

Studio della corrosione localizzata degli acciai per armature in soluzioni alcaline inibite

M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore

Il lavoro è finalizzato allo studio della corrosione localizzata da cloruri dell'acciaio al carbonio in soluzioni alcaline che simulano la composizione dell'elettrolita contenuto nei pori del calcestruzzo. Sono state condotte prove elettrochimiche mediante la tecnica della voltammetria ciclica in soluzioni con pH nell'intervallo 12.6-13.8 al fine di definire la concentrazione critica di cloruro al variare del pH e valutare l'effetto dell'aggiunta di inibitori di corrosione tradizionali a base di nitrito e innovativi a base di sali di acidi organici.

I risultati confermano il ruolo determinante del rapporto cloruri/alcalinità ed evidenziano come l'azione protettiva degli inibitori considerati si sommi all'alcalinità, con un peso differente per tipo di sostanza aggiunta.

Parole chiave: Corrosione - Acciaio

INTRODUZIONE

La penetrazione di cloruri nel calcestruzzo è la causa principale della corrosione delle armature delle strutture marine e degli edifici in prossimità della costa, esposti ai cloruri provenienti dal mare, e delle strutture a contatto con i sali antigelo, impiegati nei mesi invernali sulle strade e autostrade. Determina costi esorbitanti di riparazione: nel 2001, il costo annuo diretto della corrosione dei ponti delle autostrade statunitensi è stato valutato in 8.3 miliardi di dollari [1], di cui circa quattro miliardi per la manutenzione delle strutture in calcestruzzo armato e poco meno per la sostituzione programmata di ponti danneggiati. Una parte rilevante di questi costi potrebbe essere evitata con l'adozione di adeguati criteri di progettazione e l'impiego di tecniche costruttive appropriate.

Per la maggior parte delle strutture, nelle condizioni usuali di esposizione, l'adozione di uno spessore sufficiente del copriferro e l'impiego di calcestruzzi a bassa permeabilità sono sufficienti per garantire la durabilità necessaria. In condizioni di esposizione severa o per strutture che devono avere una vita di servizio molto lunga, a questo si può affiancare l'adozione di protezioni aggiuntive, quali l'applicazione di rivestimenti sul calcestruzzo, l'impiego di armature resistenti alla corrosione, rivestite con resine epossidiche, in acciaio zincato o in acciaio inossidabile, e l'applicazione della prevenzione catodica.

Oltre questi metodi, l'impiego d'inibitori di corrosione come additivo d'impasto costituisce una soluzione eco-

nomica, semplice da realizzare con le usuali tecniche di costruzione e non richiede alcuna particolare esperienza nel settore della corrosione, come invece occorre per la corretta gestione e realizzazione di altri metodi protezione. Proprio per questo, sono stati condotti numerosi studi per sviluppare additivi adatti a questo specifico impiego [2-5], ma resta tuttora da verificare la reale efficacia delle diverse sostanze prese in considerazione e vi è ancora una ricerca di nuove sostanze attive, compatibili con il calcestruzzo [1]. A oggi, l'unico inibitore di corrosione che si è dimostrato in grado di contrastare l'azione dei cloruri è il nitrito di calcio, ma anche in questo caso permangono dubbi sulla durata dell'azione protettiva riguardo al dilavamento e al mantenimento della concentrazione minima per l'inibizione della corrosione nelle zone di fessurazione [2-8].

L'innesco della corrosione localizzata avviene nel momento in cui la concentrazione di cloruri nel calcestruzzo supera, sulla superficie delle armature, un valore critico, che dipende dal tipo di cemento utilizzato e, in primo luogo, dalle condizioni di esposizione. Nelle strutture esposte all'atmosfera, caratterizzate da un alto potenziale di corrosione, la concentrazione critica è di solito tra 0.4 e 1 % di cloruri rispetto al contenuto di cemento. Valori maggiori si hanno in calcestruzzi saturi d'acqua.

I principali fattori che influenzano il tenore critico di cloruri sono: il potenziale di corrosione delle armature, l'alcalinità e le caratteristiche dell'interfaccia calcestruzzo/armatura [9-11].

L'innesco della corrosione localizzata si ha nel momento in cui il potenziale di pitting diventa inferiore a quello di corrosione libera assunto dalle armature quando sono ancora passive. Il potenziale di pitting dipende dalla concentrazione di cloruri e diminuisce al suo crescere sulla superficie delle armature [12] a causa della penetrazione di questi

M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore
Dipartimento di Ingegneria
Università di Bergamo, Dalmine (BG)

ioni dall'esterno, attraverso la struttura porosa del calcestruzzo; scende sotto il potenziale di corrosione libera quando la concentrazione raggiunge un tenore critico.

Tale tenore varia con le condizioni di esposizione della struttura: se queste sono tali da indurre un basso potenziale di corrosione libera, come accade nel calcestruzzo saturo d'acqua, per il ridotto apporto di ossigeno verso le armature attraverso i pori pieni d'acqua, aumenta il tenore di cloruri che deve essere raggiunto per determinare l'innescò dell'attacco, dovendo ridursi in maggior misura il potenziale di pitting. Viceversa, nelle strutture esposte all'atmosfera, l'ossigeno può penetrare molto più facilmente attraverso i pori del calcestruzzo solo parzialmente pieni di acqua. Ne deriva un più nobile potenziale di corrosione delle armature passive che rende possibile l'innescò già per una concentrazione di cloruri più contenuta.

L'effetto di contrasto dell'alcalinità all'innescò della corrosione localizzata è stato già rilevato nei primi lavori di Hausmann [13] e Gouda [14] e descritto, da quest'ultimo, in termini di rapporto cloruri/ioni ossidrilici secondo la relazione generale

$$\frac{[Cl^-]}{[OH^-]^n} = k \quad (\text{eq. 1})$$

in cui n e k sono due parametri ottenuti per interpolazione dei dati sperimentali. Esprimendo la concentrazione come molarità, Gouda ha stimato questi due parametri pari a 0.8 e 0.3 rispettivamente. In precedenti lavori, Hausmann riporta per la costante k valori tra 0.5 e 1.08, con un esponente unitario. In seguito, diversi lavori condotti in soluzione alcalina, al pH tipico del calcestruzzo, tra 13 e 13.5, hanno confermato valori tra 0.25 e 0.8 [15-18]. In accordo a questi dati, è consuetudine assumere un rapporto critico molare cloruri/ioni ossidrilici pari a 0.6.

Nel calcestruzzo, la concentrazione nella soluzione contenuta nei pori è data solo da una frazione dei cloruri totali, ossia dai cosiddetti cloruri liberi, mentre una parte rilevante è fissata dai costituenti del cemento, nei cloroalluminati e sui silicati idrati. Diversi autori hanno valutato il rapporto critico cloruri liberi/alcalinità direttamente dall'analisi della soluzione dei pori, stimando valori del rapporto ben più elevati di quelli osservati in soluzione alcalina, superiori a due [19]. La differenza è da attribuire, in accordo al lavoro di Page [11], alla capacità tampone dei prodotti d'idratazione che contrasta, all'interfaccia metallo/pasta di cemento, le variazioni di pH coinvolte nel meccanismo d'innescò della corrosione localizzata. I dati provenienti dall'analisi della soluzione dei pori di calcestruzzi contaminati da cloruri indicano, quindi, concentrazioni critiche di questi ioni, per pH tra 13 e 13.5, superiori a 0.2-0.6 M.

Gli inibitori a base di nitrito di calcio sono stati commercializzati negli USA dalla fine degli anni '70 e utilizzati come additivi del calcestruzzo per la costruzione di parcheggi, ponti, strutture marine, in opere in calcestruzzo armato e in precompresso. L'azione d'inibizione è stata dimostrata sia in soluzione alcalina sia in calcestruzzo: al pari dell'alcalinità, i nitriti tendono a contrastare l'effetto complessante dei cloruri sui prodotti di corrosione del ferro e favo-

rire lo sviluppo di una patina protettiva di ossido anche per maggiori concentrazioni di cloruro [20, 21]. L'innalzamento del tenore critico di cloruri che ne consegue può, quindi, essere espresso in modo analogo all'effetto dell'alcalinità, come rapporto $[Cl^-]/[NO_2^-]$ [21].

L'aggiunta come nitrito di calcio al calcestruzzo è, in rapporto in peso cloruri/nitriti, nell'ordine di 1.2-1.5, per concentrazioni di cloruri fino a 9.5 kg/m³ riferite al volume di calcestruzzo, corrispondenti a circa 3% rispetto al cemento [22]. Berke et al. [20] indicano un rapporto molare critico di 1.5; valori leggermente più bassi, tra 0.75 e 1, sono indicati da Gonzales et al. e Andrade et al. [23, 24]. Il dosaggio di nitrito dipende, quindi, dal tenore di cloruri che si prevede possa essere raggiunto alla profondità delle armature, durante la vita di servizio, considerando gli effetti del dilavamento che ne possono abbassare la concentrazione nel tempo. Tritthart e Banfill hanno analizzato la capacità legante del cemento idratato nei confronti degli ioni nitrito e cloruro trovando, per concentrazioni di nitrito tra 0.5 e 2% rispetto al cemento, concentrazioni tra 0.3 e 1 M nella soluzione dei pori, rispettivamente [25].

