

L'INFLUENZA DELLA CARBONATAZIONE SULLA CORROSIONE DEI FERRI NEL
CALCESTRUZZO ARMATO

M. Colleparidi, R. Fratesi, G. Moriconi, C. Branca, S. Simoncini

Dipartimento di Scienze dei Materiali e della Terra
Facoltà di Ingegneria
Università degli Studi di Ancona

SOMMARIO

Le variazioni di potenziale elettrochimico delle barre di armatura non sembrano avere una unica correlazione con il processo di carbonatazione. Dai dati del presente lavoro emerge, inoltre, che la carbonatazione del calcestruzzo è condizione necessaria ma non sufficiente per la corrosione dei ferri di armatura, in quanto è determinante anche la presenza di un velo liquido di acqua a contatto con le armature.

SUMMARY

The changes in electrochemical potential of reinforcing bars do not appear to be in an unique relation with the carbonation process. Furthermore, the data of the present paper indicate that carbonation is a necessary process but not a sufficient one for the steel corrosion, since the humidity into the concrete is also a determining factor in the corrosion process.

1. INTRODUZIONE

E' stata a lungo opinione comune che il calcestruzzo armato costituisca un materiale di durabilità praticamente illimitata. Tale opinione è anche confortata dalla particolare azione protettiva delle armature che si viene a creare in seguito alla formazione di un film di ossido di ferro, aderente alle armature e passivante delle stesse, nelle condizioni di elevata alcalinità prodotte dall'idratazione del cemento.

Purtroppo, in mancanza di una corretta esecuzione delle strutture in calcestruzzo armato, si sono evidenziati limiti di durabilità delle strutture stesse, spesso attribuibili a processi di corrosione delle armature in seguito ad aggressioni ambientali. Nel caso specifico della corrosione delle armature i fenomeni aggressivi sono imputabili alla penetrazione o dei cloruri (capaci di distruggere il film di ossido protettivo) o dell'anidride carbonica, capace di neutralizzare l'alcalinità della soluzione acquosa presente nei pori del calcestruzzo, e di rimuovere quindi le favorevoli condizioni di passivazione delle armature.

E' divenuta, allora, opinione comune che il processo di carbonatazione del calcestruzzo, peraltro inevitabile, fosse una delle cause principali, se non l'unica responsabile in alcuni casi, dei fenomeni di degrado delle strutture in calcestruzzo armato, anche quando questi appaiono molto rapidamente dall'inizio della vita operativa delle strutture. Scopo del presente lavoro è quello di valutare la responsabilità oggettiva del processo di carbonatazione nei fenomeni di corrosione delle armature del calcestruzzo armato e di verificare se, diversamente, esso non costituisca un alibi alle carenze di qualità e stagionatura del calcestruzzo ed alla

deficienza di adeguato spessore di copriferro.

2. PARTE SPERIMENTALE

Il processo di carbonatazione naturale del calcestruzzo ha una evoluzione nel tempo misurabile in anni. Per poter acquisire risultati sperimentali in tempi ragionevolmente brevi, il processo di corrosione è stato seguito in condizioni di carbonatazione accelerata - cioè in ambienti artificiali ricchi in anidride carbonica - oltre che in condizioni di atmosfera naturale.

Inoltre si è fatto uso di calcestruzzi al posto di malte, precedentemente utilizzate in altri lavori (I), per ottenere risultati aderenti alla situazione reale.

Infine, per evitare che il processo di corrosione delle armature potesse essere innescato da cause diverse dalla carbonatazione come i cloruri, in tutte le fasi della sperimentazione si è prestata particolare attenzione rivolta ad evitare che cloruri arrivassero a contatto delle armature. Sono stati preparati calcestruzzi a diverso rapporto acqua/cemento (a/c = 0,35 - 0,50 - 0,65 - 0,80). Come legante è stato usato un cemento portland 425 da solo o in presenza di una pozzolana artificiale come la cenere volante. Quest'ultima è stata impiegata sia in parziale sostituzione (20%) del cemento portland, sia in aggiunta (circa 60 Kg per m³ di calcestruzzo) senza riduzione di cemento portland: nel caso della sostituzione parziale si è di fatto impiegato un cemento pozzolanico.

