

Monitoraggio della corrosione nelle barre di rinforzo per le strutture in cemento armato

Corrosion monitoring of rebars in reinforced concrete structures

F. Arduini, N. Colozza – Dip. di Scienze Chimiche e Tecnologiche, Università di Roma “Tor Vergata”

A.Sassolini - ARPA Lazio, Rieti

D. Abruzzese, A. Micheletti, A. Tiero - Dip. di Ing. Civile e Ing. Informatica, Università di Roma “Tor Vergata”

In Italia l'interesse per il monitoraggio strutturale è recentemente aumentato, anche in conseguenza di alcuni drammatici crolli di importanti infrastrutture. Spesso la valutazione della salute di una struttura è il risultato della valutazione visiva da parte di esperti, almeno inizialmente. Il cemento armato è uno dei materiali da costruzione più adottati per le infrastrutture e gli edifici, nell'ultimo mezzo secolo, ma la sua durabilità è in grande discussione, anche perché legata alla condizione delle barre metalliche dell'armatura. In condizioni normali le barre sono protette dalla corrosione in quanto circondate dalla matrice di calcestruzzo. Ma quando l'alcalinità del calcestruzzo diminuisce rispetto al suo valore ottimale, per vari motivi, le barre di armatura sono a rischio corrosione. Questo documento si propone di mostrare come sia possibile monitorare le condizioni delle barre di rinforzo in acciaio utilizzando sensori elettrochimici stampati miniaturizzati ed economici combinati con strumentazione portatile. Sebbene tale attività non fornisca al momento una valutazione quantitativa del danno strutturale, sembra almeno fornire informazioni particolarmente rilevanti per monitoraggi ulteriori sulle condizioni del materiale, sollecitando le contromisure di ripristino per estendere la durata e la sicurezza della struttura.

Parole chiave: corrosione, cemento armato, barre di armatura, sensori elettrochimici

In Italy the interest in structural health monitoring has recently increased, also as a result of some dramatic collapse of important infrastructures. Often the health assessment of a structure is the result of visual evaluation by experts, at least initially. Reinforced concrete has been one of the most adopted building material for infrastructures and buildings in the last half century, but its durability is still controversial, also because it is linked to the conditions of the steel reinforcing bars. In normal conditions, bars are protected against corrosion as they are surrounded by the concrete matrix. But when the concrete alkalinity decreases with respect its optimal level, for various reasons, the reinforcing bars are at risk of corrosion. This document aims to describe how it is possible to monitor the condition of steel reinforcing bars by using miniaturized and cost-effective printed electrochemical sensors combined with portable instrumentation. Although this activity does not currently provide a quantitative assessment of the structural damage, it seems at least to provide noteworthy information for further investigations, suggesting to apply countermeasures to extend the duration and the safety of the structure.

Keywords: corrosion, reinforced concrete, rebar, embedded electrochemical sensor

IL DEGRADO DEL MATERIALE DA COSTRUZIONE

Sin dall'epoca romana è stato osservato il progressivo decadimento delle strutture, principalmente edifici e tra le infrastrutture soprattutto i ponti. Si dice che gli architetti romani, allo scopo di garantire lunga durata delle loro case,

abbiano preferito quasi immediatamente usare materiali "duri" come la pietra invece di materiali "morbidi" (legno), a differenza, ad esempio, delle popolazioni nell'area giapponese, cinese, o in generale dell'area asiatica. Il continuo sviluppo della tecnologia costruttiva ha spinto gli architetti romani a migliorare progressivamente il materiale "duro" utilizzando la malta come colla per le pietre; poi più tardi la semplice malta diventa idraulica grazie all'aggiunta di qualche nuovo ingrediente (pozzolana, materiale vulcanico dalla città di Puteolis, oggi Pozzuoli, vicino a Napoli). Quella straordinaria tecnologia raggiunta ha dato ai monumenti del I-III secolo d.C., ma anche ai semplici edifici privati, la possibilità di sopravvivere in buone condizioni per migliaia di anni. Possiamo leggere interessanti quanto precise annotazioni su questo materiale romano sul "De Architectura", di Vitruvio, che visse all'inizio del I sec. Vitruvio non poté osservare e annotare i grandi e sorprendenti miglioramenti fatti circa due secoli dopo dagli architetti dell'imperatore Adriano. Sfortunatamente, non abbiamo molte informazioni sulla tecnologia avanzata del calcestruzzo utilizzato nella Villa Adriana a Tivoli. Il periodo oscuro del Medioevo frenò molto il progresso nella costruzione, se escludiamo le costruzioni di magnifiche cattedrali gotiche. Infatti la tecnologia del cemento non migliorò molto, in generale, anche durante il Rinascimento, anche con altre costruzioni religiose importanti in Italia, come le due cupole di S. Maria del Fiore, a Firenze, di Brunelleschi e S. Pietro a Roma, di Michelangelo. Dobbiamo aspettare fino alla fine del XIX secolo per vedere la fioritura delle numerose ricerche sul cemento moderno, con Chatelier e con Hennebique, con applicazioni su alcuni ponti moderni.

