

LA RIALCALINIZZAZIONE E LA RIMOZIONE ELETTROCHIMICA DEI CLORURI NELLE COSTRUZIONI IN C.A.

Realkalisation and electrochemical chloride removal techniques, developed for rehabilitating carbonated and chloride-containing structures, are presented. Electrolysis and electromigration mechanisms and consequences as well as electrochemical conditions at the reinforcement surface are discussed and compared with cathodic protection ones. Furthermore, possible side effects are considered.

La rialcalinizzazione e la rimozione elettrochimica dei cloruri sono due tecniche di ripristino di opere in cemento armato interessate da fenomeni corrosivi. Si possono applicare rispettivamente a strutture carbonatate o inquinate da cloruri e sono in grado riportare nel calcestruzzo a contatto con le armature valori di pH e tenori di cloruri tali da consentirne la ripassivazione. Entrambe le tecniche hanno già superato la fase di laboratorio e mostrato la loro efficacia su diverse strutture reali, ma non si possono ancora considerare di routine in quanto alcuni loro aspetti, quali ad esempio l'efficienza al variare del tipo di calcestruzzo e della geometria della struttura o gli effetti collaterali a lungo termine, non sono ancora completamente conosciuti.

Lo schema operativo di queste tecniche è identico a quello della protezione catodica (Fig. 1): viene imposta una circolazione di corrente continua tra un opportuno dispositivo anodico collegato al polo positivo di un alimentatore e le armature collegate al polo negativo e che pertanto vengono a funzionare catodicamente. Tuttavia, a differenza della protezione catodica che

Luca Bertolini
Fabio Bolzoni
Bernhard Elsener
Pietro Pedferri

deve operare dal momento in cui viene applicata per tutta la restante vita di servizio della struttura, i trattamenti di rialcalinizzazione e di rimozione dei cloruri durano per un tempo limitato (variabile da una settimana a tre mesi). Di conseguenza, il dispositivo anodico, che nel caso della protezione catodica è parte integrante della struttura, nel caso della rialcalinizzazione e della rimozione elettrochimica dei cloruri viene applicato provvisoriamente all'esterno della stessa per essere poi rimosso ad operazione ultimata.

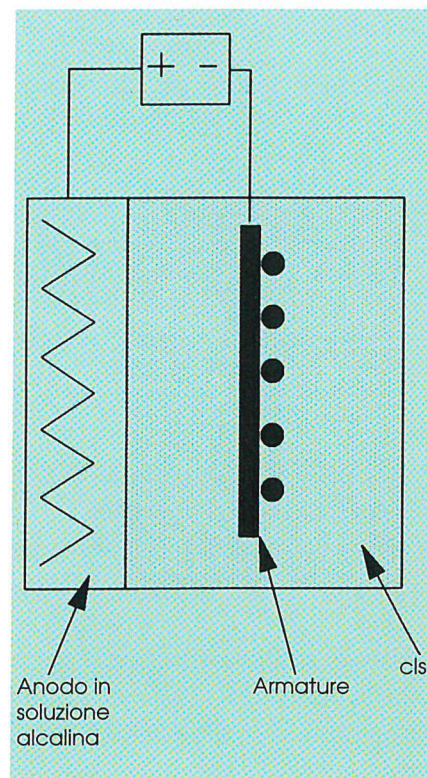
In letteratura si trovano diverse pubblicazioni sull'argomento [1-13]. Nella stesura di questa nota si è fatto particolare riferimento a [1] e a [8] in relazione agli aspetti generali ed a [13] per quanto riguarda il confronto con la protezione catodica.

Figura 1. Schema di funzionamento delle tecniche di rialcalinizzazione o di estrazione di cloruri

LE MODIFICAZIONI INDOTTE DAL PASSAGGIO DI CORRENTE

Il passaggio di corrente attraverso il calcestruzzo tra il sistema anodico e le armature provoca:

- abbassamento di potenziale delle



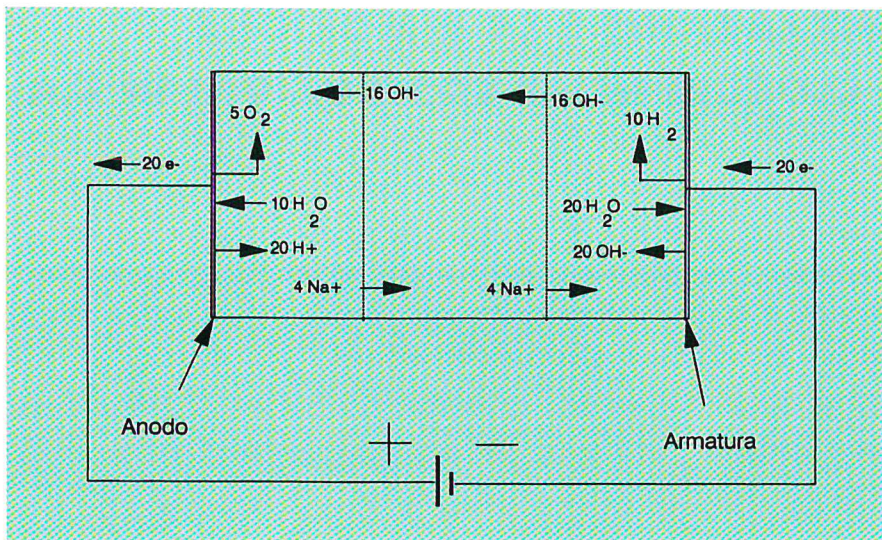


Figura 2. Schematizzazione delle modificazioni che si producono nel calcestruzzo non carbonatato e non inquinato da cloruri in seguito al passaggio di corrente tra anodo e armature.