Con ogni calcestruzzo sono stati confezionati provini cubici di 10 cm di lato, non armati, per la determinazione della profondità di penetrazione dell'anidride carbonica. Inoltre sono stati confezionati provini prismatici delle dimensioni di cm 40x15x10, armati con 16 barre di comune acciaio da carpenteria FeB44k ad aderenza migliorata del diametro di 8 mm, poste simmetricamente con copriferri variabili da 2 a 5 cm con passo di 1 cm, per la determinazione del potenziale elettrochimico di corrosione e della resistenza di polarizzazione delle barre. Per quest'ultima determinazione, durante il getto all'interno dei provini armati sono state inserite, come controelettrodi, sei barrette di grafite (equidistanti rispetto alle barre



Fig.1 - Provino prismatico impiegato per le prove elettrochimiche.

di armatura) sulle quali erano state avvitate delle barrette di ottone per realizzare il contatto elettrico con la strumentazione di prova. In Fig.1 è mostrata la foto di uno di questi provini prismatici con le barre di armatura ed i controelettrodi.

Tutti i provini sono stati stagionati per sette giorni in ambiente saturo di vapore. Dopo aver impermeabilizzato con resina epossidica le facce dei provini perpendicolari alle armature, e la superficie delle barrette di ottone e delle armature emergenti, i provini sono stati esposti sia all'atmosfera naturale ($\%CO_2 = 0,03$), sia in ambiente a pressione atmosferica arricchito artificialmente in CO_2 (30% in volume). L'umidità relativa dell'ambiente arricchito in CO_2 è stata mantenuta costantemente ad un valore del 75%, per accelerare il processo di carbonatazione (II).

Dopo tempi diversi di esposizione all'anidride carbonica sono stati misurati i seguenti parametri:

- (a) la profondità di penetrazione dell'anidride carbonica, mediante saggio alla fenolftaleina, spruzzando sulla sezione mediana dei provini cubici una soluzione idroalcolica al 2% di fenolftaleina;
- (b) il potenziale elettrochimico di corrosione delle barre di armatura dei provini rispetto ad un elettrodo di riferimento a solfato mercurioso (SSE), mediante elettrometro differenziale ad alta impedenza di ingresso, secondo il metodo raccomandato dall'ASTM (III);
- (c) la resistenza di polarizzazione (IV,V,VI) delle barre stesse, con metodo galvanodinamico, polarizzando l'elettrodo di lavoro (barra di arma-

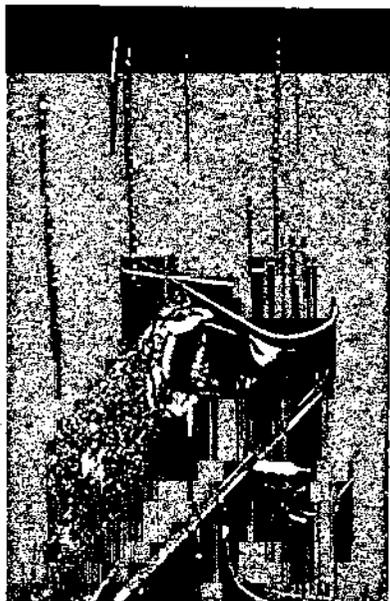


Fig.2 - Posizionamento dell'elettrodo di riferimento per la misura della resistenza di polarizzazione.

tura) mediante il controelettrodo di grafite e posizionando l'elettrodo di riferimento a solfato mercurioso sulla superficie esterna del provino in corrispondenza della barra di armatura in esame (Fig.2); inoltre, al fine di abbattere le cadute ohmiche, è stato interposto un tampone inumidito con soluzione di nitrato di sodio in acqua tra l'elettrodo di riferimento e la superficie esterna del provino; infine, è stata compensata la caduta ohmica dovuta allo spessore di calcestruzzo interposto tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro (VII).