Lo scopo del presente lavoro è lo studio, tramite prove di voltammetria ciclica, della suscettibilità alla corrosione localizzata da cloruri dell'acciaio al carbonio in soluzione alcalina, in funzione del pH della soluzione e della concentrazione di ioni cloruro. Si è valutato l'effetto dell'aggiunta di nitrito e di due altre sostanze organiche, lattato e aspartato, considerate per lo sviluppo di nuovi inibitori della corrosione da cloruri nel calcestruzzo [26, 27].

La scelta di compiere lo studio in soluzione alcalina è dovuta al fatto che la valutazione dell'efficacia degli inibitori di corrosione direttamente nel calcestruzzo, se da un lato consente di ottenere dati in situazioni in cui l'interazione con la matrice cementizia all'interfaccia può svolgere la sua azione, è tuttavia complicata dalla difficoltà di conoscere il pH della soluzione nei pori, la composizione di questa e, in primo luogo la concentrazione dei cloruri liberi.

La tecnica di voltammetria ciclica è stata proposta da diversi autori per lo studio della corrosione degli acciai per armature sia in soluzione alcalina [6, 28, 29, 30-32] che in calcestruzzo [33, 34]; è una tecnica d'indagine non stazionaria, in cui la variazione del potenziale, imposto con un potenziostato, è effettuata in modo molto rapido, tale da evidenziare solo i transienti di reazione. In questo modo, si riducono i rischi di corrosione in fessura, poiché la parte schermata del provino, nella zona sotto la guarnizione di tenuta del portacampione, non ha il tempo di andare in equilibrio con la soluzione. Come inconveniente, ha il fatto di operare in un ampio intervallo di potenziale, che altera in modo irreparabile la superficie del provino che, necessariamente, deve essere sostituito al termine di ogni prova.

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Le prove sono state eseguite su provini lavorati a forma di dischetto, ricavati da barra di acciaio al carbonio, con superficie esposta pari a 0.67 cm², con l'ausilio di un elettro-

do rotante alla velocità di 2500 cicli al minuto per ridurre gli effetti diffusivi. Si sono eseguiti due cicli successivi di voltammetria tra -1.7 e +1 V vs SCE alla velocità di scansione di 50 mV/s, dopo un periodo di condizionamento del provino a -1 V vs SCE per 60 s, seguito da una fase di 15 s di riequilibrio al potenziale di corrosione.

Le prove sono state fatte a temperatura ambiente, in soluzioni aerate con pH compreso tra quello della soluzione satura d'idrossido di calcio, 12.6, e 13.8. In questo intervallo il valore è stato regolato con aggiunta d'idrossido di sodio e, in alcuni casi, d'idrossido di potassio; sono state considerate sia soluzioni sature d'idrossido di calcio sia soluzioni senza aggiunta di questo composto. Il pH è stato verificato per titolazione potenziometrica con un elettrodo idoneo per misure fino a pH 14.

Prima delle prove, la superficie dei provini è stata lucidata a umido con carte abrasive fino a granulometria di 1200 grit. Subito dopo la lucidatura, i provini sono stati passivati per 72 ore nella soluzione di prova, senza alcuna aggiunta di cloruri. Tutte le prove sono state eseguite in doppio.

Le prove con aggiunta d'inibitore di corrosione sono state eseguite con la medesima procedura aggiungendo, già nel periodo di passivazione, nitrito di sodio in concentrazione di 0.01, 0.1 e 1 M, lattato di sodio 1 M o aspartato di sodio 0.1 M.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Prove senza inibitori

Le curve di voltammetria ottenute seguono l'andamento tipico del voltammogramma dell'acciaio al carbonio in soluzione alcalina, contraddistinto dalla presenza di picchi caratteristici descritti in letteratura [35-39]. I picchi individuati come 1 e 2 in Figura 1 sono attribuiti alla prima ossidazione da ferro a $\text{Fe}(\text{OH})_2$, mentre i picchi 3 e 3' sono relativi alla trasformazione da idrossido di $\text{Fe}(\text{II})$ a $\text{Fe}(\text{III})$ in due fasi successive. La presenza dei cloruri causa una riduzione dell'estensione del tratto di passività e un aumento della corrente ad un potenziale ($E_{1,1st}$) inferiore al potenziale di evoluzione dell'ossigeno E_{ox} . Il film di ossido ha una struttura complessa, ed è costituito da due strati, uno più interno, sottile e protettivo, e uno più esterno, spesso, poroso e meno protettivo [38, 40, 41]. Il film più esterno dipende dalla composizione della soluzione e dal potenziale applicato per la sua formazione, cresce con il numero di cicli di voltammetria e può inglobare ioni Ca^{2+} sotto forma di ossido di calcio gelatinoso [38, 41]. I picchi coniugati 3 e 4 indicano una parziale reversibilità della reazione.

L'aumento della densità di corrente a valori più elevati del potenziale E_{ox} è dovuto alla reazione di evoluzione dell'ossigeno. Il tratto di curva anodica compreso tra il picco 3' e la scarica di ossigeno, in cui l'andamento della densità di corrente è relativamente costante, corrisponde al tratto di passività.

Il primo ciclo della curva mostra una certa irriproducibilità statistica nei valori delle correnti di picco e del tratto passivo.

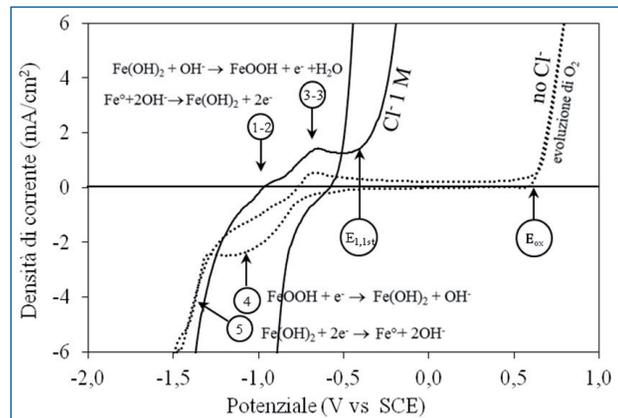


Fig. 1 - Voltammogramma dell'acciaio al carbonio in soluzione satura di idrossido di calcio, pH 12.6.

Fig. 1 - Voltammogram of carbon steel in limewater at pH 12.6.

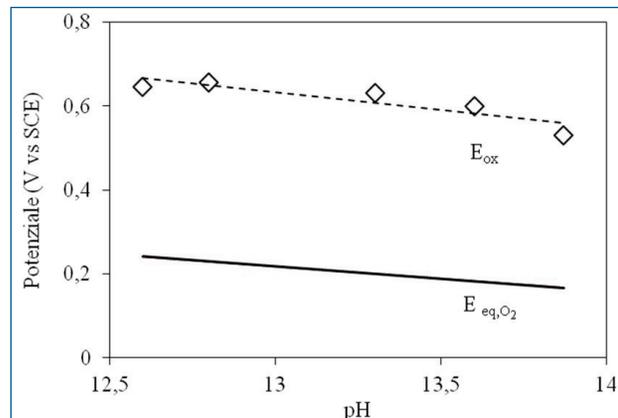


Fig. 2 - Andamento potenziale e del potenziale di equilibrio calcolato con la legge di Nernst per la reazione di evoluzione di ossigeno, in funzione del pH.

Fig. 2 - Oxygen evolution potential E_{ox} during voltammeteries and equilibrium potential calculated with the Nernst law as a function of pH.

Il potenziale E_{ox} diminuisce all'aumentare del pH della soluzione di prova (Figura 2); l'andamento è analogo a quello del potenziale di equilibrio dell'ossigeno (E_{eq,O_2}), prevedibile sulla base della legge di Nernst ma i valori sono costantemente più anodici di circa 400 mV, in linea con i valori usuali di sovratensione della reazione di evoluzione di ossigeno su ossidi e in accordo al fatto che tale sovratensione, negli ambienti decisamente alcalini, è poco influenzata dal pH [42].

L'aggiunta di cloruri modifica l'andamento delle curve di voltammetria ciclica, soprattutto nel tratto di passività (Figura 3). Per concentrazioni piuttosto basse le curve sono sovrapponibili con quelle ottenute nella soluzione di confronto senza cloruri, e non vi è innesco di corrosione localizzata.

