La Metallurgia Italiana
International Journal of the Italian Association for Metallurgy

Risultati preliminari di caratterizzazione dei prodotti di corrosione in calcestruzzo armato soggetto a corrosione da cloruri per oltre 20 anni

N. Russo, F. Lollini, E. Rossi, T. G. Nijland, R. Polder

Per le strutture in calcestruzzo armato soggette alla corrosione indotta da cloruri, la valutazione della vita utile in sede di progetto è spesso limitata alla fase di innesco della corrosione, mentre nella pratica molte strutture si trovano nella fase di propagazione della corrosione. In questi casi, per una valutazione più accurata della vita di servizio residua, è necessario comprendere meglio i processi che portano al distacco del copriferro, solitamente associato alla fine della vita di servizio, attraverso lo studio dello sviluppo della corrosione a livello microscopico nel tempo. Questa nota riporta alcuni risultati preliminari ottenuti all'interno di una campagna di caratterizzazione della corrosione in provini di calcestruzzo armato gettati nel 1998, sottoposti alla penetrazione accelerata dei cloruri, e soggetti a propagazione naturale della corrosione per oltre 20 anni. Prodotti di corrosione e interfaccia calcestruzzo-acciaio sono stati caratterizzati attraverso la combinazione di microscopia elettronica a scansione, spettroscopia Raman e tomografia computerizzata.

PAROLE CHIAVE: CALCESTRUZZO ARMATO, CLORURI, PRODOTTI DI CORROSIONE

INTRODUZIONE

La corrosione indotta da cloruri è, globalmente, una delle principali cause di degrado delle strutture in calcestruzzo armato [1]. È dovuta alla penetrazione degli ioni cloruro, provenienti da sali disgelanti o ambienti marini, attraverso lo spessore di copriferro, fino al raggiungimento di una concentrazione critica alla profondità delle armature, che causa l'innesco della corrosione. Questo tipo di corrosione è molto aggressiva e può avere notevoli effetti negativi sul comportamento meccanico dell'intera struttura, e per questo motivo il progetto della vita di servizio in ambienti contaminati da cloruri è tipicamente limitato all'innesco della corrosione. Nella realtà, però, molte strutture si trovano nella fase successiva, quella di propagazione della corrosione. Durante questa fase avviene un progressivo accumulo di ossidi e idrossidi di ferro all'interfaccia acciaio-calcestruzzo, un fenomeno espansivo che causa l'instaurarsi di tensioni all'interno del calcestruzzo che nel tempo portano alla fessurazione e al distacco del copriferro, eventi che in genere vengono associati alla fine della vita di servizio di una struttura. Per una valutazione più ac-

N. Russo, F. Lollini
Politecnico di Milano

E. Rossi
Delft University of Technology, Paesi Bassi

T. G. Nijland
TNO, Delft, Paesi Bassi

R. Polder
RPCP, Gouda, Paesi Bassi

curata della vita di servizio residua, dunque, è necessario capire a livello microscopico come si genera e si evolve nel tempo la corrosione, e quali tipi di ossidi e idrossidi si formano. Molti studi sono stati svolti negli ultimi anni sull'argomento [2], tipicamente però prendendo in considerazione provini di calcestruzzo armato soggetti a corrosione accelerata in laboratorio, condizione che potrebbe non essere rappresentativa di ciò che avviene in campo [3-4].
In questa nota si riportano i risultati di caratterizzazione della corrosione e dell'interfaccia acciaio-calcestruzzo ottenuti all'interno di una campagna di ricerca sulla caratterizzazione della corrosione in provini di calcestruzzo armato gettati nel 1998 e soggetti a propagazione naturale della corrosione per oltre 20 anni. La caratterizzazione è stata eseguita tramite una combinazione di diverse tecniche, tra cui microscopia elettronica a scansione (SEM), spettroscopia Raman e tomografia computerizzata a raggi X.