L'invenzione del "nuovo" cemento, la cosiddetta "Portland" dal colore della roccia dell'isola omonima, ha dato inizio alla produzione moderna di questo materiale, candidato, come promesso dai suoi inventori, ad essere materiale "eterno", o, come disse in seguito P. L. Nervi, la "pietra liquida". L'invenzione del nuovo calcestruzzo è stata migliorata molto perché nel cemento armato la barra di ferro è stata utilizzata per assorbire lo sforzo di trazione, e questo ha dato al "nuovo" calcestruzzo anche un valore superiore al cemento romano. Ma i primi fan del cemento armato oggi avranno un'opinione diversa su questo materiale composito. Infatti la barra di ferro, se non ben protetta, si arrugginisce in 20-40 anni, a volte anche prima, riducendo drasticamente l'efficacia della sezione trasversale dell'elemento strutturale. D'altra parte, il calcestruzzo, se esposto ad un ambiente aggressivo, o prodotto senza particolare prestare attenzione alla sua qualità, potrebbe evidenziare diversi punti deboli, come la porosità, il decadimento chimico/meccanico per la carbonatazione, il copriferro insufficiente, lo *spalling* dovuto alle barre arrugginite. Questo doppio fenomeno ha scoraggiato drammaticamente l'iniziale concezione del cemento armato come un materiale eterno.

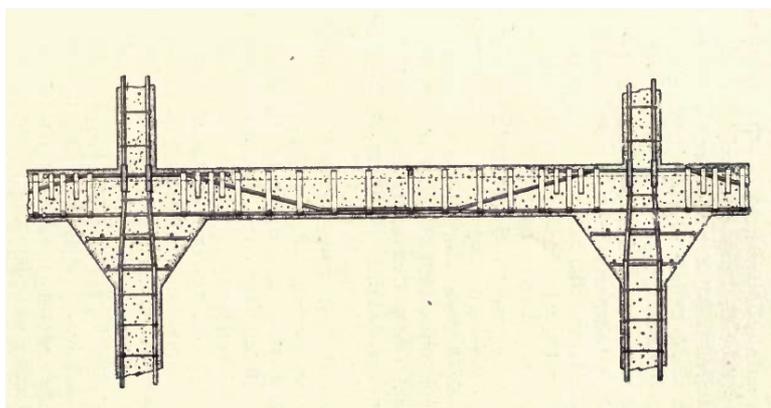


Fig. 1 – Disposizione tipica di armature di rinforzo per travi e pilastri (da Hennebique, 1894) - *Typical arrangement of reinforcement for beams and column (from Hennebique, 1894)*

LE DRAMMATICHE CONSEGUENZE DEL DEGRADO DEL CEMENTO ARMATO. IL RUOLO DELLA CORROSIONE DELLE BARRE DI FERRO DI RINFORZO.

Il recente collasso avvenuto in Italia e in altre parti del mondo dei vecchi ponti costruiti con il "nuovo" cemento sono un evidente segno della durata limitata del cemento armato. Il calcestruzzo dei ponti è più vulnerabile rispetto a quello

dell'edificio coperto da intonaco, poiché è esposto permanentemente alle condizioni meteorologiche, incluso l'inquinamento da acido, pioggia acida, vento e conseguentemente corrosione per le barre d'acciaio, *spalling* e perdita delle armature.