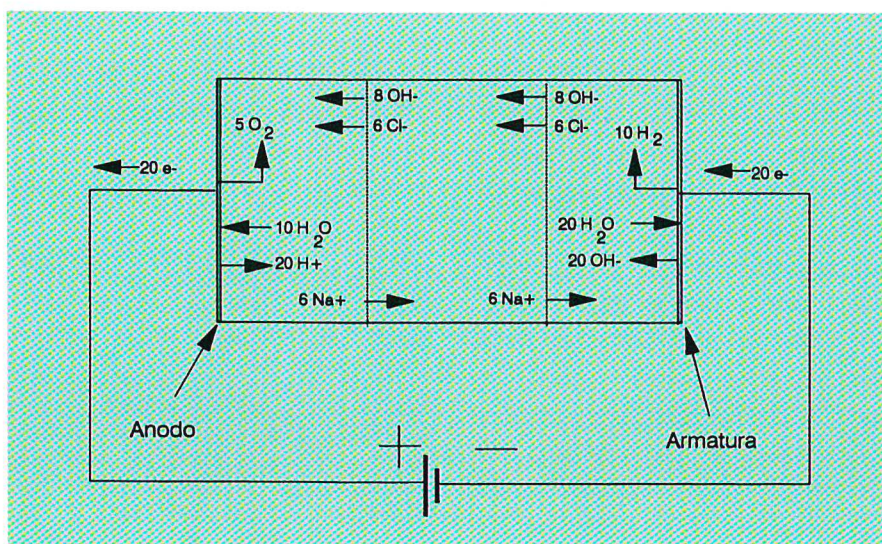


Figura 3. Schematizzazione delle modificazioni che si producono nel calcestruzzo inquinato da cloruri in seguito al passaggio di corrente tra anodo e armature.

armature;

- reazioni elettrochimiche alla superficie dell'anodo e delle armature;
- elettromigrazione di ioni nella soluzione contenuta nei pori del calcestruzzo.

Mentre la protezione catodica sfrutta principalmente i benefici legati all'abbassamento del potenziale delle armature (vedi [13]), le due nuove tec-

niche sfruttano gli effetti di modificazione chimica indotti dalle reazioni anodiche e catodiche e dalla migrazione elettroforetica.

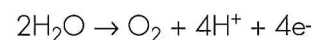
Le reazioni elettrochimiche e i processi di elettromigrazione degli ioni portano a delle disuniformità di composizione nella soluzione presente all'interno dei pori del calcestruzzo. Pertanto hanno luogo anche processi diffusivi che al

contrario tendono ad uniformarne la composizione. Questi ultimi processi sono comunque molto lenti e i loro effetti, se misurati nella scala dei tempi propri del trattamento di rialcalinizzazione o di estrazione dei cloruri, si possono ritenere trascurabili. Naturalmente non lo sono affatto se valutati nella scala dei tempi della vita delle strutture.

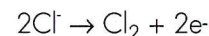
Oltre ai processi indicati, avviene anche un movimento (elettroosmotico) della soluzione presente nei pori del calcestruzzo verso le armature che in questa sede non prendiamo in considerazione perché in generale provoca modificazioni di entità trascurabile.

Le modificazioni prodotte dalle reazioni all'anodo e al catodo

All'anodo. In assenza di cloruri ha luogo la reazione di sviluppo di ossigeno:



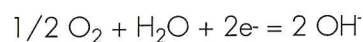
in caso contrario, alle elevate densità di corrente a cui in genere opera il sistema anodico, la reazione predominante è lo sviluppo di cloro:



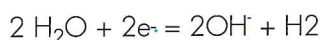
In pratica, il fatto che sull'anodo si sviluppi cloro o invece ossigeno non ha influenza sul processo di rialcalinizzazione o di rimozione dei cloruri che ha luogo all'interno del calcestruzzo. Infatti l'anodo è posto all'esterno della struttura in una soluzione alcalina continuamente rinnovata e quindi con composizione che si può ritenere costante indipendentemente dal tipo di processo anodico. E' invece importante per quanto riguarda la sicurezza degli operatori, essendo il cloro un gas molto tossico. La legislazione americana, ad

esempio, ammette come valore massimo 1 ppm nell'aria a contatto e respirata dagli operatori.

Al catodo. Al catodo ha luogo la reazione di riduzione di ossigeno:



oppure quella di sviluppo di idrogeno:



Alle alte densità di corrente che, come vedremo più avanti, si hanno sulle armature più vicine all'anodo, prevale la seconda delle due reazioni. Alle densità di corrente più basse, che invece si possono avere sulle armature meno favorite dalla distribuzione di corrente, prevale la prima.

A parità di carica scambiata, entrambe le reazioni producono sulla superficie delle armature lo stesso numero di ossidrilici. L'alcalinità prodotta alla superficie delle armature nell'unità di tempo è quindi proporzionale alla densità di corrente indipendentemente dalla reazione che si produce.

La composizione della soluzione all'interno dei pori del calcestruzzo e il numero di trasporto delle diverse specie

Il passaggio di corrente all'interno del calcestruzzo è reso possibile dal movimento cui sono soggetti, sotto l'azione di un campo elettrico, gli ioni presenti nella soluzione contenuta nei pori del calcestruzzo.