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Profondità di carbonatazione

I risultati della profondità di carbonatazione in funzione del tempo di esposizione all'anidride carbonica, mostrati in Fig.3 per i calcestruzzi di

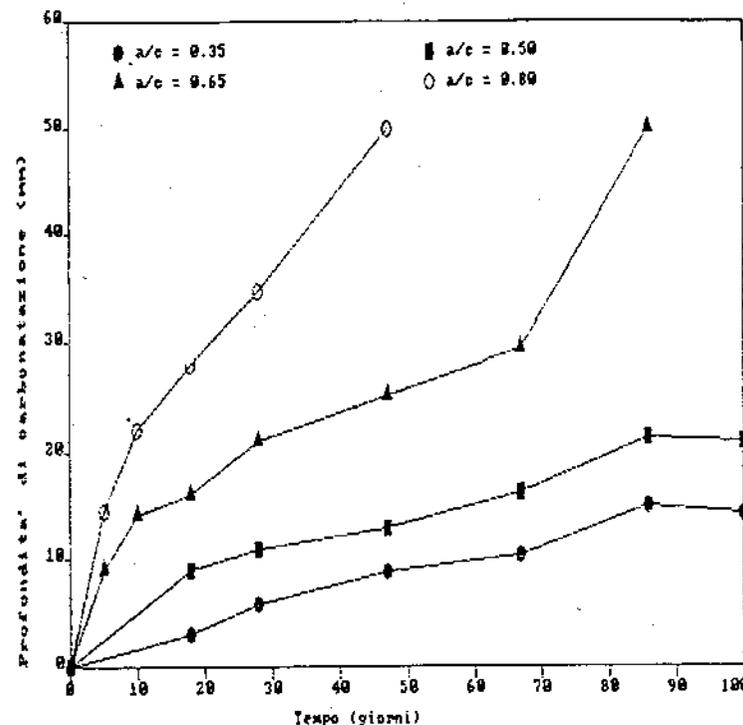


Fig.3 - Influenza del tempo di esposizione e del rapporto acqua/cemento sulla profondità di carbonatazione in calcestruzzi di cemento portland in atmosfera al 30% in volume di CO_2 e U.R.=75%.

cemento portland, sono in accordo con quanto già riportato in letteratura (VIII, IX), evidenziando un aumento di permeabilità all'anidride carbonica all'aumentare del rapporto acqua/cemento, e quindi della porosità del calcestruzzo.

Impiegando cemento pozzolanico (Fig.4) con gli stessi rapporti acqua/legante si hanno andamenti del tutto simili a quelli mostrati in Fig.3, ma profondità di penetrazione maggiori a parità di tempo di esposizione, come conseguenza di una maggior porosità iniziale - derivante dal maggiore rapporto acqua/cemento effettivo (X) - e di una minor quantità di calce di idrolisi disponibile (VI).

Al contrario l'aggiunta di cenere volante in sostituzione dell'inerte fine, anziché del cemento, diminuisce sistematicamente la profondità di penetrazione dell'anidride carbonica (Fig.5).

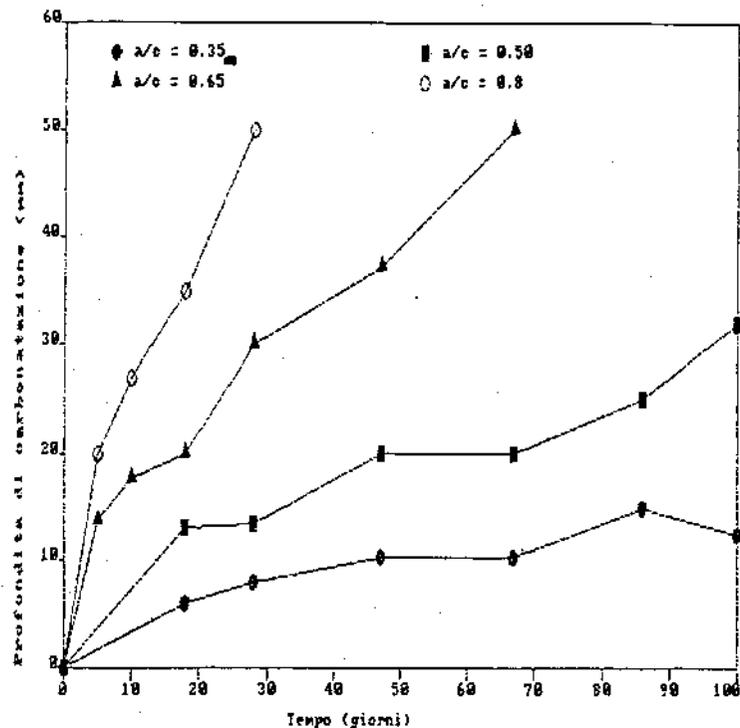


Fig.4 - Influenza del tempo di esposizione e del rapporto acqua/cemento sulla profondità di carbonatazione in calcestruzzi di cemento pozzolanico in atmosfera al 30% in volume di CO₂ e U.R.=75%.