Per concentrazioni di poco superiori, compare un ciclo di

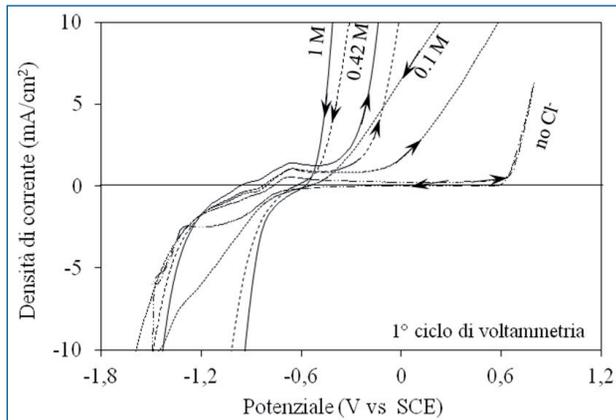


Fig. 3 - Variazione della curva di voltammetria ciclica (I ciclo) con la concentrazione di ioni cloruro (soluzione satura di Ca(OH)_2 con aggiunta di Na(OH) fino a pH 12.8).

Fig. 3 - Effect of chlorides addition on the first CV cycle (limewater with sodium hydroxide, pH 12.8).

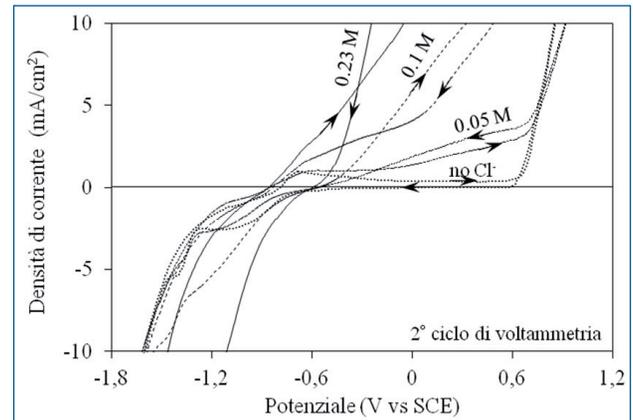


Fig. 4 - Variazione della curva di voltammetria ciclica (II ciclo) con la concentrazione di ioni cloruro (soluzione satura di Ca(OH)_2 con aggiunta di Na(OH) fino a pH 12.8).

Fig. 4 - Effect of chlorides addition on the second CV cycle (limewater with sodium hydroxide, pH 12.8).

isteresi dopo la prima inversione della scansione, a causa dell'innesco della corrosione localizzata a potenziali superiori a quello di evoluzione dell'ossigeno. L'innesco è favorito dall'acidificazione prodotta dalla reazione di sviluppo di ossigeno che abbassa il pH sulla superficie e, sebbene sia limitata dalla rotazione dell'elettrodo che tende ad allontanarla, rimane all'interno delle porosità dell'ossido stesso [42].

In assenza di corrosione localizzata, quando la scansione del potenziale è invertita dopo l'inizio dell'evoluzione dell'ossigeno, la corrente ripercorre, in direzione opposta, la stessa curva registrata durante la scansione in direzione anodica. Viceversa, nelle prove durante le quali avviene l'innesco, dopo l'inversione della scansione, la corrente che circola a parità di potenziale è maggiore e torna ai valori propri del tratto passivo della curva solo per potenziali meno nobili, rispetto a quelli osservati in assenza di cloruri, poiché il potenziale di ripassivazione del metallo all'interno del pit è inferiore, a causa della variazione sostanziale dell'ambiente nella cella occlusa.

Quando la concentrazione di cloruri in soluzione supera un certo valore, la corrente anodica inizia ad aumentare sensibilmente a un potenziale, di seguito indicato $E_{1,1st}$, prima del raggiungimento del potenziale E_{ox} , con una successiva isteresi molto pronunciata (Figura 3). Tale potenziale $E_{1,1st}$ si sposta verso valori via via più nobili all'aumentare del pH.

Nel secondo ciclo di voltammetria, il comportamento dipende dalle condizioni raggiunte durante la scansione in direzione catodica, al termine del primo ciclo. Se il provino ha modo di passivarsi di nuovo, si osserva un andamento simile a quello del primo ciclo, con la comparsa, per concentrazioni di cloruri sufficientemente alte, di un potenziale denominato $E_{1,2nd}$ analogo al potenziale $E_{1,1st}$ del primo ciclo, rispetto al quale è spostato verso valori meno nobili. Nei casi in cui, a causa dell'elevata concentrazione di clo-

ruri, non si ha, invece, ripassivazione completa, nel secondo ciclo di voltammetria si osserva un andamento monotono crescente della corrente anodica, che documenta un comportamento completamente attivo (Figura 4).

L'individuazione dei valori di $E_{1,1st}$ e $E_{1,2nd}$ è complicata dall'irriducibilità intrinseca del valore della corrente nel tratto passivo; infatti, il raggiungimento delle condizioni di stabilità del film passivo durante la voltammetria ciclica si ha, in soluzione alcalina, dopo un numero elevato di cicli che, tuttavia, non possono essere eseguiti a causa proprio dell'innesco della corrosione localizzata da parte dei cloruri. Per ovviare a questa difficoltà, si è individuato il valore di tali parametri come il potenziale al quale la corrente supera del 10% il valore minimo tra 0 e 0.5 V vs SCE. Nei casi in cui l'innesco della corrosione localizzata interviene a potenziali meno nobili, si è assunto il potenziale al quale la curva si scosta da quella di riferimento senza cloruri.

I potenziali $E_{1,1st}$ e $E_{1,2nd}$ possono essere considerati quali indice di resistenza alla corrosione localizzata [26, 27]. Questi valori di potenziale non sono da considerarsi come potenziali di pitting, poiché sono ottenuti in condizioni non stazionarie; entrambi dipendono dalla concentrazione dei cloruri in soluzione: tendono ad aumentare al diminuire di questa e al crescere del pH (Figura 5). Per basse concentrazioni di cloruri, $E_{1,1st}$ tende a superare il potenziale di evoluzione di ossigeno. Per com'è stato definito, in queste condizioni, il potenziale $E_{1,1st}$ s'identifica con E_{ox} . La concentrazione minima di cloruri alla quale s'inizia a osservare l'innesco di corrosione localizzata per valori inferiori a E_{ox} dipende in modo marcato dal pH della soluzione.

Per confrontare in modo immediato i risultati provenienti da prove effettuate a diverso pH, si è tuttavia considerato, quale indice di suscettibilità alla corrosione localizzata, invece del potenziale $E_{1,1st}$ assoluto, la differenza tra questo e E_{ox} che rappresenta la riduzione dell'intervallo di passività nel voltammogramma, dovuto all'innesco della corrosione

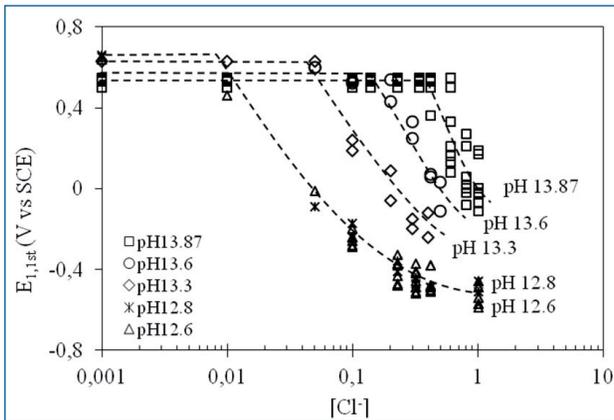


Fig. 5 - Effetto del contenuto di cloruri sul potenziale $E_{1,1st}$ di innesco della corrosione localizzata durante le prove di voltammetria ciclica, al variare del pH della soluzione

Fig. 5 - Effect of chloride content on the $E_{1,1st}$ potential in CV tests at different pH values

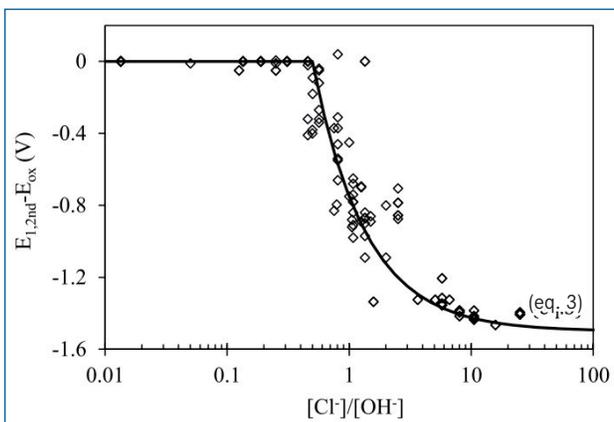


Fig. 7 - Effetto del rapporto ioni cloruro sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria. Effetto sul parametro di $E_{1,2nd} - E_{ox}$ rilevato nel 2° ciclo e curva di interpolazione mediante la relazione (eq. 3) (soluzioni alcaline a pH 12.6-13.8).