La carica è trasportata:

- in parte dagli ioni positivi che si muovono nella stessa direzione della corrente, cioè verso il catodo (nel nostro caso verso le armature);

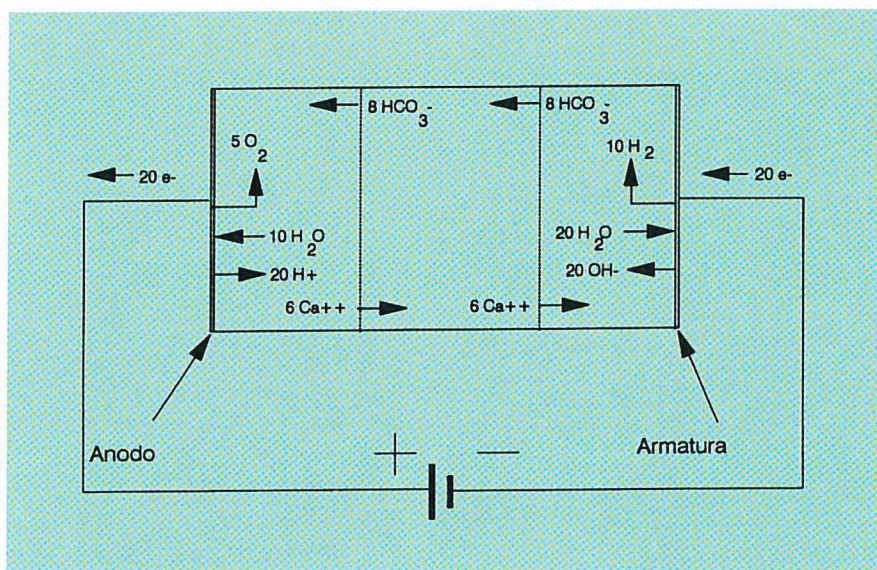


Figura 4. Schematizzazione delle modificazioni che si producono nel calcestruzzo carbonatato in seguito al passaggio di corrente tra anodo e armature.

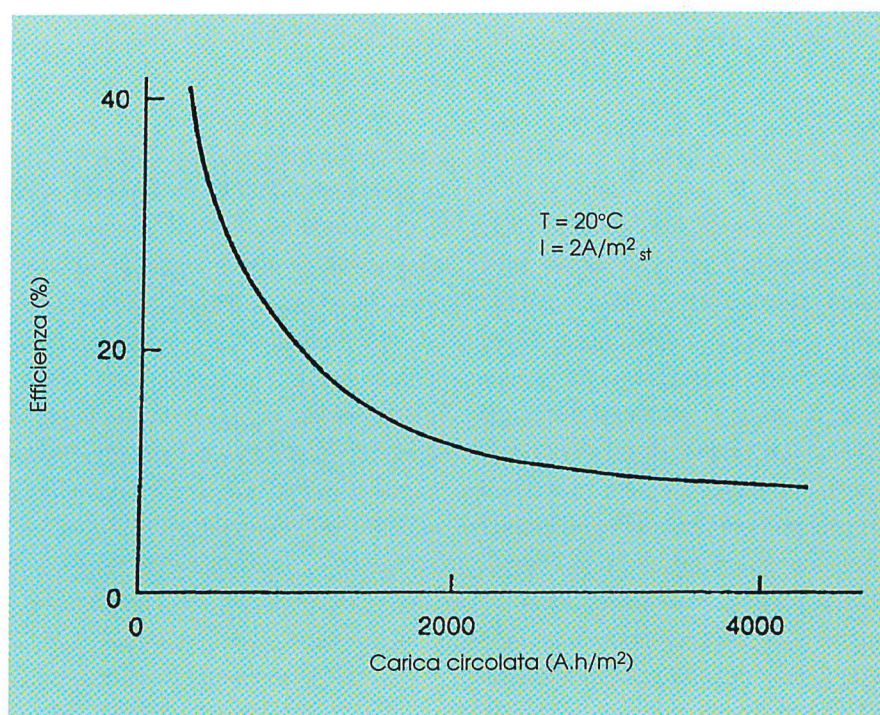
- e in parte dagli ioni negativi che invece si muovono in direzione opposta, cioè verso l'anodo (nel nostro caso, quindi, si allontanano dalle armature).

La corrente totale è esprimibile come somma delle correnti trasportate dai singoli ioni:

$$C = (C_{X_1} + C_{X_2} + C_{X_3} + \dots + C_{X_i})$$

dove C_{X_i} è la corrente trasportata dalla

Figura 5. Efficienza di rimozione dei cloruri in funzione della carica fatta circolare [4]



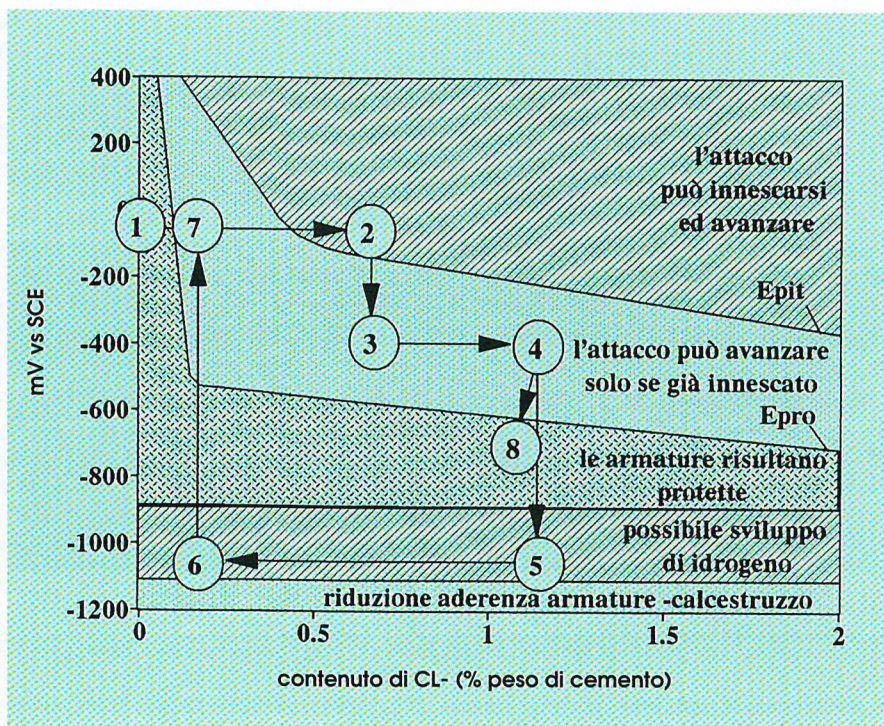


Figura 6. Condizioni di potenziale e di tenore di cloruri alla superficie delle armature a partire dalla struttura nuova (1), al momento in cui si innesca la corrosione (2), prima di attivare la rimozione elettrochimica dei cloruri (4), durante (5-6) l'operazione e ad operazione ultimata (7); per confronto sono riportate le condizioni tipiche della protezione catodica (8).

specie ionica X_i .

