrete structures contaminated by chlorides*, Cement and Concrete Research, Number 35, pp. 551-561, 2005.
- [43] A.D. Portanguen, W. Prince, T. Lutz, G. Arliguie, *Detection or quantitative analysis of a corrosion inhibitor, the sodium monofluorophosphate, in concrete*, Cement and Concrete Composites, Number 27, pp. 679-687, 2005.
- [44] B. Bavarian, L. Reiner, *Current progress in corrosion inhibition of reinforcing steel in concrete using migrating corrosion inhibitors*, NACE International Corrosion Conference, San Diego, Paper 347, 2006.



- [45] O. Copuroglu, A.L.A. Fraaij, J.M.J.M Bijen, *Effect of sodium monofluorophosphate treatment on microstructure and frost salt scaling durability of slag cement paste*, Cement and Concrete Research, Number 36, pp. 1475-1482, 2006.
- [46] T. Chaussadent, V. Nobel-Pujol, F. Farcas, I. Mabilie, C. Fiaud, *Effectiveness conditions of sodium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor for concrete reinforcements*, Cement and Concrete Research, Number 36, pp. 556-561, 2006.
- [47] S. Sawada, J. Kubo, C.L. Page, M.M. Page, *Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into carbonate cementitious materials: Part I. Effects on pore solution chemistry*, Corrosion Science, Number 49, pp. 1186-1204, 2007.
- [48] T.A. Soylev, C. McNally, M. Richardson, *Effectiveness of amino alcohol-based surface-applied corrosion inhibitors in chloride-contaminated concrete*, Cement and Concrete Research, Number 37, pp. 972-977, 2007.
- [49] T.A. Soylev, C. McNally, M. Richardson, *The effect of a new generation surface-applied organic inhibitor on concrete properties*, Cement and Concrete Composites, Number 29, pp. 357-364, 2007.
- [50] A. Królikowskia, J.Kuziak, *Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for steel in concrete*, Electrochemica Acta, 2011.
- [51] UNI EN 197-1, *Cemento –Composizione, specifiche e criteri di conformità per cementi comuni*, 2001.
- [52] UNI EN 206-1, *Calcestruzzo. Specificazione, prestazione, produzione e conformità*, 2001.
- [53] B. Pradhan, B. Bhattacharjee, *Corrosion zones of rebar in chloride contaminated concrete through potentiostatic study in concrete powder solution extracts*, Corrosion Science, Number 49, pp. 3935-3952, 2007.
- [54] B. Pradhan, B. Bhattacharjee, *Performance evaluation of rebar in chloride contaminated concrete by corrosion rate*, Construction and Building Materials, Number 23, pp. 2346-2356, 2009.
- [55] P. Ghods, O.B. Isgor, G.A. McRae, G.P. Gu, *Electrochemical investigation of chloride-induced depassivation of black steel rebar under simulated service conditions*, Corrosion Science, Number 52, pp. 1649-1659, 2010.

- 
- [56] ASTM C876, *Standard test method for half-cell potential of reinforcing steel in concrete*, American Society for Testing and Materials, 1991.
- [57] J.A. Gonzales, A. Molina, M.L. Escudero, C. Andarde, *Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates – I. Polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete*, Corrosion Science, Number 25, No. 10, pp. 917-930, 1985.
- [58] M.stern, A.L. Geary, *Journal of electrochemical society*, 104, pp. 56-63,1957.
- [59] C.Andarde, M.C. Alonso, J.A. Gonzales, *An initial effort to use the corrosion rate measurement for estimating rebar durability*, Symposium on corrosion rate of reinforcement in concrete, ASTM, Baltimore, USA, 1998.
- [60] UNI 9944, *Corrosione e protezione dell'armatura del calcestruzzo. Determinazione della profondità di carbonatazione e del profilo di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo*, 1992.
- [61] John R. Taylor, *Introduzione all'analisi degli errori, lo studio delle incertezze nelle misure fisiche*, seconda edizione, Zanichelli, Milano, 2000.
- [62] Trevor J. Kirkpatrick, Richard E. Weyers, Christine M. Anderson-Cook, Michael M. Sprinkel, *Probabilistic model for the chloride-induced corrosion service life of bridge decks*, Cement and Concrete Research, Number 32, pp. 1943-1960, 2002.