Fig. 7 - $E_{1,2nd} - E_{ox}$ parameter as a function of the $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio and fitting curve calculated by the eq.3. Second CV cycle, pH values between 12.6 and 13.8.

localizzata. In assenza d'innesco o innesco a potenziali superiori a quello di evoluzione dell'ossigeno, questa differenza è zero, e diventa tanto più negativa quanto l'innesco della corrosione localizzata avviene a potenziali meno nobili, tendendo a un valore limite, per altissimi contenuti di cloruro, nelle condizioni in cui $E_{1,1st}$ in pratica si identifica con il picco di attività.

La suscettibilità alla corrosione localizzata dell'acciaio al carbonio definita in termini di questo parametro è descritta Figura 6 in funzione del rapporto tra ioni cloruro e ioni ossidrilici; i dati sono stati interpolati con una legge valida per

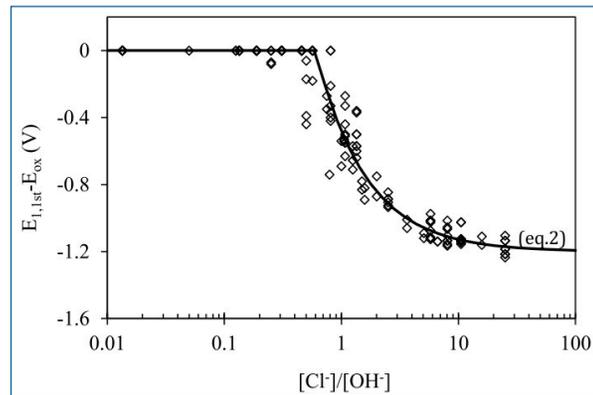


Fig. 6 - Effetto del rapporto ioni cloruro sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria. Effetto sul parametro di $E_{1,1st} - E_{ox}$ rilevato nel 1° ciclo e curva di interpolazione mediante la relazione (eq.1) (soluzioni alcaline a pH 12.6-13.8).

Fig. 6 - $E_{1,1st} - E_{ox}$ parameter as a function of the $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio and fitting curve calculated by the eq.2. First CV cycle, range of pH values between 12.6 and 13.8.

potenziali $E_{1,1st}$ minori o uguali a E_{ox} , sviluppata in analogia con la legge proposta da Gouda (eq. 1), considerando che il potenziale $E_{1,1st}$ ha necessariamente un limite inferiore

$$E_{1,1st} - E_{ox} = a \cdot \left(b \cdot \left(\frac{[OH^-]}{[Cl^-]} \right)^n - 1 \right) \quad (\text{eq. 2})$$

L'interpolazione dei dati mediante il metodo dei minimi quadrati ha evidenziato un valore per l'esponente n prossimo all'unità; si è quindi modificata la relazione imponendo n unitario, ottenendo per a e b i valori rispettivamente di 1.2 e 0.6.

La Figura 7 riporta i valori della variazione di potenziale $E_{1,2nd} - E_{ox}$ relativi al secondo ciclo di voltammetria in funzione del rapporto cloruri/ioni ossidrilici. I dati sono stati interpolati con una relazione simile a quella utilizzata per il primo ciclo di voltammetria

$$E_{1,2nd} - E_{ox} = 1.5 \cdot \left(0.5 \cdot \left(\frac{[OH^-]}{[Cl^-]} \right)^n - 1 \right) \quad (\text{eq. 3})$$

La variazione di potenziale $E_{1,2nd} - E_{ox}$ risente della possibilità del provino di ripassarsi durante la fase di scansione catodica del primo ciclo. In assenza d'innesco di corrosione localizzata nel primo ciclo, il secondo ne ripercorre in modo equivalente il tratto passivo. Nei casi in cui durante il primo ciclo si è innescata la corrosione localizzata, nel secondo ciclo, invece, si hanno valori più negativi, indicando una maggiore facilità d'innesco del pitting. Il film rotto e riformatosi durante il primo ciclo è più facilmente aggredibile dai cloruri nel ciclo successivo. Infine, per i punti caratterizzati da un innesco nel primo ciclo già a potenziali molto bassi, nel secondo sono sovrapposti al picco 3 di formazione dell'idrossido ferrico e l'acciaio non mostra più alcun comportamento passivo, ma si scioglie in attività. I corrispondenti valori di $E_{1,2nd} - E_{ox}$ diventano molto negati-

vi, molto al di sotto della fascia di dispersione relativa al primo ciclo.

L'aumento marcato della corrente a potenziali inferiori a E_{ox} nel primo ciclo di voltammetria evidenzia in modo chiaro l'innescò dell'attacco localizzato per pitting; per come è stato definito questo fenomeno avviene per un valore del parametro $E_{1,1st} - E_{ox}$ inferiore a zero. Imponendo questa condizione nella relazione (eq. 2), con i parametri ottenuti dall'interpolazione dei dati, si ha

$$0.6 \cdot \left(\frac{[OH^-]}{[Cl^-]} \right) - 1 \leq 0 \quad (\text{eq. 4})$$

L'innescò nel primo ciclo avviene per un rapporto critico molare cloruri/ioni ossidrilici superiore a 0.6, in linea con i valori riportati in letteratura per questo rapporto, ottenuto con altri metodi di studio [13-18]. Un valore di poco inferiore, pari a 0.5, si trova considerando i dati riguardanti il secondo ciclo (eq. 3).

Prove con inibitori

Nelle prove con inibitore di corrosione, si è valutata l'aggiunta di tre sostanze caratterizzate da un diverso comportamento: nitrito di sodio, lattato e aspartato.

Il comportamento elettroattivo del nitrito di sodio si manifesta sulle curve di voltammetria ciclica, in assenza di cloruri, con un aumento della corrente catodica per potenziali inferiori a -1.2 V vs SCE a causa della riduzione del nitrito stesso. Non si osservano invece variazioni rilevanti nell'intervallo di passività.

Nelle soluzioni con cloruri disciolti, gli ioni nitrito innalzano la concentrazione critica per l'innescò della corrosione localizzata. Anche in questo caso, quando la concentrazione di cloruri supera un valore minimo, s'inizia a osservare l'isteresi nella curva di ritorno della voltammetria ciclica, indice d'innescò della corrosione localizzata a potenziali più anodici di quelli per l'evoluzione di ossigeno. Tuttavia, solo per concentrazione ulteriormente più elevate si osserva l'innescò della corrosione localizzata a potenziali $E_{1,1st}$ inferiori a quello di E_{ox} . A parità di concentrazione di cloruri, $E_{1,1st}$ assume un valore tanto minore quanto più è basso il pH; viceversa, cresce con la concentrazione di nitrito, a pari pH e concentrazione di cloruri (Figura 8). Un comportamento simile si ha nel secondo ciclo.

L'effetto sistematico della concentrazione di nitrito nell'inibizione dell'innescò della corrosione localizzata si affianca a quello dell'alcalinità (Figure 9 e 10). Nel primo ciclo, l'azione inizia a essere apprezzabile per concentrazioni di nitrito di 0.01 M: i dati per questa concentrazione si sovrappongono o si dispongono nella parte superiore della fascia di dispersione delle prove senza inibitore. Nel secondo ciclo, per questa concentrazione, il comportamento ricalca in sostanza quello ottenuto nella soluzione senza alcuna aggiunta d'inibitore; occorre, quindi, una concentrazione superiore a questo valore per riformare un film di passività in grado di resistere meglio anche nel secondo ciclo di voltammetria.

L'effetto dell'aggiunta di nitrito non può essere descritto in modo completo in funzione del solo rapporto cloruri/

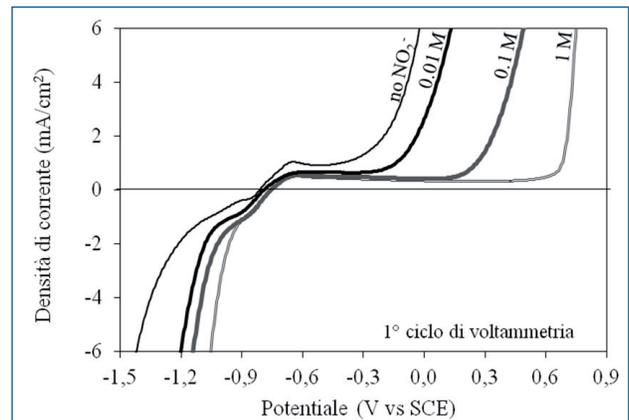


Fig. 8 - Effetto della concentrazione di nitrito sull'andamento delle curve del primo ciclo di voltammetria in soluzione satura d'idrossido di calcio, a pH 12.6, con 0.23 M di cloruri (per semplicità è stato omessa la parte di scansione in direzione catodica).