Si definisce numero di trasporto t_{X_i} della specie ionica X_i la frazione di corrente trasportata da quella specie, e cioè:

$$t_{X_i} = C_{X_i} / C$$

Questa grandezza dipende anzitutto dal numero dei portatori delle specie ionica X_i in soluzione e quindi dalla sua concentrazione della specie ionica. Pertanto non contribuiscono praticamente al trasporto le specie ioniche presenti in piccolissime concentrazioni. Ad esempio, in ambienti alcalini o neutri, la frazione di corrente trasportata dagli ioni H^+ è trascurabile essendo bassissima la loro concentrazione.

Il numero di trasporto dipende poi dalla mobilità, definita come la velocità che la specie assume sotto l'azione di

un campo elettrico unitario.

Purtroppo nel caso del calcestruzzo non si conosce la mobilità dei vari ioni presenti nella soluzione, che potrebbe dipendere anche da interazioni di questi ioni con il calcestruzzo in maniera in qualche modo analoga a quello che succede per una soluzione all'interno di una membrana. Comunque in prima approssimazione, in assenza di dati più precisi, possiamo far riferimento ai dati di mobilità che si misurano nelle condizioni di diluizione infinita.

Per gli ioni di maggiore interesse per il trasporto di corrente nel calcestruzzo la mobilità valutata a diluizione infinita vale (in $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$):

OH^-	=	20,5
Na^+	=	5,2
K^+	=	7,6
Cl^-	=	7,9

$$\text{Ca}^{2+} = 6,7$$

$$\text{HCO}_3^- = 4,7$$

Consideriamo la soluzione presente nei pori di calcestruzzi in diversa situazione.

Se il calcestruzzo non è carbonatato e non contiene cloruri, questa soluzione contiene ioni Na^+ , K^+ e OH^- . Contiene inoltre, in piccole concentrazioni, anche ioni Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Questi ioni, peraltro, proprio per la loro presenza in quantità minime non contribuiscono sensibilmente al processo di trasporto della corrente (almeno nel caso di presenza di altre specie a concentrazione nettamente più elevata) e quindi in questa sede si possono trascurare. All'aumentare del contenuto di alcali del cemento utilizzato, il tenore degli ossidrili e quindi quello di Na^+ e di K^+ cresce indicativamente da un centinaio a qualche centinaio di mM/l , e parallelamente il pH da 13 a 13,5. Per quanto concerne la conducibilità possiamo assimilare questa soluzione ad una soluzione alcalina diluita costituita solo da NaOH dove la corrente è trasportata dagli ioni positivi Na^+ e dagli ioni negativi OH^- . Essendo le due specie ioniche presenti in uguale concentrazione e la mobilità dell' OH^- quasi quattro volte maggiore di quella del Na^+ (e quindi il numero di trasporto di OH^- 0,8 e quello di Na^+ 0,2), nel calcestruzzo non carbonatato e non contenente cloruri il contributo degli ossidrili al trasporto della corrente è circa quattro volte più alto di quello degli ioni positivi.

Passiamo ad un calcestruzzo inquinato da cloruri. La composizione della soluzione all'interno dei pori dipende dal tipo e dal tenore di cloruri (ad esempio di sodio o di calcio) ma anche dal tenore e dal tipo di cemento utilizzato. In particolare la presenza di costituenti

(come alluminato tricalcico) in grado di bloccare i cloruri sotto forma di sali insolubili, riduce la loro concentrazione in soluzione. Ad esempio il tenore di cloruri bloccato, modesto nel caso di utilizzo di cementi solfato resistenti (a basso contenuto di alluminato tricalcico) può salire fino al 50% dei cloruri presenti, nel caso si utilizzi un cemento portland o di miscela. Indicativamente comunque, supponendo che il sale inquinante sia costituito solo da cloruro di sodio, una soluzione tipica presente nei pori di un calcestruzzo in grado di depassivare le armature contiene una concentrazione di cloruri doppia di quella degli OH⁻, cioè una concentrazione di inquinante (NaCl) doppia della concentrazione di NaOH presente. Il contributo al trasporto delle varie specie potrà essere pertanto:

per gli ossidrili:

$$20,5 / (3,5,2 + 20,5 + 2,7,9) = 0,4$$

per i cloruri:

$$2,7,9 / (3,5,2 + 20,5 + 2,7,9) = 0,3$$

e per il catione sodio:

$$3,5,2 / (3,5,2 + 20,5 + 2,7,9) = 0,3$$

Si può subito notare come l'aumento di pH alla superficie catodica sia minore in assenza di cloruri che in loro presenza, in quanto nel primo caso l'80% dell'alcalinità prodotta si allontana dal catodo mentre nel secondo solo il 40%.