Fig. 2 – Aggregato arrotondato e liscio nel cemento degli anni '50 (materiale di fiume) - *Round and smoothed aggregate in 50's concrete*



Fig.3 – Fenolftaleina che mostra il livello di carbonatazione nel calcestruzzo. Il calcestruzzo carbonatato è bianco - *Phenolphthalein showing the level of carbonation in concrete. The carbonated concrete is white*



Fig. 4 – Barre longitudinali e staffe corrose in una trave in cemento armato - *Corroded longitudinal bars and stirrups in reinforced concrete beam*

LE TECNICHE ESISTENTI PER PREVENIRE LA CORROSIONE NEL CEMENTO ARMATO

Dopo più di un secolo di uso del cemento armato, possiamo alla fine riconoscere che la vita a lungo termine (quasi eterna) della "pietra fluida" (P.L. Nervi, 1955), facile da modellare, era un'illusione. La grande diffusione del "nuovo" materiale da costruzione, dovuto alla facilità di gestione e all'economia indiscussa, ha incoraggiato molto lo sviluppo di nuove case, nuovi quartieri, nuove città. Possiamo facilmente affermare che la maggior parte degli edifici della ricostruzione delle città europee dopo la seconda guerra mondiale sono stati realizzati con cemento armato. Ora, dopo circa settanta anni, possiamo sperimentare la debolezza di quelle strutture.

Il calcestruzzo, di per sé, non è un materiale con una scadenza nel tempo. Di solito la durata limitata del materiale è dovuta ad altri problemi laterali. Ad esempio, dopo la seconda guerra mondiale, in Europa, c'era ancora grande povertà di mezzi, attrezzature, materiali, ovviamente anche nel settore della costruzione. Il calcestruzzo sembrava un materiale affidabile ed economico da utilizzare per nuove costruzioni, edifici e ponti. Ma il controllo di qualità era ancora all'inizio, e anche la semplice composizione del calcestruzzo poteva essere influenzata dalla qualità della polvere di cemento (cotta o non ben cotta), dalla sabbia di "spiaggia" (ancora con un po' di sale), dagli inerti arrotondati e liscio, provenienti dalle rive dei fiumi o dalle spiagge. La lavorabilità induceva ad aumentare l'acqua di impasto, che poi aumentava la

porosità del calcestruzzo finale. La sabbia e gli inerti portavano con sé il sale, che diventava una causa di danno per il calcestruzzo, le pietre rotonde riducevano l'interazione tra la matrice (cemento) e l'aggregato. Tutte queste situazioni si traducevano, e si traducono tutt'oggi, spesso in un calcestruzzo apparentemente buono, istantaneamente, ma con una limitata capacità di durata.

Ora, come sappiamo, il controllo di qualità, il mix design, l'avanzatissimo livello di conoscenza del chimismo del calcestruzzo e quindi l'adozione di sostanze chimiche aggiuntive per "progettare" un calcestruzzo adatto a usi diversi (controllo della temperatura, lavorabilità, impermeabilità, resistenza, ...) sembrano muoversi in una direzione di miglioramento del cemento armato.

MONITORAGGIO A LUNGO TERMINE PER STRUTTURE IN CEMENTO ARMATO

Quello che possiamo immaginare è individuare una tecnica di monitoraggio affidabile per valutare il decadimento del calcestruzzo e conseguentemente la corrosione associata delle barre d'acciaio. Infatti se al momento non possiamo, se non esponendo direttamente la barra alla nostra vista, conoscere se e quanto un'armatura immersa nella matrice calcestruzzo sia aggredita dalla corrosione, possiamo, con un certo ragionamento deduttivo, fornirne la probabilità.

Infatti, sappiamo che il processo di corrosione si rende possibile quando le barre di armatura perdono la protezione del calcestruzzo, e che questo avviene quando il livello di pH della matrice scende circa al di sotto di 10. A livello chimico, quando il pH del calcestruzzo è maggiore di 12, le barre dell'armatura sono ricoperte di un film passivante di ossido metallico che protegge l'armatura stessa dai fenomeni che generano la sua corrosione. Tale film può però essere danneggiato o del tutto distrutto quando le condizioni del calcestruzzo diminuiscono il pH. Appare quindi evidente che se si potesse monitorare in maniera continua il livello di pH nel calcestruzzo, ed addirittura tracciarne la tendenza nel tempo, potremmo considerare con una buona probabilità il rischio possibile di corrosione per le barre di armatura.