Fig. 8 - Effect of nitrite concentration on CV curves in limewater with 0.23 M chlorides addition (the cathodic scan has been omitted for simplicity)

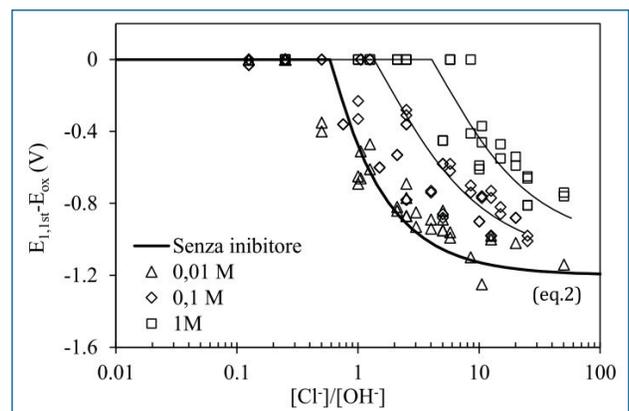


Fig. 9 - effetto della concentrazione di nitrito e del rapporto cloruro / ossidrilico sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria. Effetto sul parametro di $E_{1,1st} - E_{ox}$ rilevato nel 1° ciclo di voltammetria (soluzioni alcaline a pH 12.6-13.8).

Fig. 9 - Effect of the nitrite concentration on the $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio. $E_{1,1st} - E_{ox}$ parameter calculated in the first voltammetry cycle (pH values between 12.6 and 13.8)

nitrito, com'è consuetudine. La relazione appare più complessa: le curve ottenute in soluzioni a differente pH non coincidono se diagrammate in funzione di questo parametro e l'azione di inibizione è maggiore all'aumentare dell'alcalinità.

A differenza del nitrito, il lattato e l'aspartato di sodio non sono sostanze elettroattive e pertanto non modificano, in assenza di cloruri, la voltammetria del ferro. Questa varia per l'aggiunta di cloruri, come già descritto per gli altri casi analizzati in precedenza. Per concentrazioni molto basse,

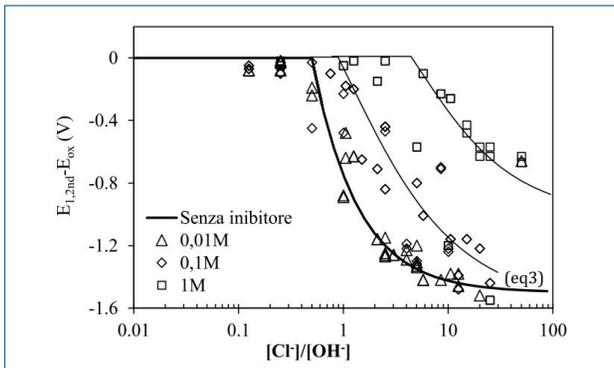


Fig. 10 - Effetto della concentrazione di nitrito e del rapporto cloruro / ossidrilico sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria. Effetto sul parametro di $E_{1,2nd} - E_{ox}$ rilevato nel 2° ciclo di voltammetria (soluzioni alcaline a pH 12.6-13.8).

Fig. 10 - Effect of the nitrite concentration on the $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio. $E_{1,2nd} - E_{ox}$ parameter calculated in the second voltammetry cycle (pH values between 12.6 and 13.8)

le curve non mostrano alcuna differenza rispetto alle prove in assenza di cloruri; al crescere della concentrazione di questi ioni s'inizia a osservare l'isteresi della curva, per arrivare, poi, all'innesco della corrosione localizzata nel tratto passivo, per potenziali $E_{1,1st}$ tanto inferiori a E_{ox} quanto maggiore è la concentrazione di ioni cloruro e minore è il pH della soluzione.

Per queste due sostanze, le prove sono state eseguite a una sola concentrazione. Nelle soluzioni più alcaline tra quelle considerate, l'aggiunta di 0.1 M di aspartato, di una concentrazione quindi 10 volte inferiore a quella massima considerata per il nitrito e di quella del lattato, sembra essere in grado di inibire l'innesco della corrosione localizzata. L'effetto è poco significativo a pH 13, ma aumenta in modo rilevante a pH 13.8, con un effetto che diventa, a questo pH, superiore a quello dei nitriti, a pari concentrazione (Figura 11).

Viceversa, il lattato non modifica in modo significativo l'innesco, in termini di concentrazione critica di cloruro, e i dati possono essere interpolati con la stessa curva utilizzata per i risultati delle prove senza inibitore (Figura 12).

Meccanismi d'innesco e inibizione

Il meccanismo considerato più probabile per l'innesco della corrosione localizzata si basa sul chemiadsorbimento competitivo, sul film di passività, degli ioni cloruro e idrossile [6]. Al crescere del rapporto molare tra ioni Cl^- e OH^- aumenta la probabilità degli ioni Cl^- di sostituirsi all' OH^- nel film più esterno. Questo promuove la rottura della continuità del film e facilita la formazione di un primo embrione di vaiolatura, nel momento in cui un certo numero di ioni cloruro sostituisce in modo contiguo l'idrossile nel film. A questo punto, se l'alcalinità e l'ossigeno in soluzione non riescono a ripristinare rapidamente l'integrità del film di passività al suo interno, l'embrione può trasformarsi in un

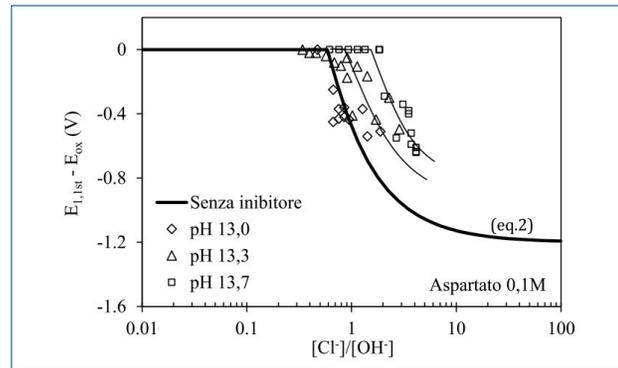


Fig. 11 - Effetto del pH e del rapporto cloruro / ossidrilico sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria in soluzione con aspartato 0,1 M. Effetto sul parametro di $E_{1,1st} - E_{ox}$ rilevato nel 1° ciclo e curva di interpolazione delle prove senza inibitore (eq. 2) di voltammetria.

Fig. 11 - Effect of pH value and $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio on the susceptibility to localized corrosion in presence of 0.1 M sodium aspartate. $E_{1,1st} - E_{ox}$ parameter calculated in the first CV cycle and fitting curve calculated by the eq.2.

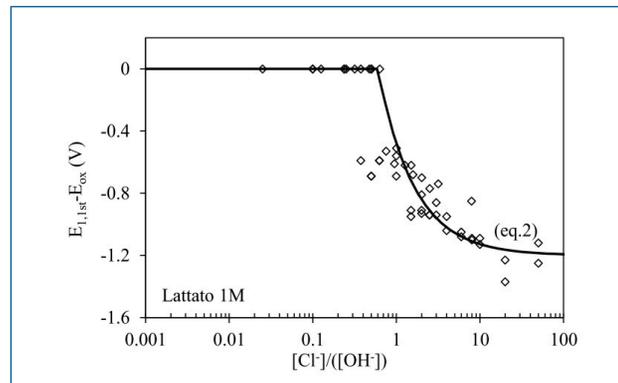
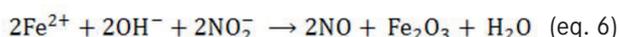
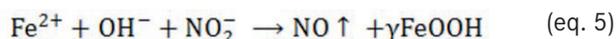


Fig. 12 - Effetto del rapporto ioni cloruro, alcalinità sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria in soluzione con lattato 1 M. Effetto sul parametro di $E_{1,1st} - E_{ox}$ rilevato nel 1° ciclo e curva di interpolazione delle prove senza inibitore (eq. 2) (soluzioni alcaline a pH 13-13.8).

Fig. 12 - Effect of pH value and $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio on the susceptibility to localized corrosion in presence of 1M sodium lactate. $E_{1,1st} - E_{ox}$ parameter calculated in the first CV cycle and fitting curve calculated by the eq.2. (pH values between 13 and 13.8)

pit stabile, in grado di crescere. Si avvia, quindi, il meccanismo della cella occlusa che progressivamente riduce la probabilità di ripassivazione delle superfici interne al pit man mano che modifica l'ambiente all'interno di questo. La concorrenza tra ioni cloruro e idrossile per l'occupazione dei siti di adsorbimento sulla superficie del film è sintetizzata dal rapporto tra le loro concentrazioni. I nitriti possono avere una duplice azione sulla corrosione

localizzata. L'azione protettiva dipende dalla concentrazione degli ioni aggressivi [43] e, qualora venga usata una quantità insufficiente rispetto al livello di cloruri, si può avere un aumento della severità dell'attacco per pitting anziché prevenirlo [44]. L'azione degli ioni nitrito nel contrastare l'innesco del pit può essere spiegata attraverso la loro capacità di promuovere lo sviluppo di una patina di ossido più protettivo e un aumento della velocità di ripassivazione delle aree nell'embrione di pit, che ricostruisce il film protettivo dove è venuto a mancare, secondo le reazioni [4, 20, 21, 45, 46].