MATERIALI E METODI

Il campione analizzato apparteneva ad una serie di provini gettati nel 1998 presso il TNO di Delft, Paesi Passi, e consisteva in un provino di dimensioni 100×100×300 mm con all'interno sei armature non nervate di acciaio al carbonio, Ø 8 mm, di cui tre con copriferro di 10 mm e le rimanenti di 30 mm, e aventi una estremità affiorante dal provino. Il calcestruzzo era stato ottenuto utilizzando 316 kg/m^3 di cemento con loppa d'altoforno (CEM III/B 42.5 N, sostituzione di circa il 70% con loppa) e rapporto acqua/cemento di 0.45. Per i primi sei mesi successivi alla stagionatura, la penetrazione dei cloruri era stata accelerata attraverso dei cicli di asciutto-bagnato con una soluzione contenente il 3.5% di NaCl. Successivamente il campione è rimasto esposto in condizioni di esterno non riparato a Delft (Paesi Bassi), fino al momento dell'analisi, quando il campione aveva un'età di circa 22 anni. Al momento dell'analisi la profondità di carbonatazione è risultata essere circa 10 mm (tramite fenolftaleina) mentre il contenuto di cloruri alla profondità di 15 mm è stato stimato attorno allo 0.9% rispetto alla massa di cemento (tramite prelievo polveri e titolazione). Sono state analizzate due barre tra quelle con copriferro 10 mm, una in corrispondenza di una fessura da corrosione, e una in calcestruzzo sano.
Le barre sono state inizialmente estratte tramite carotatura (Ø 20 mm), e scansionate tramite tomografia computerizzata a raggi X per visualizzare la distribuzione dei pit (lunghezza zona analizzata all'interno del calcestruzzo circa 44 mm, risoluzione spaziale circa 20 μm). Successivamente, le due carote sono state tagliate in diversi punti in direzione ortogonale all'armatura. I campioni così ottenuti sono stati lucidati ed osservati al microscopio elettronico a scansione (modello FEI Nova NanoSEM 650, utilizzato a 3.5-10 kV) per la caratterizzazione morfologica della corrosione e dell'interfaccia acciaio-calcestruzzo. Successivamente, al fine di mappare gli ossidi e idrossidi di ferro tra i prodotti di corrosione, negli stessi punti è stata eseguita un'analisi tramite spettroscopia Raman (modello inVia – Renishaw, laser con lunghezza d'onda di 532 nm).

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Figura 1 sono mostrate le carote analizzate e le rispettive ricostruzioni ottenute tramite tomografia computerizzata (quattro immagini per ogni armatura per visualizzare tutti e quattro i lati), mentre in Figura 2 sono invece riportate, come esempio, alcune immagini ottenute tramite SEM sulle sezioni trasversali.

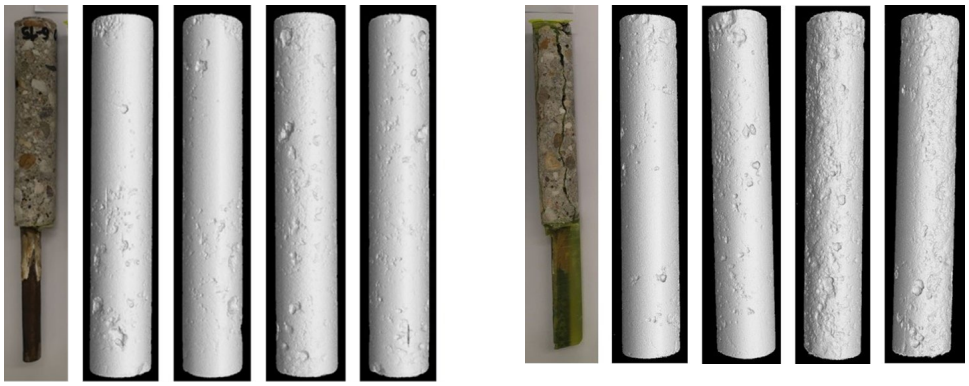

Fig.1 - Barra in calcestruzzo sano (a) e in calcestruzzo fessurato (b) ottenute tramite tomografia computerizzata / Rebar in sound (a) and cracked (b) concrete obtained with CT-scan