I metodi attualmente utilizzati per la misura del pH del calcestruzzo richiedono operazioni distruttive, ovvero il campionamento di diverse porzioni consistenti di calcestruzzo, ad esempio attraverso carotaggio, per quindi effettuare le analisi necessarie in laboratorio. Una rapida valutazione del pH del calcestruzzo può essere effettuata attraverso l'esame visivo utilizzando un indicatore colorimetrico, la fenoltaleina: questa viene vaporizzata su una superficie sufficientemente ampia di calcestruzzo, osservando la comparsa di colorazione o meno. La tipica colorazione rosa intenso indica un $\text{pH} \geq 9$, mentre l'assenza di colorazione indica un $\text{pH} < 9$ (Fig. 3). Tuttavia tale tecnica è consente di ottenere solo una stima approssimativa dello stato di corrosione del calcestruzzo (Mocco, 2015).

Nel laboratorio di chimica analitica dell'Università di "Tor Vergata" si sta sviluppando un sensore potenziometrico per il monitoraggio in continuo e non invasivo del pH del calcestruzzo, come alternativa a basso costo, di facile utilizzo e applicabile direttamente sul campo. Il principio di funzionamento di tale sensore risiede nell'utilizzo di polimeri conduttivi sensibili agli ioni idrogeno, e quindi in grado di fornire una misura del pH di un campione, sotto forma di una variazione di potenziale elettrico misurato. La costruzione di tale sensore prevede l'impiego di dispositivi analitici basati sull'utilizzo di carta, la cui porosità consente l'applicazione dei sensori alla misura potenziometrica anche su superfici solide e irregolari, quale il calcestruzzo. Tale sensore può rappresentare uno strumento analitico innovativo, immediato e di facile applicazione per il monitoraggio del pH di costruzioni in cemento, in grado di garantire una affidabilità della misura competitiva rispetto alle analisi distruttive da laboratorio.

RISULTATI DI LABORATORIO PER LA VALUTAZIONE DELLA CORROSIONE IN CORSO IN UNA BARRA DI ARMATURA

Di solito la corrosione avviene perché l'ossigeno arriva a contatto con l'acciaio, o per la presenza di diverso potenziale elettrico, in punti distanti degli elementi metallici, che provoca un processo elettrolitico, con il decadimento dell'acciaio in uno dei due punti. La prima situazione si verifica quando il rivestimento in calcestruzzo riduce o perde la sua capacità di proteggere la barra d'acciaio sotto la "pelle".

Quindi, dovremmo anche riconoscere che può accadere che la barra di armatura per cemento armato possa avere in diverse aree separate un diverso livello di energia. Il calcestruzzo funge da elettrolita e la connessione metallica è fornita dalle legature o dalla barra stessa. La corrosione è un processo elettrochimico che coinvolge il flusso di cariche (elettroni e ioni). In questa situazione gli atomi di ferro perdono elettroni e si muovono nel cemento come ioni ferrosi.

Il metodo principale utilizzato per la valutazione del potenziale di corrosione si basa sull'impiego di un elettrodo di rame/solfato di rame (CSE) (Morris, 2002). In dettaglio, si utilizza un potenziostato per misurare la differenza di potenziale tra l'elettrodo CSE, usato come elettrodo di riferimento, e una barra dell'armatura stessa del cemento. Generalmente, il potenziale misurato in questo modo è maggiore di -0.2 V se la barra è protetta dal film passivante di ossidi metallici, mentre è minore di -0.35 V nel caso in cui la barra è esposta a fenomeni di corrosione. Tale elettrodo deve essere posto in contatto con il cemento attraverso l'utilizzo di una spugna imbevuta, al fine di garantire una buona conducibilità tra l'elettrodo e il cemento stesso.