Queste reazioni sono molto più rapide del processo che tende ad allontanare dalla superficie gli ioni ferrosi, tramite la formazione di uno ione complesso con i cloruri [9]



Secondo Valcarce [6] la presenza degli ioni nitrito favorisce il processo di ossidazione del $\text{Fe}^{(II)}$ a FeOOH all'interno del pit. Garcés et al. sottolineano come l'azione di inibizione degli ioni nitrito sulla propagazione del pit è efficace solo all'inizio del processo di propagazione, quando l'acidificazione all'interno della cella occlusa non ha portato il pH a valori troppo bassi. Per valori elevati di acidificazione, invece, non si ha nessun effetto d'inibizione [47, 48].

In accordo con la teoria hard-soft di R.G.Pearson (HSAB), Yamaguchi [49] sostiene che all'interno del pit il metallo nudo agisca da acido debole, legandosi preferenzialmente con le basi deboli, mentre il metallo ossidato, sulla superficie dell'ossido, funge da acido forte con maggior affinità per le basi forti. Secondo Valcarce [6], il nitrito può agire come una base debole che, per chemiadsorbimento sul substrato di ferro nudo, sposta gli ioni cloruro all'interno dell'embrione di pit facilitando la ripassivazione.

Gli ioni nitrito promuovono, quindi, la formazione di uno strato passivo stabile, cooperando con gli ioni idrossili. Secondo le reazioni (eq. 5-8), per ogni ione cloruro necessario a portare in soluzione il $\text{Fe}^{(II)}$ come complesso FeCl^+ , occorrono uno ione idrossile e uno ione nitrito. È pensabile quindi che gli ioni idrossile e nitrito diano un contributo additivo nel determinare il rapporto tra gli ioni aggressivi (cloruro) e quelli passivanti (idrossili + nitrito).

In accordo a questa ipotesi, i dati ottenuti nelle soluzioni con aggiunta di nitriti sono stati interpolati con una legge derivata dalla relazione (eq. 2), modificata aggiungendo agli ioni ossidrilici la concentrazione degli ioni nitrito per un coefficiente f^*

$$E_{1,1st} - E_{\text{ox}} = 1.2 \cdot \left[0.6 \cdot \left(\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Cl}^-]} + f^* \cdot \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{Cl}^-]} \right) - 1 \right] \quad (\text{eq. 9})$$

Dall'interpolazione dei dati sperimentali ottenuti (Figura 13), si è stimato un valore di f^* per il nitrito pari a 0.84

per il primo ciclo e di 1.2 per il secondo ciclo, in ogni caso prossimi all'unità. In realtà, si può ottenere una migliore interpolazione dei dati sperimentali assumendo come esponente n della (eq. 2), dalla quale deriva la (eq. 9), un valore intorno 0.5; tuttavia, per permettere un confronto più immediato tra le sostanze studiate, si è deciso di mantenere costante l'espressione della curva interpolatrice, che in ogni caso permette una ragionevole interpretazione delle curve sperimentali. Il parametro f può essere considerato una valutazione dell'effetto dell'inibitore, paragonato all'azione protettiva dell'alcalinità.

Dalla (eq. 9), si può derivare, per il primo ciclo, un'espressione per il rapporto critico cloruri/nitrito che considera anche l'effetto del pH

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{0.84}{1.7 - \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Cl}^-]}} \quad (\text{eq. 10})$$

Considerando i valori usuali di pH della soluzione dei pori del calcestruzzo e le concentrazioni di cloruro di riferimento per i nitriti, questa relazione indica un rapporto minimo cloruri/nitrito compreso tra 0.6 e 1.2, in linea con i valori riportati in letteratura [20, 23, 24].

La relazione (eq. 9) è stata considerata anche per l'interpolazione dei risultati delle prove sulle altre due sostanze organiche considerate nella sperimentazione. Mentre per il lattato è immediato dedurre un fattore f^* prossimo a zero (Figura 12) l'interpolazione sull'aspartato evidenzia valori sensibilmente crescenti del parametro f^* oltre pH 13 (Figura 14 e Figura 15), raggiungendo, a pH 13.8, un valore 10 volte superiore a quello stimato per il nitrito.

Secondo Ormellese et al. [50] i sali degli acidi organici possono agire da inibitori di corrosione in soluzione simulante l'umidità dei pori del calcestruzzo per adsorbimento del gruppo carbossilato sulla superficie del metallo, attraverso la carica delocalizzata dei due atomi di ossigeno del gruppo carbossilico. Questo è favorito dalla presenza di gruppi elettron-donatori, come il gruppo idrossilico dell'acido lattico o amminico dell'acido aspartico, mentre è sfavorito da gruppi elettron-attrattori.

L'acido lattico ha una costante di dissociazione simile a quella dell'acido nitroso ($1.4 \cdot 10^{-4}$ contro $7.1 \cdot 10^{-4}$), a differenza del cloruro che è invece una base di un acido molto forte. Gli ioni nitrito e lattato dovrebbero quindi avere maggiore affinità ad adsorbirsi sul metallo nudo all'interno del pit, piuttosto che sulla base forte costituita dal film di passività.

Inoltre, lo ione lattato ha dimensioni molto superiori all'ossidrilico e, oltre all'effetto sterico, è molto improbabile che due ioni lattato si adsorbano su siti limitrofi, a causa della repulsione laterale dei loro sostituenti.

Il lattato non sembra quindi potersi adsorbire in modo efficace sul film e impedire la formazione dell'embrione di pit. E questo può spiegare il comportamento osservato nelle prove di voltammetria eseguite. Tuttavia, il comportamento appare più complesso alla luce dei risultati ottenuti in precedenza [26, 27] che hanno dimostrato come l'aggiunta

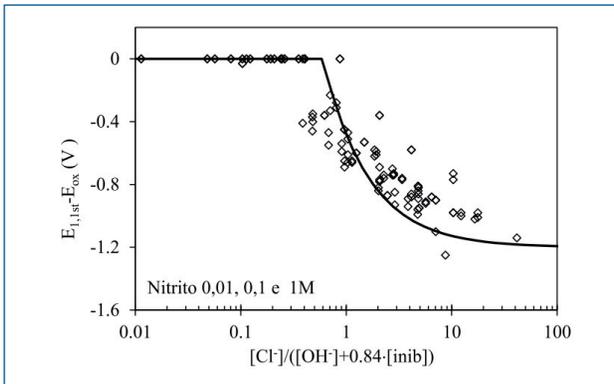


Fig. 13 - Effetto del rapporto ioni cloruro, alcalinità e concentrazione di nitrito sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria. Effetto sul parametro di $E_{1,1st} - E_{ox}$ rilevato nel 1° ciclo e curva di interpolazione mediante la relazione (eq. 8) (soluzioni alcaline a pH 12.6-13.8, concentrazione di nitrito tra 0.01 e 1 M).

Fig. 13 - Effect of the $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio and nitrite concentration on the susceptibility to localized corrosion. $E_{1,1st} - E_{ox}$ parameter calculated in the first CV cycle and fitting curve calculated by eq.8. (pH values between 12.6 and 13.8 and nitrite concentration between 0.01 and 1 M)

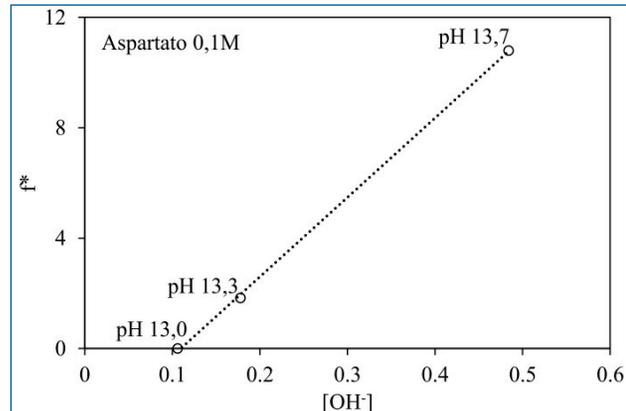


Fig. 14 - Effetto del pH sulla capacità di inibizione dell'aspartato. Variazione del parametro f^* .

Fig. 14 - Effect of pH on the inhibition efficiency of aspartate determined by f^* parameter

di lattato diminuisce l'entità della corrosione dell'acciaio al carbonio in prove di lungo periodo, basate su misure di perdita di peso in soluzioni alcaline e monitoraggio della corrosione delle armature in provini di calcestruzzo con aggiunta di cloruri. In queste prove, la fase di propagazione della corrosione localizzata ha un peso maggiore, considerata la loro durata, paragonata a quella delle rapidissime prove di voltammetria ciclica adottate in questo lavoro che, essendo estremamente rapide non, ne tengono conto [26, 27].