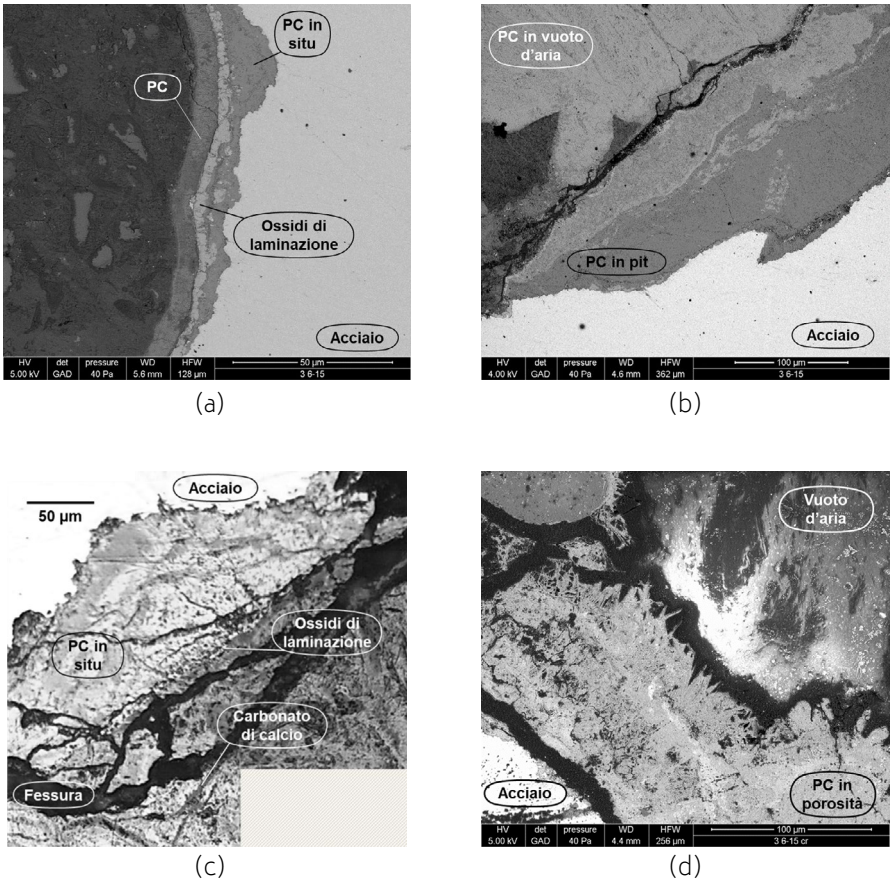

Fig.2 - Immagini SEM dei prodotti di corrosione (PC) e dell'interfaccia acciaio-calcestruzzo, riferiti all'armatura in calcestruzzo sano (a, b) e in calcestruzzo fessurato (c,d) / SEM images of the corrosion products (PC) and the steel-concrete interface, referred to the rebar in sound concrete (a, b) and in cracked concrete (c,d).