Valori dei numeri di trasporto vicini a quelli sopra riportati sono stati stimati da Polder e Van Der Hondel [1] e da Page [2] in base all'analisi delle soluzioni presenti nei pori ed alla mobilità ionica a diluizione infinita. Polder valuta per malte con 1% di cloruri (in peso rispetto al cemento), aggiunti come CaCl₂, circa 0,22 e 0,44 il numero di trasporto rispettivamente

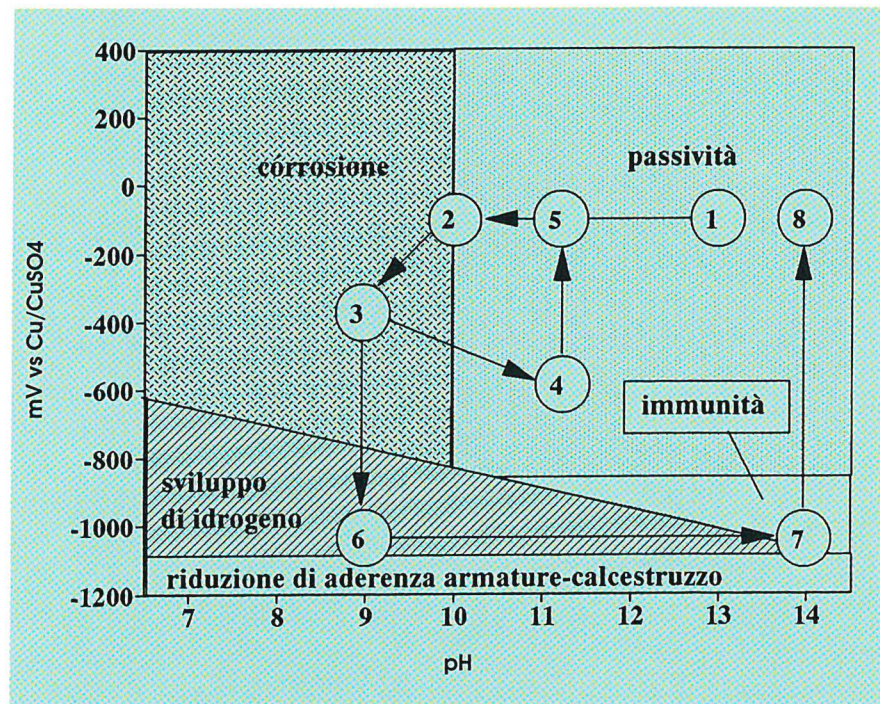


Figura 7. Condizioni di potenziale e di pH alla superficie delle armature durante un processo di ricalcinizzazione: condizioni di passività in calcestruzzo sano (1); innesco della corrosione (2); prima di applicare la ricalcinizzazione (3); durante la polarizzazione (6-7); e a trattamento ultimato (8). Per confronto sono riportati i punti rappresentativi di un'eventuale applicazione (4) e successiva interruzione (5) della protezione catodica.

per Cl⁻ ed OH⁻. Per aggiunte inferiori tali da portare il rapporto Cl⁻/OH⁻ al valore critico di 0,6 il numero di trasporto dei cloruri scende a 0,12. Page invece valuta per malte con 2% di cloruri (aggiunti come NaCl) il numero di trasporto dello ione Cl⁻ rispettivamente pari a 0,26 e 0,38 per un cemento normale e un cemento solfato resistente (cioè senza alluminato tricalcico).

Naturalmente la concentrazione delle varie specie presenti nella soluzione può variare passando da un punto all'altro all'interno del calcestruzzo con conseguente variazione del numero di trasporto.

Ad esempio il profilo di concentrazione di cloruri passando dagli strati esterni a quelli più interni di un calcestruzzo (ottenuto con cemento portland) posto per sei mesi di esposizione a contatto con una soluzione di cloruro di sodio fa sì

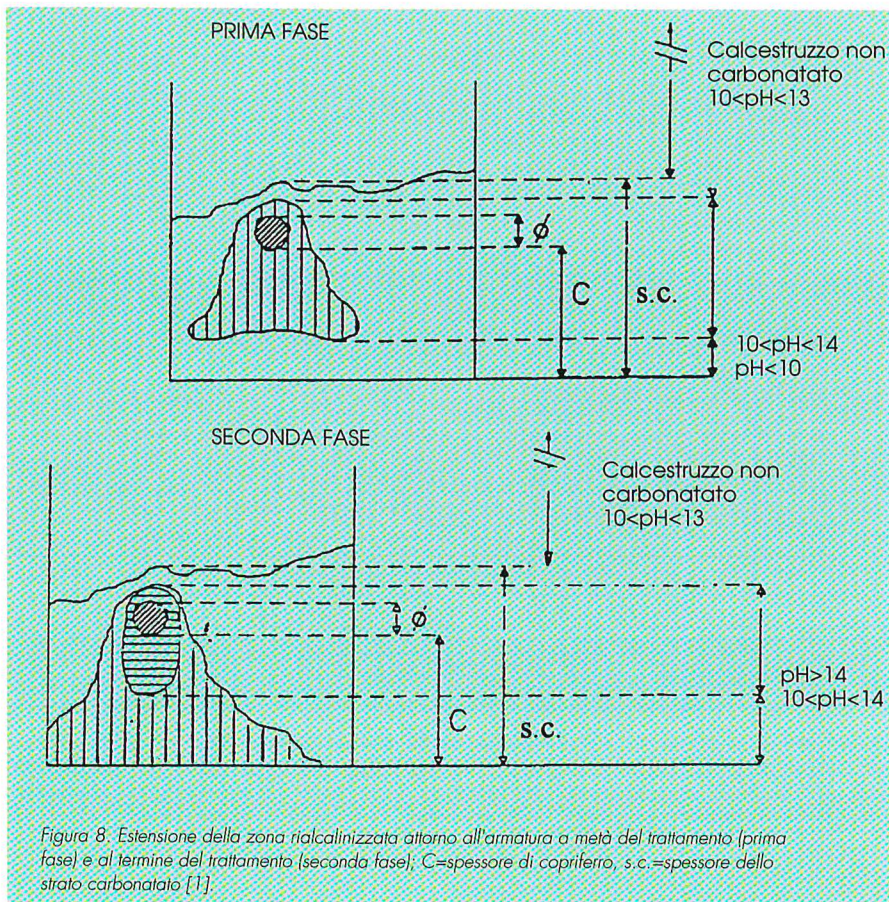
che il numero di trasporto per i cloruri risulti 0,44 0,15 e 0,07 a profondità rispettivamente di 10, 20 e 30 mm [1].