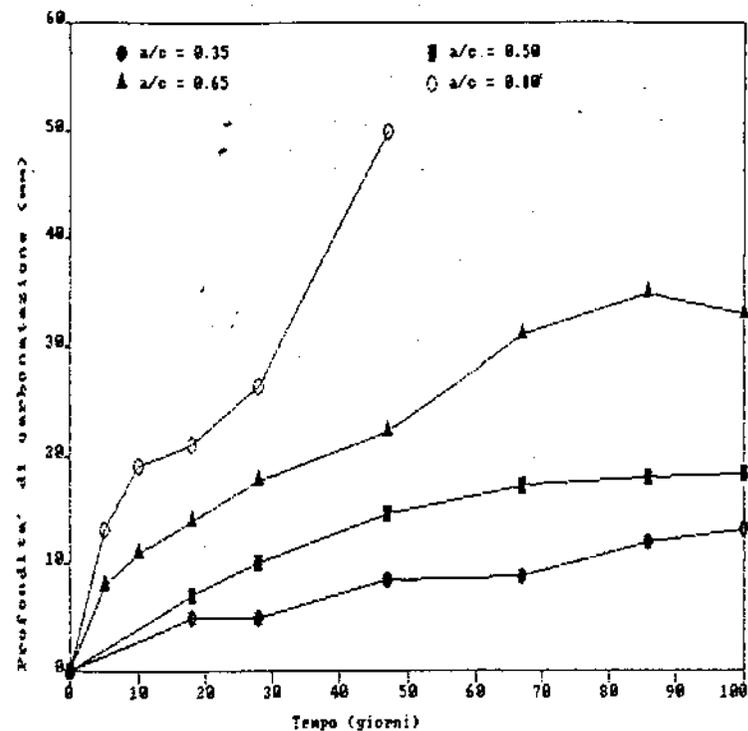


Fig.5 - Influenza del tempo di esposizione e del rapporto acqua/cemento sulla profondità di carbonatazione in calcestruzzi di cemento portland con aggiunta di cenere volante in atmosfera al 30% in volume di CO₂ e U.R.=75%.

3.2 Potenziale elettrochimico

Sono stati misurati i potenziali elettrochimici delle armature immerse in provini di calcestruzzo conservati in atmosfera naturale o in ambiente arricchito artificialmente in anidride carbonica.

3.2.1 Potenziale elettrochimico in ambiente naturale

Il potenziale elettrochimico delle armature dei campioni esposti alla carbonatazione naturale (peraltro non raggiunte in alcun caso dal fronte di carbonatazione) si mantiene sempre all'interno di una fascia di valori compresi tra -370 mV e -580 mV SSE, significativi dello stato di

passivazione delle armature stesse, e non sembra molto influenzato dal rapporto acqua/cemento del calcestruzzo, almeno nel periodo di osservazioni effettuate.

Ricordando che possono essere considerati indicativi di uno stato di corrosione in atto valori di potenziale compresi all'incirca tra -600 mV e -1250 mV SSE - come si può dedurre dal diagramma di Pourbaix (XI, XII, XIII, XIV) in corrispondenza di un valore del pH di 8,3, misurato sull'estratto acquoso del calcestruzzo - questo risultato conferma che i calcestruzzi non carbonatati costituiscono un ambiente passivante per le armature; le variazioni di potenziale elettrochimico registrate sono essenzialmente dipendenti dalle variazioni termocrometriche delle condizioni atmosferiche.

3.2.2. Potenziale elettrochimico in ambiente arricchito in anidride carbonica

Il potenziale elettrochimico dei ferri di armatura dei provini soggetti a carbonatazione accelerata mostra, invece, notevoli variazioni nel tempo, come indicato dalla Fig.6, relativa al potenziale elettrochimico delle armature con un copriferro di 2 cm. Tuttavia tali variazioni non sono imputabili al processo di carbonatazione, in quanto l'andamento del potenziale nel tempo non è modificato dal raggiungimento dei ferri da parte del fronte di carbonatazione (punti C sulle curve di Fig.6).