Nel laboratorio di chimica analitica dell'Università di Roma "Tor Vergata" si sta sviluppando un sensore potenziometrico miniaturizzato stampato su carta per la misura del potenziale di corrosione utilizzando il principio di misura sviluppato recentemente con un sensore stampato su poliestere e combinato con un gel di agarosio (Sassolini et al., 2019). Tale sensore è stato ottenuto attraverso stampa serigrafica, una tecnica che consente la produzione in massa di questi dispositivi e a basso costo (meno di 1 euro a sensore), mediante l'utilizzo di inchiostri conduttivi. Tale sensore, essendo stampato su un supporto flessibile di poliestere, risulta più resistente del sensore CSE e di facile maneggevolezza. La misura del potenziale può essere effettuata mettendo a contatto il sensore stampato con la superficie del calcestruzzo impiegando un gel di agarosio, il quale consente di completare la cella elettrochimica a tre elettrodi, agendo da elettrolita di supporto. Il potenziale misurato può essere misurato utilizzando un potenziostato e un pc portatili, realizzando quindi un metodo applicabile sul campo, come mostrato in Fig. 5. L'approccio utilizzato offre il vantaggio di consentire una valutazione immediata dello stato di deterioramento del cemento (con tempi di analisi di circa 1 minuto) senza comportare un intervento né distruttivo, né invasivo. Inoltre, il setup sperimentale risulta essere a basso costo e di facile utilizzo, nonché particolarmente eco-sostenibile grazie alla scelta di materiali e reagenti a basso impatto ambientale.

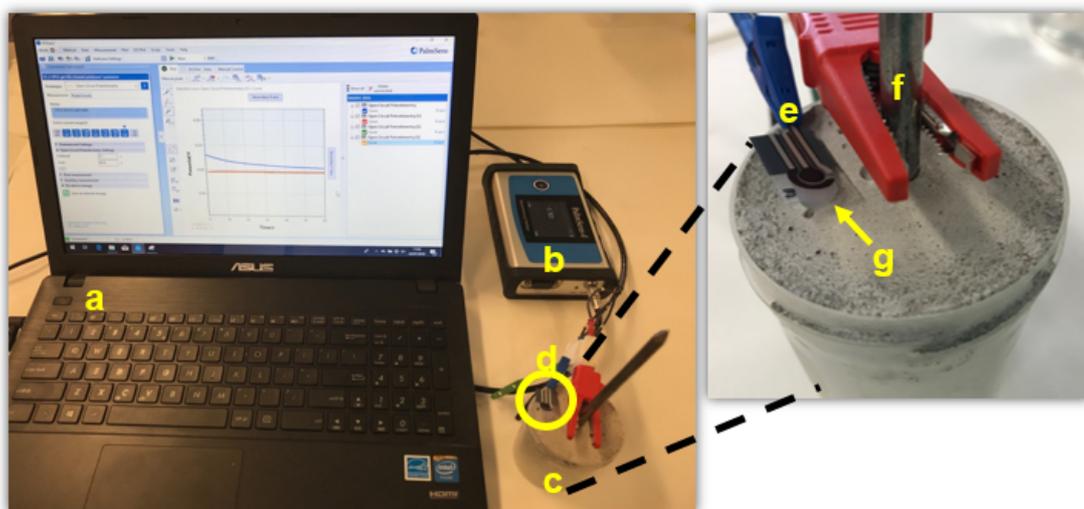


Fig. 5. Immagini del setup sperimentale utilizzato per la misura del potenziale di corrosione: a) computer portatile; b) potenziostato portatile; c) campione di cemento; d,e) sensore elettrochimico sviluppato; f) barra di ferro integrata nel campione di cemento; g) porzione di gel di agarosio utilizzato per la misura - *Images of the experimental setup used to measure the corrosion potential: a) laptop computer; b) portable potentiostat; c) concrete sample; d, e) developed electrochemical sensor; f) integrated iron bar in the cement sample; g) portion of agarose gel used for the measurement*

I sensori potenziometrici sviluppati sono stati applicati per la misura potenziometrica su campioni di cemento contenenti agenti depassivanti in quantità controllate, ovvero carbonati (NaHCO_3) e cloruri (CaCl_2). L'analisi ha rivelato una differenza significativa del potenziale misurato rispetto a campioni di cemento di controllo (in assenza di agenti passivanti), sia nel caso di campioni di cemento contenenti cloruri (Fig. 6), sia nel caso di campioni di cemento contenenti carbonati (Fig. 7). Nello specifico, il potenziale misurato in campioni contenenti carbonati o cloruri risulta essere molto più negativo del potenziale misurato per campioni di cemento di controllo, in accordo con quanto riportato in studi di letteratura, nei quali è stata osservata un'analogia diminuzione del potenziale misurato per campioni contenenti tali agenti depassivanti (Elsener, 2003). In questo modo, è stata dimostrata l'applicabilità del sensore miniturizzato sviluppato per valutare lo stato di conservazione del cemento armato.