Consideriamo infine il caso di calcestruzzo carbonatato.

Il suo estratto acquoso è costituito da una soluzione molto diluita di pH poco superiore a 8 e contenente ioni Ca⁺⁺, HCO₃⁻, CO₃⁼ ed altre specie ioniche. Essendo la soluzione prossima alla neutralità, la concentrazione degli ioni H⁺ e OH⁻ è trascurabile, per cui queste ultime due specie non partecipano di fatto al trasporto della corrente. Nell'ipotesi che la soluzione presente nei pori contenga, tra gli ioni sopraindicati solo le specie Ca⁺⁺ e HCO₃⁻, i numeri di trasporto valgono:

$$Ca^{++} = 2,6,7 / (2,6,7 + 2,4,7) = 0,6$$

$$HCO_3^- = 2,4,7 / (2,6,7 + 2,4,7) = 0,4$$



Le modificazioni causate dalla migrazione degli ioni

Analizziamo le modificazioni chimiche che si producono in seguito al passaggio di corrente nel calcestruzzo vicino all'anodo, al catodo e in posizione intermedia.

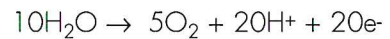
Supponiamo di far circolare tra l'anodo (ad esempio costituito da una rete di titanio attivato) posto alla superficie del calcestruzzo e un'armatura immersa nel calcestruzzo, un numero di cariche sufficientemente piccolo da non alterare la composizione chimica all'interno delle varie parti del sistema (per far sì che i coefficienti stechiometrici delle reazioni sotto scritte non siano frazionari, supponiamo che sia 20 questo numero). Naturalmente, perché il circuito si chiuda, un ugual numero di cariche dovrà passare nel circuito metallico

esterno dalle armature alla rete di titanio.

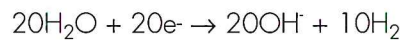
Alle interfaccia titanio/calcestruzzo e armature/calcestruzzo avviene lo scambio dei portatori di elettricità (gli ioni nel calcestruzzo, gli elettroni nel circuito metallico esterno) attraverso processi rispettivamente di ossidazione e di riduzione di specie chimiche che forniscono (all'anodo) o invece ricevono (al catodo) gli elettroni cui è affidato il trasporto della corrente nel circuito metallico esterno.

Se supponiamo che il processo anodico sia lo sviluppo di ossigeno e quello catodico lo sviluppo di idrogeno:

- alla superficie del titanio 10 molecole d'acqua sviluppano 5 molecole di ossigeno e 20 ioni H^+ rilasciando nella fase metallica 20 elettroni secondo la:



- mentre alla superficie delle armature 20 molecole di H_2O con 20 elettroni prelevati dalla fase metallica, sviluppano 10 molecole di idrogeno e 20 di OH^- secondo la:



Vediamo cosa succede nel calcestruzzo dove possiamo distinguere, come schematizzato nelle Figg. 2-4, una regione anodica, una regione catodica e una intermedia.

Consideriamo dapprima il caso di calcestruzzo non carbonatato e non inquinato da cloruri che in prima approssimazione, per quanto riguarda il trasporto della corrente, assimiliamo ad una soluzione diluita di NaOH (Fig.2). Nella regione anodica attraverso la reazione anodica entrano 20 ioni H^+ e per migrazione elettroforetica entrano 16 ioni OH^- mentre escono 4 Na^+ . In definitiva, il calcestruzzo in questo scomparto si acidifica in quanto perde 4 molecole di NaOH . Nella regione intermedia il numero delle specie ioniche entranti bilancia esattamente quello delle specie uscenti pertanto non si ha nessuna variazione di composizione. Nella regione catodica, infine, per trasporto elettroforetico entrano 4 Na^+ ed escono 16 OH^- e in seguito alla reazione catodica si producono 20 ioni OH^- . Pertanto il calcestruzzo si alcalinizza in quanto acquista 4 molecole di NaOH .

Consideriamo il caso di un calcestruzzo contenente cloruri (Fig.3). Come si è visto la composizione della soluzione all'interno dei pori dipende dal tenore di cloruri ma anche dal tenore e dal tipo di cemento utilizzato, in particolare per la presenza di costituenti in gra-

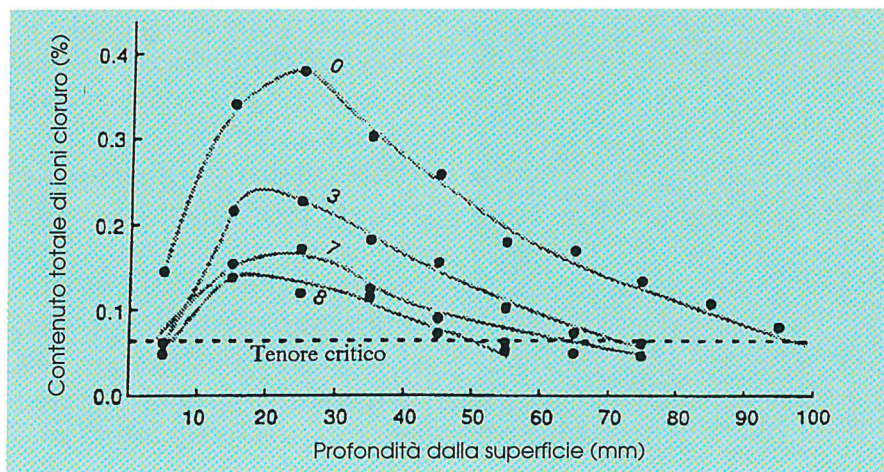


Figura 9. Profilo di concentrazione dei cloruri nel calcestruzzo dopo 0, 3, 7, 8 settimane di trattamento [7].