L'andamento del potenziale elettrochimico, nei calcestruzzi carbonatati, dipende dal rapporto acqua/cemento e mostra come per i valori più bassi ($a/c=0,35$ e $a/c=0,50$) il potenziale delle armature tenda gradualmente verso valori meno negativi, e quindi rappresentativi della stabilità del film protettivo di ossido. Anche dopo che le armature sono state raggiunte dal fronte di carbonatazione ($a/c=0,5$), i potenziali non mutano la loro tendenza, e questo è giustificabile probabilmente con la mancanza di acqua disponibile per la formazione di un velo liquido sulle armature, a causa del basso rapporto acqua/cemento.

Le barre annegate nei calcestruzzi con rapporti acqua/cemento più alti ($a/c=0,65$ e $a/c=0,80$) mostrano, invece, una iniziale tendenza verso potenziali più negativi per poi invertire tale tendenza. Questo avviene ancora una volta indipendentemente dal fatto che le armature siano state raggiunte dal fronte di carbonatazione. L'andamento iniziale verso potenziali più negativi è probabilmente dovuto alla crescente instabilità del film protettivo di ossido per la contemporanea disponibilità di acqua ed ossigeno in calcestruzzi maggiormente porosi. La successiva inversione di tendenza può essere, invece, spiegata dalla progressiva scomparsa del velo liquido di acqua sulla superficie delle armature, provocata dall'essiccamento di questi calcestruzzi porosi nell'ambiente insaturo di umidità (U.R.=75%). Infatti, variando l'umidità relativa ambientale dal 75% al 90% (curve tratteggiate nella Fig.6) si riscontra di nuovo un netto abbassamento del valore del potenziale, dovuto verosimilmente alla formazione di un nuovo velo liquido sulla superficie delle armature: tale effetto aumenta all'aumentare del rapporto acqua/cemento, proprio per la maggior capacità di assorbimento d'acqua da parte di calcestruzzi più porosi.

Dal dati sopra esposti, sembrerebbe quindi che il fattore determinante per il progredire della corrosione dei ferri non sia tanto il processo di carbonatazione del calcestruzzo - che, pure, è essenziale per la dissoluzione del film di ossido protettivo - quanto, invece, la possibilità

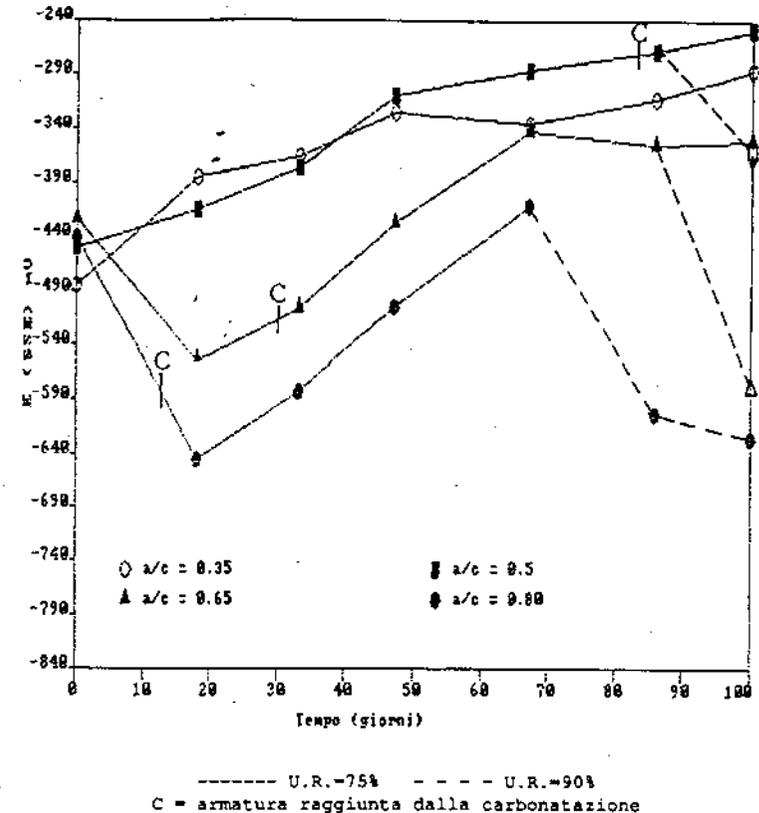


Fig.6 - Influenza del tempo di esposizione, del rapporto acqua/cemento e dell'umidità relativa sul potenziale elettrochimico delle barre di armatura poste a 2 cm di copriferro in provini di calcestruzzo di cemento portland in atmosfera al 30% di anidride carbonica.

di formazione di un velo liquido di acqua sulle armature, oltre ovviamente alla disponibilità di ossigeno.