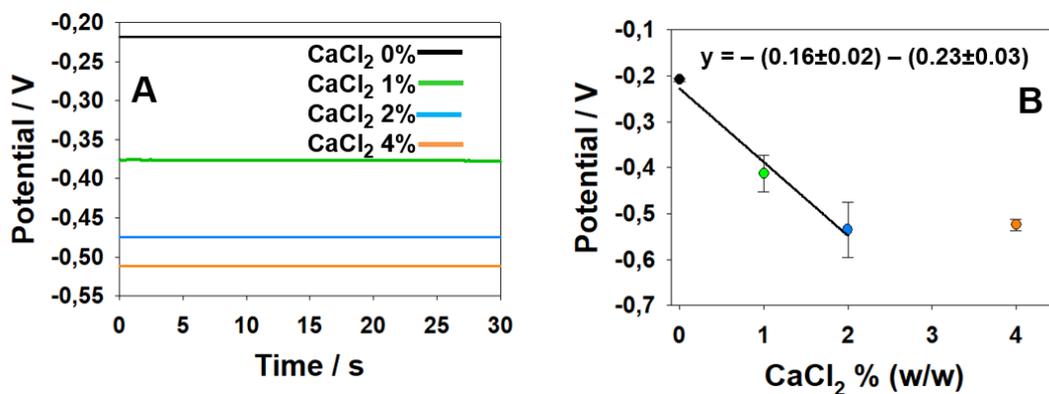


Fig. 6. A) Misure potenziometriche effettuate con il sensore sviluppato per un campione di cemento di controllo (curva nera) e campioni di cemento contenenti quantità crescenti di CaCl_2 . B) Correlazione lineare tra il potenziale misurato e la quantità di CaCl_2 (elaborata per $n = 3$ repliche della misura) - *Potentiometric measurements performed with the developed sensor for a concrete referring sample (black curve) and concrete samples containing increasing amounts of CaCl_2 . B) Linear correlation between the measured potential and the amount of CaCl_2 (processed for $n = 3$ replicas of the measurement (figure reproduced from [14], with permission of Elsevier, license # 4621271494276).*

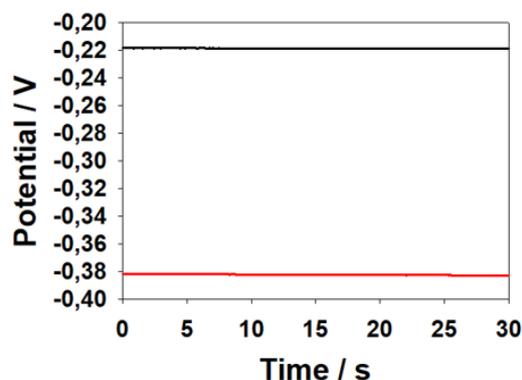


Fig. 7. Misure potenziometriche effettuate con il sensore sviluppato per un campione di cemento di controllo (curva nera) e un campione di cemento contenente NaHCO_3 avente pH = 9 (curva rossa) - *Potentiometric measurements performed with the developed sensor for a concrete referring sample (black curve) and concrete samples containing NaHCO_3 having pH = 9 (red curve). (Figure reproduced from [14], with permission of Elsevier, license # 4621271494276).*

CONCLUSIONI

La necessità di poter individuare, localizzare e quantificare il processo di corrosione potenziale in atto nelle barre di armatura di una struttura in cemento armato è funzionale nei confronti dei problemi economici connessi con la manutenzione e la riabilitazione della struttura, ma lo è anche nei confronti della valutazione della sicurezza che, nel tempo, come ci è stato insegnato da catastrofici eventi, si riduce e non aumenta, se non contrastata da tempestivi interventi.