do di bloccare i cloruri. Quindi il numero di trasporto dei vari ioni può variare passando da un calcestruzzo ad un altro anche a parità di contenuto totale di cloruri. Comunque, con riferimento al caso sopra descritto di calcestruzzo inquinato da NaCl con numeri di trasporto sopra indicati, si ha che solo il 40% dell'acidità e dell'alcalinità prodotta all'anodo o al catodo si allontana dagli elettrodi (in assenza di cloruri è l'80%) e quindi a parità di carica circolata l'aumento di pH al catodo e la sua diminuzione all'anodo sono maggiori in presenza di cloruri rispetto al caso in cui mancano. Per quanto riguarda il rendimento nella rimozione dei cloruri (nelle condizioni di concentrazione sopra indicate) meno di 1/3 della corrente contribuisce al loro allontanamento delle armature.

Consideriamo infine il caso del calcestruzzo carbonatato (nella schematizzazione di Fig.4 si è supposto che la soluzione presente nei suoi pori contenga solo ioni Ca^{++} e HCO_3^-). L'alcalinità prodotta alla superficie delle armature rimane nella regione catodica e l'acidità prodotta sulla rete di titanio rimane in quella anodica perché

nel calcestruzzo carbonatato gli ioni H^+ e OH^- non contribuiscono di fatto, data la loro bassa concentrazione, al trasporto della corrente.

Quanto detto per il passaggio di 20 cariche elettriche può essere riportato alla variazione del numero delle moli di OH^- o di H^+ nella regione anodica e catodica in seguito al passaggio di una carica elettrica di qualsiasi entità. Ad esempio, in seguito alla circolazione di una corrente di 1A per un giorno vengono prodotte 0,89 moli di H^+ alla superficie anodica e altrettante di OH^- alla superficie delle armature. Ma quando si passa alla circolazione di una carica di entità non più trascurabile è necessario tener conto che la composizione nelle varie parti del sistema cambia perché cambiano i numeri di trasporto.

Ad esempio se consideriamo il processo di estrazione di cloruri, man mano che la loro rimozione procede diminuisce, con la loro concentrazione, il loro numero di trasporto e quindi anche il rendimento del processo diminuisce.

Ad esempio Bennet e Schue trovano che l'efficienza del processo scende da

0,4 a 0,06 (Fig.5). Questo fatto è molto importante per la pratica della rimozione dei cloruri: l'efficacia della l'estrazione si va riducendo via via che la loro concentrazione diminuisce per avvenuta rimozione.

LE CONDIZIONI DI POTENZIALE, pH E DI TENORE DI CLORURI ALLA SUPERFICIE DELLE ARMATURE E LE DIFFERENZE CON LA PROTEZIONE CATODICA

Strutture inquinate da cloruri.

Facciamo riferimento al diagramma potenziale delle armature/tenore dei cloruri nel calcestruzzo con cui sono a contatto (espresso come percentuale in peso dei cloruri rispetto al contenuto di cemento) di Fig.6.

Si possono distinguere diverse zone. Ai valori più alti del potenziale (per $E > E_{\text{pit}}$) e del tenore di cloruri è situata la zona in cui l'acciaio si corrode. Immediatamente sotto ($E_{\text{pit}} > E > E_{\text{pro}}$) vi è la zona in cui l'attacco non può innescarsi, ma se già innescato procede. Più in basso ($E < E_{\text{pro}}$) si trova la zona in cui l'armatura si trova in condizioni di passività perfetta (cioè il film protettivo, se c'è, è stabile e, se non c'è o è localmente distrutto, è in grado di riformarsi). Al di sotto di potenziali di equilibrio del processo di sviluppo di idrogeno (circa -900mV SCE nel caso di $\text{pH} < 12$), sta la zona in cui è possibile che si sviluppi idrogeno per cui se le armature sono in acciaio ad elevata resistenza (come ad esempio quelle per strutture precomprese) o nel caso l'acciaio sia suscettibile di infragilimento di idrogeno (come ad esempio certi acciai temprati e rinve-