Tali conclusioni sono state confermate dall'esame dei risultati riguardanti le armature protette da copriferri maggiori di 2 cm, qui non riportati per brevità.

3.3 Resistenza di polarizzazione

I valori della resistenza di polarizzazione per le armature con copriferro di 2 cm, mostrati in fig.7, crescono nel tempo in ambiente arricchito in anidride carbonica con U.R. del 75%, mentre l'aumento

dell'umidità relativa dal 75% al 90% (curve tratteggiate in Fig.7) provoca una brusca caduta della resistenza di polarizzazione. Il fronte di carbonatazione (punti C sulle curve di Fig.7) non sembra avere un'influenza diretta su tale andamento. Al contrario i valori della resistenza di polarizzazione per copriferri maggiori (Fig.8) si mantengono costantemente bassi nel tempo. Quest'ultimo comportamento è attualmente di difficile interpretazione, dal momento che i bassi valori di resistenza di polarizzazione, che dovrebbero indicare corrosione in atto, non sono giustificati dai corrispondenti valori di potenziale elettrochimico, che indicano, invece, condizioni di passività.

Gli andamenti della resistenza di polarizzazione riportati in Fig.7 appaiono congruenti con il modello proposto per l'interpretazione dell'an-

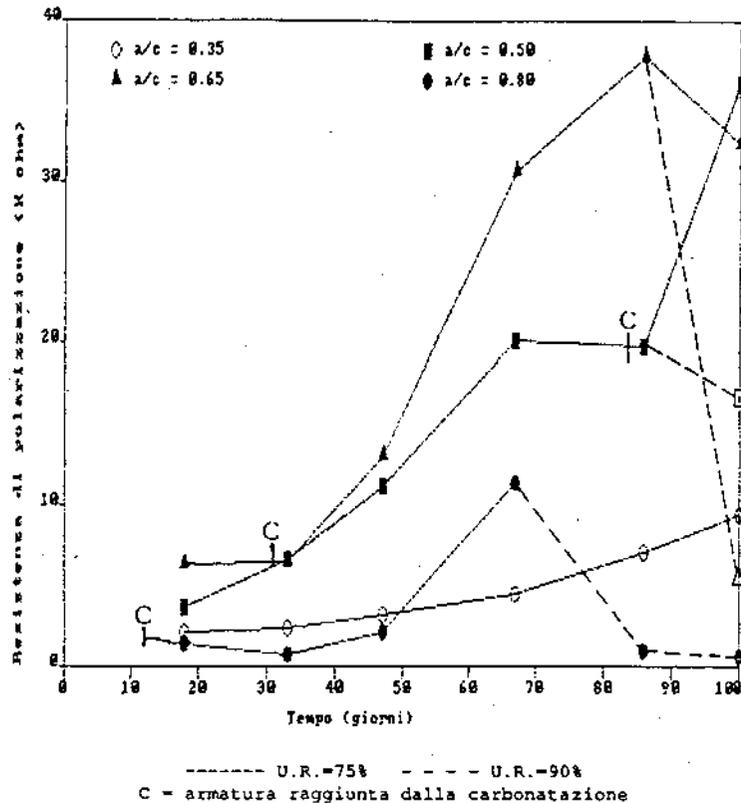
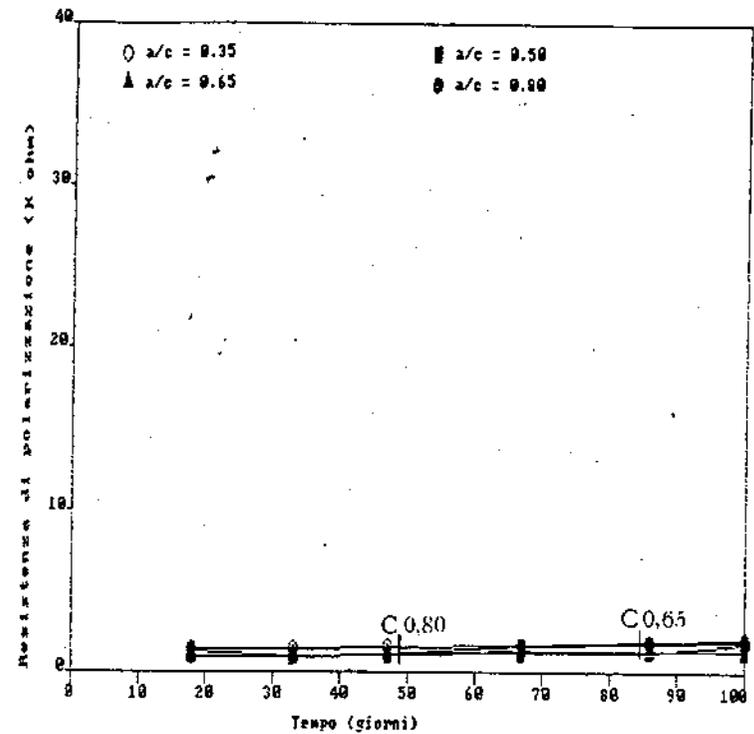