Viceversa, l'acido aspartico è un acido bicarbossilico, con una costante di prima dissociazione elevata, 10^{-2} , mentre la seconda dissociazione è molto debole ($1.26 \cdot 10^{-10}$). Grazie alle due costanti, può adsorbirsi, quindi, sia sull'ossido sia sul metallo; inoltre, può adsorbirsi con una configurazione ad anello che respinge, per effetto sterico, i cloruri. Le proprietà dell'aspartato come inibitore della dissoluzione del ferro sono state studiate da Kalota e Silverman [51] in soluzioni acide e alcaline, con pH inferiori a quelli propri del calcestruzzo. L'azione di inibizione è stata associata da questi autori alla completa dissociazione dell'acido, a pH superiori a 10, dove la presenza di aspartato promuove la formazione del film di passività, bloccando la corrosione generalizzata. A pH inferiori, l'acido aspartico può invece stimolare la corrosione del ferro dando luogo a complessi con il metallo.

I risultati di questa sperimentazione sottolineano come l'efficacia dello ione aspartato nel contrastare l'innesco della corrosione localizzata da cloruri aumenti al crescere del pH, anche per valori di pH maggiori di quelli di completa dissociazione dell'acido organico. Una possibile ipotesi a questo riguardo è che un alto pH della soluzione tenda a contrastare maggiormente l'acidificazione delle zone dove

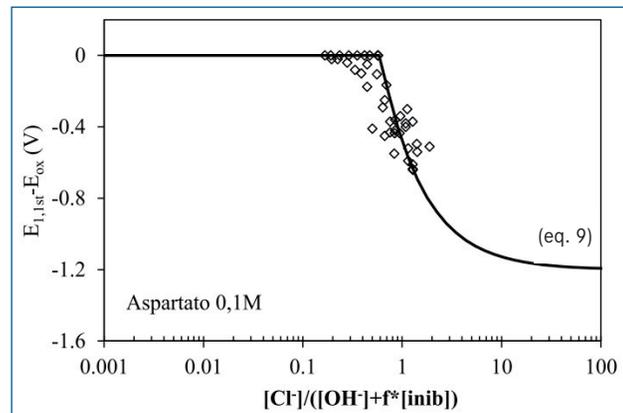


Fig. 15 - Effetto del rapporto ioni cloruro, alcalinità sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria in soluzione con lattato 1 M. Effetto sul parametro di $E_{1,1st} - E_{ox}$ rilevato nel 1° ciclo e curva di interpolazione (eq. 9) (soluzioni alcaline a pH 13-13.7).

Fig. 15 - Effect of the $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio on the susceptibility to localized corrosion in presence of 1M aspartate. $E_{1,1st} - E_{ox}$ parameter calculated in the first CV cycle and fitting curve calculated by eq.9. (pH values between 13 and 13.7)

si ha la formazione di un embrione di pit; questo rende meno probabile lo spostamento repentino locale del pH al di sotto del valore di stabilità dello ione aspartato, sostenendone quindi la capacità inibente.

CONCLUSIONI

L'articolo descrive i risultati di un lavoro sperimentale svolto mediante la tecnica di voltammetria ciclica, orientato allo studio della corrosione localizzata da cloruri, in soluzioni alcaline rappresentative della soluzione nei pori del

calcestruzzo, e alla valutazione dell'efficacia di tre inibitori di corrosione, uno a base di nitrito e due inibitori organici, lattato e aspartato di sodio. I risultati hanno confermato l'efficacia della voltammeteria ciclica nella valutazione delle condizioni critiche d'innesco della corrosione localizzata. A questo proposito sono stati individuati due potenziali caratteristici della curva di voltammeteria, $E_{1,1st}$ e $E_{1,2nd}$, come indici di suscettibilità per l'innesco. Mediante tali indici, si è potuto valutare la soglia critica per l'innesco della corrosione localizzata in termini di rapporto critico molare $[Cl^-] / [OH^-]$. In assenza d'inibitore, la probabilità d'innesco è bassa per un valore del rapporto inferiore a 0.6. In presenza di nitrito, la condizione critica per l'innesco è innalzata per l'effetto di questi ioni che si aggiunge a quello dell'alcalinità. L'effetto è sostanzialmente equivalente tra gli ioni nitrito e ossidrilico. Tale effetto è stato quantificato tramite l'introduzione di un parametro f^* che descrive l'efficacia dell'inibitore rapportato a quello dell'alcalinità. Valori unitari si hanno per il nitrito, che conferma l'efficacia sull'innesco del pitting di questa sostanza. Per l'aspartato, si sono stimati valori progressivamente crescenti da pH 13 a 13.8, raggiungendo livelli superiori a quello dei nitriti, a parità di concentrazione.

Rispetto a questo, il lattato di sodio mostrato una scarsa capacità di inibire l'innesco, per cui l'azione d'inibizione, riscontrata in precedenti prove di lungo periodo, sembra essere connessa soprattutto a un effetto sulla propagazione della corrosione localizzata.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Yunovich, N. Thompson, T. Balvados and L. Lave, "Highway Bridge", in *Corrosion Cost and Preventive Strategies in United States - Report No. FHWA-RD-01-156*, Federal Highway Administration, 2001.
- [2] V. S. Sastri, *Corrosion inhibitors: principles and applications*, John Wiley & Sons, 1998.
- [3] B. Elsener, "Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete", State of the Art Report, EFC Publications, vol. 35, 2001.
- [4] T. A. Söylev and M. G. Richardson, "Corrosion inhibitors for steel in concrete: state-of-the-art report", *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 609-622, 2008.
- [5] M. Ormellese, M. Berra, F. Bolzoni and T. Pastore, "Corrosion inhibitors for chlorides induced", *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 536, 2006.
- [6] M. B. Valcarce and M. Vázquez, "Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: the effect of chloride and nitrite ions", *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 5007-5015, 2008.
- [7] M. Collepardi, R. Fratesi, G. Moriconi, V. Corradetti and L. Coppola, "Use of nitrite salt as corrosion inhibitor admixtures in reinforced concrete structures immersed in sea-water", in *Proc. of the Int.RILEM Symp. on Admixtures for concrete*, Barcellona, Vazquez, Ed., London, Chapman and Hall, 1990, p. 279-288.
- [8] N. Berke and A. Rosenberg, "Calcium Nitrite inhibitor in Concrete", in *Proceedings of the International RILEM Symposium, Admixture for Concrete Improvement of Properties*, E. Vázquez, Ed., London, Chapman and Hall, 1990, pp. 297-315.
- [9] U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen and Ø. Vennesland, "Critical chloride content in reinforced concrete - A review", *Cement and Concrete Research*, vol. 39, p. 1122-1138, 2009.
- [10] U. Angst e Ø. Vennesland, "Critical chloride content in reinforced concrete", in *Concrete repair, rehabilitation and retrofitting II*, A. e. al., A cura di, London, Taylor & Francis Group, 2009, pp. 311-317.
- [11] C. L. Page, "Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures", *Nature*, vol. 258, pp. 514-515, 1975.
- [12] L. Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore and P. Pedferri, "Stainless Steel Behaviour in Simulated Concrete Pore Solution", *British Corrosion Journal*, vol. 31, no. 3, pp. 218-222, 1996.
- [13] D. A. Hausmann, "Steel corrosion in concrete - how does it occur? ", *Material Protection*, vol. 6, no. 11, pp. 19-23, 1967.
- [14] V. K. Gouda, "Corrosion and inhibition of reinforcing steel: 1. Immersed in alkaline solution", *British Corrosion Journal*, vol. 5, no. 5, pp. 198-203, 1970.
- [15] S. Goni and C. Andrade, "Synthetic Concrete Pore Solution Chemistry and Rebar Corrosion Rate in the Presence of Chlorides", *Cement and Concrete Research*, vol. 20, pp. 525-539, 1990.
- [16] S. Diamond, "Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures", *Cement and Concrete Aggregate*, vol. 8, no. 2, pp. 97-102, 1986.
- [17] T. Yonezawa, V. Ashworth and R. P. M. Procter, "Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete", *Corrosion*, vol. 44, no. 7, pp. 489-499, 1988.
- [18] M. Alonso and M. Sanchez, "Analysis of the variability of chloride threshold values in the literature", *Materials and Corrosion*, vol. 60, no. 8, pp. 631-637, 2009.
- [19] G. K. Glass and N. R. Buenfeld, "The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete", *Corrosion Science*, vol. 39, no. 5, pp. 1001-1013, 1997.
- [20] N. S. Berke, F. Gianetti, P. G. Tourney and Z. G. Matta, "The use of calcium nitrite corrosion inhibitor to improve the durability of reinforced concrete in the Arabian Gulf", in *Deterioration and repair of reinforced concrete in the Arabian Gulf*, Vol. II, G. L. MacMillan, Ed., Bahrain, BSE, 1993, pp. 873-885.
- [21] M. Tullmin, L. Mammoliti, R. Sohdi, C. M. Hansson and B. Hope B., "The passivation of reinforcing steel exposed to synthetic pore solution and the effect of calcium nitrite corrosion inhibitor", *Cement Concrete and Aggregate*, vol. 17, no. 2, p. 134-144, 1995.
- [22] F. Gianetti, "Corrosion Inhibitor", *Concrete Engineering International*, no. 3,4, pp. 2-10, 1998.
- [23] J. A. Gonzalez, E. Ramirez and A. Bautista, "Protection of steel embedded in chloride-containing concrete by means of inhibitors", *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 4, p. 577-589, 1998.
- [24] C. Andrade, C. Alonso and J. Gonzales, "Some Laboratory Experiments in inhibitor effect of sodium nitrite on reinforcement corrosion", *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 8, no. 2, pp. 110-116, 1986.
- [25] J. Tritthart and P. F. G. Banfill, "Nitrite binding in cement", *Cemento and Concrete Research*, vol. 31, no. 7, pp. 1093-1100, 2001.
- [26] M. Cabrini and T. Pastore, "Effect of chemical substances on localized corrosion of steel in alkaline environments and concrete" in "Frontiers in Corrosion Science and Technology", *Proceedings of 15th International Corrosion Congress, Granada, September 22 - 27, 2002*, Red Hook, NY, Curran Associated, 2002, pp. 2481-2488.
- [27] T. Pastore, M. Cabrini, L. Coppola, S. Lorenzi, P. Marcassoli e A. Buoso, "Evaluation of the corrosion inhibition of salts of organic acids in alkaline solutions and chloride contaminated concrete", *Materials and Corrosion*, vol. 62, n. 2, pp. 187-195, 2011.
- [28] C. Monticelli, A. Frignani and G. Trabaneli, "Corrosion inhibition of steel in chloride-containing alkaline solution", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, pp. 527-535, 2002.
- [29] C. Monticelli, A. Frignani and G. Trabaneli, "A study of corrosion inhibitors for concrete application", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 635-642, 2000.
- [30] M. Sánchez, J. Gregori, M. C. Alonso, J. J. García-Jareño e F. Vincente, "Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores", *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 47-53, 2006.
- [31] J. Feis, H. W. Pickering and K. Osseo Asare, "Interpretation of impedance data for reinforced steel in alkaline solution containing chlorides and acetate", *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 12-13, pp. 1921-1929, 1988.
- [32] S. Joiret, M. Keddad, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, C. Rangel and H. Takenouti, "Use of EIS, ring disk electrode, EQCM and Raman Spectroscopy to study the film oxides formed on iron in 1M NaOH", *Cement & Concrete Composites*, vol. 24, p. 7-15, 2002.
- [33] C. Andrade, M. Keddad, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, C. M. Rangel and H. Takenouti, "Electrochemical behavior of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry", *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 3905-3912, 2001.
- [34] F. R. Foulkes and P. McGrath, "A rapid cyclic voltammetry method for studying cement factors affecting the corrosion of reinforced concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 873-883, 1999.
- [35] L. Öjefors, "SEM Studies of Discharge Products from Alkaline Iron Electrodes", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 123, no. 11, pp. 1691-1699, 1976.