Nel lavoro è stata presentata una tecnica, ancora in via di sviluppo, che permette di valutare se una zona del calcestruzzo ha ancora le sue proprietà protettive nei confronti delle barre di acciaio, o se invece le caratteristiche del calcestruzzo si sono degradate. Fondamentale risulta anche la misurazione della differenza di potenziale tra due punti, nel caso in cui la barra sia, anche solo superficialmente, attaccata, è evidente che in quel punto si creeranno delle zone di picco di tensione dovuti alla riduzione della sezione da considerare. I risultati ottenuti sono molto incoraggianti, e ci spingono a considerare nel futuro di applicare questa tecnica ad attività di monitoraggio permanente di strutture in cemento armato e acciaio, per poter leggere la tendenza di decadimento eventuale del calcestruzzo e conseguentemente la resistenza degli elementi strutturali, la loro sicurezza e la vita residua.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia l'Ing. Gianluca Scarano per la preparazione dei campioni di cemento. Questo lavoro ha ricevuto il contributo del Ministero dell'Istruzione dell'Università e della Ricerca della Repubblica Italiana, Progetto INNOCONCRETE, Cooperazione Scientifica e Tecnologica bilaterale Italia/Svezia, e il contributo del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ingegneria Informatica dell'Università di Roma "Tor Vergata", Progetto Moni2Bsafe – Mission Sustainability.

BIBLIOGRAFIA

- [1] POLDER, R., *Corrosion of Steel in Concrete, Prevention, Diagnosis, Repair*, Wiley-Vch Verlag Editor, (2004)
- [2] JL.BOSC, *Joseph Monier et la naissance de ciment armé*, Ed. du Linteau, Paris, (2001)
- [3] COLLEPARDI, M., *Il nuovo calcestruzzo*, Tintoretto ed., Villorba (TV), (2006)
- [4] VACCHELLI G., *Le costruzioni in calcestruzzo ed in cemento armato*, Hoepli ed., Milano, (1900)
- [5] VISCARDINI M, MORSCH E., *Teoria e pratica del cemento armato*, Hoepli ed., Milano, (1910)
- [6] STIEVANIN E., *Studio sperimentale di tecniche per il ripristino e il rinforzo di strutture storiche in cemento armato*, PhD thesis, Padova, (2012)
- [7] COCCIA, S., IMPERATORE S., RINALDI Z., *Influence of corrosion on the bond strength of steel rebars in concrete*, in Materials and Structures, December, (2014)
- [8] IMPERATORE S., RINALDI Z., SPAGNUOLO S., *Experimental behaviour of reinforced concrete tie-rods damaged by corrosion*, Fib Symposium 2019: Concrete - Innovations in Materials, Design and Structures, Krakow, Poland, (May 2019)
- [9] NERVI P.L., *Costruire correttamente*, U. Hoepli, (1955)
- [10] FIANDACA O., *Le béton armé "système Hennebique" a Messina fra XIX e XX secolo*, Aracne ed., Roma, (2014)
- [11] HENNEBIQUE F., *Troisième congrès du Béton de Ciment Armé*, Le Béton Armé 1, (1899)
- [12] MORABITO G., PODESTÀ S., *Edifici storici in conglomerato cementizio armato*, Dario Flaccovio Editore. Palermo, (2015)
- [13] MOCCO E., *Carbonatazione e corrosione del calcestruzzo: prevenzione e rimedi*, <http://www.azichem.it/news/carbonatazione-e-corrosione-del-calcestruzzo-prevenzione-e-rimedi/172>, (2015)
- [14] SASSOLINI A., COLOZZA N., PAPA E., HERMANSSON K., CACCIOTTI I., ARDUINI F., *Screen-printed electrode as a cost-effective and miniaturized analytical tool for corrosion monitoring of reinforced concrete*, Electrochemistry Communications 98, P 69-72, (2019)
- [15] ELSENER B, ANDRADE C, GULIKERS J, POLDER R, RAUPACH M, *Hall-cell potential measurements—Potential mapping on reinforced concrete structures*. Materials and Structures, 36(7), 461-471, (2003)
- [16] MORRIS, W., VICO, A., VAZQUEZ, M., & DE SÁNCHEZ, S. R., *Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements*, Corrosion Science, 44(1), 81-99, (2002).