Fig.7 - Influenza del tempo di esposizione, del rapporto acqua/cemento e dell'umidità relativa sulla resistenza di polarizzazione delle barre di armatura poste a 2 cm di copriferro in calcestruzzi di cemento portland in atmosfera al 30% di anidride carbonica.



C 0,80 = armatura raggiunta dalla carbonatazione nel calcestruzzo con a/c=0,80
 C 0,65 = armatura raggiunta dalla carbonatazione nel calcestruzzo con a/c=0,65

Fig.8 - Influenza del tempo di esposizione e del rapporto acqua/cemento sulla resistenza di polarizzazione delle barre di armatura poste a 5 cm di copriferro in calcestruzzi di cemento portland in atmosfera al 30% di anidride carbonica e U.R.=75%.

damento del potenziale elettrochimico, basato sulla possibilità di formazione di un velo liquido sulla superficie delle armature.

Infatti, la resistenza di polarizzazione cresce nel tempo soprattutto per le armature annegate nei calcestruzzi con maggior rapporto acqua/cemento, e quindi più porosi e più facilmente essiccabili. L'anomalia mostrata dai valori della resistenza di polarizzazione relativi al calcestruzzo con rapporto acqua/cemento di 0,8 (il cui andamento è comunque coerente con gli altri) è oggetto di ulteriore approfondimento, anche se si ritiene che sia probabilmente imputabile alla complessa influenza

simultanea dei diversi parametri che condizionano l'equilibrio con l'umidità relativa ambientale per la formazione del velo liquido di acqua sulle armature. La variazione nei valori di potenziale elettrochimico e di resistenza di polarizzazione delle armature poste a 2 cm di copriferro nei calcestruzzi con rapporto acqua/cemento di 0,65 esposti a diversa umidità relativa (75% e 90%) fa supporre un diverso stato superficiale delle armature, ed ha quindi suggerito di constatare direttamente tale presunta differenza di condizioni superficiali scalzando lo strato di copriferro. Le armature del provino esposto ad umidità relativa del 90% hanno evidenziato segni di corrosione, mentre le armature del provino esposto ad umidità relativa del 75% hanno mostrato la superficie ricoperta di ossido protettivo. Si può così dedurre che bassi valori del potenziale elettrochimico accompagnati da bassi valori della resistenza di polarizzazione indichino un effettivo stato di corrosione.

L'osservazione visiva della corrispondente armatura annegata nel calcestruzzo con rapporto acqua/cemento di 0,35 e posta a 2 cm di copriferro, per la quale risultano bassi valori della resistenza di polarizzazione ed alti valori di potenziale, non ha evidenziato peraltro alcun segno di corrosione.

Si può, quindi, concludere che bassi valori della resistenza di polarizzazione indichino un'effettiva attività corrosiva solo se accompagnati da bassi valori del potenziale elettrochimico.