Dalla Figura 1 si può notare che la corrosione ha propagato nella forma di attacchi corrosivi localizzati, pit, distribuiti su tutta la superficie dell'acciaio. In un lato della barra in calcestruzzo fessurato (Figura 1b), corrispondente al lato interessato da fessurazione nel calcestruzzo, si è osservata una densità più elevata di pit di piccole dimensioni, suggerendo un attacco più intenso. Nel campione non fessurato, in una delle posizioni osservate tramite SEM, i prodotti di corrosione si sono sviluppati tra la superficie esterna dell'acciaio e uno strato di ossidi più pesanti (Figura 2a), con pit molto contenuti di profondità circa pari a 20 µm. L'analisi svolta tramite spettroscopia Raman ha rivelato che lo strato di prodotti di corrosione era composto da goethite e maghemite/feroxyhyte/ferridrite, mentre tra gli ossidi più pesanti sono state individuate magnetite e wüstite, indicando che probabilmente questo fosse l'originale strato di ossidi di laminazione. Osservando la morfologia dell'attacco corrosivo in questo sito, si può ipotizzare, come già riscontrato in letteratura da altri autori, che la corrosione si sia innescata nei punti in cui lo strato di ossidi di laminazione era originariamente danneggiato, dando origine alla corrosione interstiziale. È però visibile anche uno strato uniforme di prodotti di corrosione sviluppatosi all'esterno degli ossidi di laminazione, probabilmente dovuto originariamente ad un difetto di cattiva adesione tra acciaio e calcestruzzo. In questo punto l'analisi tramite spettroscopia Raman ha restituito degli spettri di difficile interpretazione, in cui non è stato possibile distinguere con esattezza se si trattasse di maghemite, feroxyhyte o ferridrite. Nello stesso campione, ma in un altro sito (Figura 2b), si è notato un pit di profondità di circa 200 µm, e largo 900 µm, con prodotti di corrosione all'interno del pit di composizione disomogenea, con dei "marbelings" di una fase più densa (più brillante nell'immagine SEM) in una matrice meno densa: dall'analisi di spettroscopia Raman, è stata rilevata maghemite in una matrice di goethite. In questo caso, non è chiaro se questi "marblings" di maghemite fossero originariamente scaglie di laminazione o derivino da una successiva ossidazione

della goethite: nel primo caso, il processo implicherebbe un'espansione di volume, con conseguente aumento delle tensioni interne al calcestruzzo, mentre questo non accadrebbe nel secondo caso. In presenza di vuoti d'aria all'interfaccia acciaio-calcestruzzo, si è osservato come i prodotti di corrosione abbiano parzialmente (Figura 2d) o completamente (Figura 2b) occupato lo spazio disponibile. Nel primo caso, in corrispondenza di cristalli euedrali ben definiti, la spettroscopia Raman ha rivelato la presenza di lepidocrocite e akaganeite, mentre nel secondo caso, in corrispondenza di strutture cristalline molto più dense, è stata rilevata solo maghemite. Nel campione fessurato (Figura 2c) si è osservato un pit profondo circa 120 μm con prodotti di corrosione dalla composizione disomogenea all'interno (goethite, maghemite/feroxyhyte/ferridrite), e minuscole venature di una fase poco densa (meno brillante) all'interno della pasta cementizia. Attraverso l'analisi con la spettroscopia Raman è stato possibile identificare questa fase con il carbonato di calcio, probabilmente precipitato in quelle che erano micro-fessure nella pasta cementizia.
Per riassumere, la spettroscopia Raman condotta in diversi punti ha messo in luce che i prodotti di corrosione formatisi sulla superficie esterna dell'acciaio all'interfaccia con il calcestruzzo (strato in situ) e nei pit sono risultati essere costituiti da fasi meno dense, come la goethite, densità 4,27-4,29 g cm^{-3} e coefficiente di espansione volumetrica rispetto al ferro puro (VEC) intorno a 3. Nella pasta di cemento e in quantità minori come "marblings" nello strato in situ sono state trovate fasi più dense, come la maghemite (densità 4,88 g cm^{-3} e VEC circa 2), mentre tra gli ossidi di laminazione sono state identificate la wüstite (densità 5,7 g cm^{-3}) e la magnetite (densità 5,2 g cm^{-3}). I meno densi, l'akaganeite (densità 3,52 g cm^{-3}, VEC 3,5) e la lepidocrocite (densità 4,03-4,13 g cm^{-3}, VEC circa 3) sono stati osservati come precipitati nei vuoti d'aria, tranne in un vuoto completamente riempito di cristalli densi, dove è stata trovata la maghemite. Tuttavia, negli spettri Raman, non è stato sempre possibile distinguere con certezza la feroxyhyte e la ferridrite, che, tra i prodotti di corrosione, sono caratterizzati da un alto coefficiente di espansione volumetrica.