- [36] R. S. Schrebler Guzmán, J. R. Vilche and A. J. Arvia, "The potentiodynamic behaviour of iron in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, vol. 24, no. 4, pp. 395-403, 1979.
- [37] R. S. Schrebler Guzmán, J. R. Vilche and A. J. Arvia, "The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline aqueous solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 11, no. 5, pp. 551-559, 1981.
- [38] O. A. Albani, J. O. Zerbino, J. R. Vilche and A. J. Arvia, "A comparative electrochemical and ellipsometric study of iron electrodes in different alkaline electrolytes", *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 11, pp. 1403-1411, 1986.
- [39] J. T. Hinatsu, W. F. Graydon and F. R. Foulkes, "Voltammetric behaviour of iron in cement II: effect of sodium chloride and corrosion inhibitor additions", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 20, no. 5, pp. 841-847, 1990.
- [40] L. Freire, X. R. Nóvoa, M. F. Montemor and M. J. Carmizim, "Study of passive film formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, pp. 962-972, 2009.
- [41] M. F. Montemor, A. M. P. Simões and M. G. S. Ferreira, "Chloride-induced corrosion of reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques", *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, pp. 491-502, 2003.
- [42] S. Trasatti, "Oxygen Evolution", in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Vol.2, J. Garcke, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand and B. Scrosati, Eds., Amsterdam, Elsevier, 2009, pp. 49-55.
- [43] O. De Rincón, O. Pérez, E. Paredes, Y. Caldera, C. Urdaneta and I. Sandoval, "Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor", *Cement Concrete Composites*, vol. 24, pp. 869-881, 2002.
- [44] ACI Committee 212, "Chemical Admixtures for concrete", *ACI Material Journal*, vol. 86, no. 3, pp. 297-327, 1989.
- [45] C. Page, V. T. Ngala and M. M. Page, "Corrosion Inhibitors in Concrete repair system", *Magazine of Concrete Research*, vol. 52, no. 1, pp. 25-37, 2000.
- [46] C. Page, "Aspect of the performance of corrosion inhibitors applied to reinforced concrete", in *Proceedings of the ninth european symposium on corrosion inhibitors*, Ferrara, 2000.
- [47] P. Garcés, P. Saura, A. Méndez, E. Zornoza and C. Andrade, "Effect of nitrite in corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores of concrete in the propagation period", *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 498-509, 2008.
- [48] V. Ngala, C. Page and M. Page, "Corrosion Inhibitor system for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: calcium nitrite", *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 2073-2087, 2002.
- [49] M. Yamaguchi, H. Nishihara and K. Aramaki, "The inhibition of pit growth on a iron surface in a borate buffer solution containing chloride ion by inhibitors classified as soft bases in the HSAB principle", *Corrosion Science*, vol. 37, no. 4, pp. 571-585, 1995.
- [50] M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli and A. Brenna, "A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete", *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 2959-2968, 2009.
- [51] D. J. Kalota and D. C. Silverman, "Behavior of Aspartic Acid as a Corrosion Inhibitor for Steel", *Corrosion*, vol. 50, no. 2, pp. 138-145, 1994.

Study of localized corrosion of steel reinforcement in inhibited Alkaline solutions

Keywords: Reinforced concrete - Localized corrosion - Critical chloride content - Inhibitor

The paper is oriented to the study of chlorides corrosion of carbon steel in simulating alkaline concrete pore solutions. Cyclic voltammeteries (CV) were performed in order to evaluate the influence of pH, in the range of 12.6-13.8, on the inhibiting properties of nitrite and anions of two organic acid, lactate and aspartate, on localized corrosion initiation. The results confirm that the corrosion resistance of steel in solutions with the same pH of concrete is strictly dependent upon the chlorides-alkalinity ratio (Figures 6, 7). The inhibitors showed an additive contribute to alkalinity with different weight for the three substances considered during testing.

The CV tests were performed in aerated solutions at room temperature on disk specimens machined from a carbon steel bar, with an exposed surface of 0.67 cm². Disk electrode (RDE) rotating at 2500 rpm was employed for reducing the effect of diffusion. The test was performed after conditioning of the working electrode at -1 V vs SCE for 60 s, re-equilibration for 15 s and two polarization cycles between -1.7 and + 1 V vs SCE at 50 mV / s scan rate.

Before test, the specimen was passivated in the test solution for 72 hours to grant the formation of a stable protective layer on the steel surface without chloride addition. The inhibitors were added into the passivation solution before the immersion of specimen, at different concentrations, 0.01, 0.1 and 1 M for sodium nitrite, 1 M for sodium lactate and 0.1 M for sodium aspartate. Two characteristic potentials related to pitting initiation susceptibility, $E_{1,1st}$ and $E_{1,2nd}$, were derived by the first and the second CV cycle, respectively (Figures 1, 3, 4, 5). The results confirm that the critical threshold for localized corrosion initiation can be expressed as a function of a critical $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio; the probability of pitting initiation is low in the case of $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio lower than 0.6 (eqs. 1-4). The nitrite addition causes an increment in the critical $[Cl^-] / [OH^-]$ ratio (Figure 8-10) that can be quantified by introducing an efficiency parameter f^* (eq. 9; Figure 13). This parameter defines the effectiveness of the inhibitor compared to alkalinity. It is about one for nitrite ions. Thus, nitrite ions show an inhibition of corrosion initiation similar to that of hydroxyl ions. For aspartate ions (Figure 11), f^* depends upon pH (Figures 14, 15); above 12.6, the higher the pH, the higher the f^* was noticed. At pH equal to 13.8, the aspartate showed a f^* value higher than nitrites at the same concentration.

Sodium lactate showed an almost nil f^* parameter, denoting a negligible inhibition on pit initiation (Figure 12). Thus, the positive effect observed during previous long-term tests on concrete specimens should be ascribed to an effect on the propagation phase rather than initiation of the localized corrosion.