L'aggiunta di cenere volante - per brevità qui non esaminata - anche se modifica la cinetica di carbonatazione, non cambia in alcun modo i risultati descritti per i calcestruzzi con solo cemento portland.

4. CONCLUSIONI

I risultati del presente lavoro dimostrano che:

- 1 - La profondità di carbonatazione nel calcestruzzo dipende fortemente dal rapporto acqua/cemento e cresce all'aumentare di questo.
- 2 - L'aggiunta di cenere volante senza riduzione del cemento riduce la profondità di penetrazione dell'anidride carbonica, mentre l'aggiunta di cenere volante in sostituzione di parte del cemento (cemento pozzolanico) porta ad un aumento della profondità di carbonatazione.
- 3 - Dall'osservazione diretta delle armature si è dimostrata la validità delle misure di potenziale elettrochimico, accoppiate alle misure di resistenza di polarizzazione, nel rilevare stati di corrosione in atto: infatti, valori più negativi del potenziale e bassi valori della resistenza di polarizzazione sono indice di corrosione.
- 4 - Le singole misure di potenziale elettrochimico o di resistenza di polarizzazione, prese separatamente, non possono essere considerate attendibili, quando sono effettuate su sistemi complessi come il calcestruzzo armato.
- 5 - Il processo di carbonatazione, in totale assenza di cloruri, appare condizione necessaria ma non sufficiente per innescare il processo di corrosione delle armature nel calcestruzzo armato, che sembra invece fortemente condizionato dall'umidità relativa ambientale, oltre che, ovviamente, dalla disponibilità di ossigeno.
- 6 - La presenza di cenere volante, in aggiunta o in sostituzione del cemento, non modifica il comportamento alla corrosione delle armature rispetto a quelle nei calcestruzzi con cemento portland.

5. BIBLIOGRAFIA

- I - C.ANDRADE, V.CASTELO, C.ALONSO, J.A.GONZALES: The determination of the corrosion rate of steel embedded in concrete by the polarization resistance and AC impedance methods, in "Corrosion effect of stray currents and the techniques for evaluating corrosion of rebar in concrete", ASTM STP 906, 43, 1986.
- II - P.PEDDEFERRI: Corrosione e protezione di strutture metalliche e in cemento armato negli ambienti naturali, Ed.Clup, Milano, 432, 1987.
- III - ASTM C876-80: Standard test method for half cell potentials of reinforcing steel in concrete, 1980.
- IV - M.STERN, A.L.GEARY: Electrochemical polarization, J. Electrochem. Soc., 104(1), 56, 1957.
- V - J.A.GONZALES, A.MOLINA, M.L.ESCUADERO, C.ANDRADE: Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates - I. Polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete, Corr. Sci., 25(10), 917, 1985.
- VI - J.A.GONZALES, C.ALONSO, C.ANDRADE: Corrosion rate of reinforcements during accelerated carbonation of mortars made with different types of cement, in "Corrosion of reinforcement in concrete construction", A.P.Crane Ed., Ellis Horwood, Chichester, 159, 1983.
- VII - G.LAUER, R.A.OSTERYOUNG: Effect of uncompensated resistance on electrode kinetic and adsorption studies by chronocoulometry, Anal.Chem., 38, 1106, 1966.
- VIII - A.RIO: Influenza della carbonatazione e della penetrazione dei cloruri sulla durabilità dei conglomerati cementizi armati, Convegno A.I.T.E.C., La durabilità delle opere in calcestruzzo, Padova, 8-9 ottobre 1987, 267, 1987.
- IX - K.W.J.TREADAWAY, G.MACMILLAN, P.HAWKINS, C.FONTENAY: The influence of concrete quality on carbonation in Middle Eastern conditions - A preliminary study, in "Corrosion of reinforcement in concrete construction", A.P. Crane Ed., Ellis Horwood, Chichester, 101, 1983.
- X - D.W.S.HO, R.K.LEWIS: Carbonation of concrete and its prediction, Cem. Concr. Res., 17, 489, 1987.
- XI - M.POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- XII - M.POURBAIX: Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice, Corr.Sci., 14, 25, 1974.
- XIII - C.M.HANSSON: Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete, Cem. Concr. Res., 14, 574, 1984.
- XIV - ACI Committee 222: Corrosion of metals in concrete, ACI J., 82, 3, 1985.