CONCLUSIONI

In questa nota sono stati presentati alcuni risultati preliminari di caratterizzazione della corrosione in un campione di calcestruzzo armato realizzato con cemento alla loppa d'altoforno, soggetto a propagazione naturale della corrosione da cloruri per oltre 20 anni. La tomografia a raggi X è stata inizialmente condotta su due barre, rispettivamente in calcestruzzo sano e fessurato. Successivamente gli attacchi corrosivi sono stati osservati ed analizzati tramite microscopio elettronico a scansione e spettroscopia Raman.
La tomografia a raggi X ha mostrato la presenza di pit disposti su tutta la superficie della barra, che, nel caso del campione fessurato, presentavano maggiore densità in corrispondenza della fessura. Tramite SEM e spettroscopia Raman è stato possibile individuare, in molti casi, lo strato di ossidi di laminazione, composti da magnetite e wüstite. In quei casi dove lo strato era ancora ben definito e visibile, si può ipotizzare che la corrosione si sia originata per crevice dove originariamente lo strato era più danneggiato, come già osservato anche da altri autori. Inoltre, i risultati hanno mostrato coerenza con l'ipotesi proposta in letteratura, ovvero che la presenza di vuoti e/o difetti all'interfaccia acciaio-calcestruzzo possa influire sul processo di corrosione, con la precipitazione di cristalli euedrali di idrossidi meno densi nei vuoti, principalmente akaganeite e lepidocrocite, mentre lo strato di prodotti di corrosione all'interfaccia acciaio-calcestruzzo è costituito da goethite e maghemite, in tutti i casi con un coefficiente di espansione di volume tra 2 e 3.5. Nessuna differenza particolare nella mineralogia dei prodotti di corrosione è stata trovata tra il campione fessurato e quello non fessurato. Tuttavia, non è stato sempre possibile, tramite spettroscopia Raman, distinguere con certezza maghemite, feroxyhyte e ferridrite, che tra i prodotti di corrosione sono quelli con coefficiente di espansione volumetrica più alto.

BIBLIOGRAFIA

[1] L. BERTOLINI, B. ELSENER, P. PEDEFERRI, E. REDAELLI, R. POLDER, Corrosion of steel in concrete: Prevention, diagnosis,repair (2nd ed.), Ed. Wiley VCH, Weinheim, Germany, (2013)
[2] C. ANDRADE, Materials and Structures 52, 2 (2019)
[3] B. SAVIJA et al., Materials and Structures 48:2043-2062 (2015)
[4] A DEHOUX et al., Corrosion Science 97:49-61 (2015)

La Metallurgia Italiana
International Journal of the Italian Association for Metallurgy

Preliminary results on corrosion products characterization in reinforced concrete subject to chloride-induced corrosion over more than 20 years

For reinforced concrete structures subject to chloride-induced corrosion, the assessment of service life at the design stage is often limited to the corrosion initiation phase, whereas in practice many structures are in the corrosion propagation phase. In these cases, for a proper assessment of the residual service life, it is necessary to better understand the processes leading to the detachment of the concrete cover, usually associated with the end of the service life, by studying the development of corrosion at the microscopic level over time. This note reports some preliminary results obtained during a research program aimed at characterising corrosion in reinforced concrete specimens cast in 1998, subjected to accelerated penetration of chlorides, and subjected to natural corrosion propagation over more than 20 years. Corrosion products and the steel-concrete interface were characterised through a combination of optical microscopy, SEM, Raman spectroscopy and computed tomography.

KEYWORDS: REINFORCED CONCRETE, CHLORIDES, CORROSION PRODUCTS