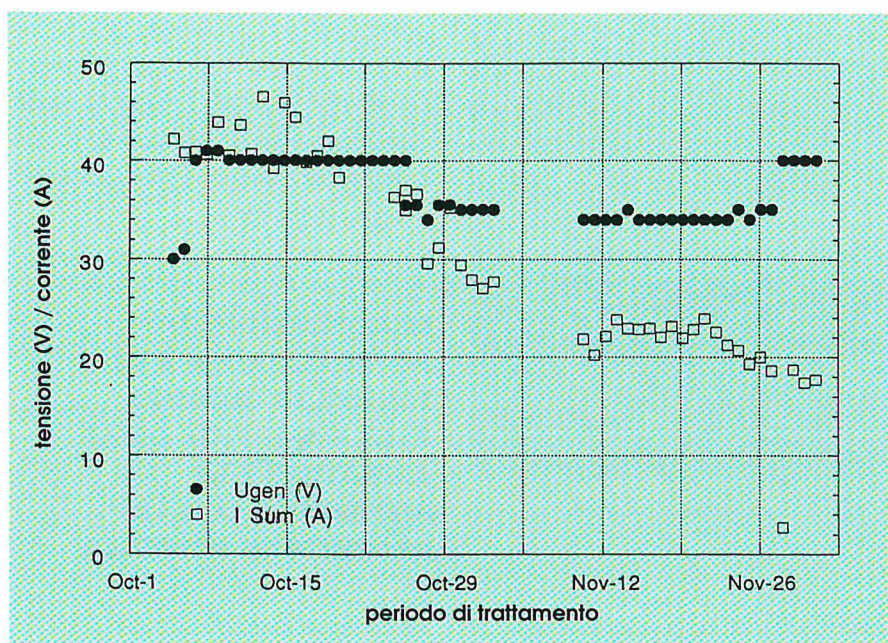


Figura 10. Andamento della tensione (U) e della corrente (I) durante il trattamento di rimozione elettrochimica dei cloruri di un muro di sostegno, di circa 60 m² [11]

nuti) questo tipo di infragilimento può verificarsi. Infine al di sotto di -1,1V possiamo segnare la zona di potenziali in cui è possibile che si verifichino fenomeni di riduzione di aderenza tra armatura e calcestruzzo.

Seguiamo in Fig.6 l'evoluzione delle condizioni presenti alla superficie dell'armatura. Il punto 1 indica le condizioni dell'armatura fintanto che questa è a contatto con calcestruzzo non inquinato. Una volta che i cloruri hanno raggiunto l'armatura ma il loro tenore alla sua superficie non raggiunge il valore necessario per innescare l'attacco (indicativamente compreso tra lo 0,4 e l'1% rispetto al peso del cemento), l'armatura rimane passiva e quindi il suo potenziale costante. Una volta però che questo tenore di cloruri è raggiunto (punto 2) l'attacco corrosivo si produce ed il potenziale si abbassa (3). Supponiamo che prima di intervenire con il trattamento di rimozione dei cloruri passi un certo tempo, per cui la

concentrazione dei cloruri cresce ulteriormente (punto 4).

Se si applica la protezione catodica, la corrosione in atto può venire bloccata portando il potenziale delle armature nella zona di passività perfetta (punto 8) oppure, come più spesso accade, viene solo ridotta abbassando il potenziale nell'intervallo (4-8) senza giungere sino al campo di passività perfetta. Per ottenere queste diminuzioni di potenziale è sufficiente imporre una circolazione di corrente molto ridotta (indicativamente da 5 a 15 mA/m² [13]). Di conseguenza le variazioni del contenuto di cloruri nel calcestruzzo che circonda le armature (proporzionali alla corrente circolante) sono modeste. Naturalmente se la circolazione di corrente viene interrotta l'attacco ricomincia o continua, per cui si ritorna al punto 4.

Passiamo alla rimozione elettrochimica dei cloruri. In questo caso si impone una corrente elevatissima (di 2-3 ordini

di grandezza superiore rispetto a quella imposta dalla protezione catodica) che allontana i cloruri dalle armature. Pertanto, a partire dal momento in cui inizia la circolazione della corrente, si passa dal punto 5 al punto 6. Quest'ultimo viene raggiunto dopo alcune settimane di trattamento. Una volta che il trattamento è terminato si raggiunge il punto 7 dove le ripristinate caratteristiche protettive del calcestruzzo mantengono passiva la superficie delle armature.

Dallo schema di Fig.6 si può notare come l'elevata corrente richiesta per una efficace rimozione dei cloruri porti il potenziale delle armature nel campo di possibile sviluppo di idrogeno per cui la tecnica non si può applicare se la polarizzazione interessa acciai ad alta resistenza.

Strutture carbonatate.

Seguiamo in Fig.7 l'evoluzione delle condizioni presenti alla superficie di un'armatura contenuta in un calcestruzzo carbonatato e sottoposta ad un trattamento di rialcalinizzazione.

Il punto 1 indica le condizioni alla superficie dell'armatura fintanto che il calcestruzzo ha la sua usuale alcalinità. Il punto 2 nel momento in cui il fronte carbonatante ha raggiunto l'armatura ed il punto 3 una volta che è iniziato l'attacco.

Supponiamo di applicare la protezione catodica (ricordiamo che la protezione catodica non è la soluzione più economica nel caso di strutture carbonatate e quindi di solito non viene applicata). La circolazione di corrente modifica le condizioni alla superficie dell'armatura portando il loro punto rappresentativo dal 3 al 4. Di conseguenza le armature si ripassivano. (Si noti come il blocco della corrosione non avvenga in

questo caso tanto per la riduzione del potenziale, ma a causa della rialcalinizzazione prodotta dalla circolazione della corrente.)

Siccome lo strato di calcestruzzo interessato da queste modificazioni rimane comunque molto sottile (1-2 mm) l'interruzione della corrente porta, dopo tempi relativamente brevi (indicativamente dell'ordine delle settimane o dei mesi), di nuovo alla carbonatazione e quindi all'attacco corrosivo.

Passando alla rialcalinizzazione possiamo ripetere sostanzialmente quanto detto nel caso della rimozione dei cloruri. Anch'essa impone una corrente elevatissima (2-3 ordini di grandezza superiore rispetto a quella imposta dalla protezione catodica) con rilevante produzione di alcalinità alla superficie catodica. Pertanto in seguito all'applicazione della corrente si passa dal punto 6 al punto 7 e quindi al punto 8 rispettivamente prima e dopo l'interruzione della circolazione di corrente.

Nel caso della rialcalinizzazione le modificazioni del calcestruzzo interessano un'ampia regione attorno alle armature. In questa regione la soluzione presente nei pori del calcestruzzo viene riportata a valori di pH elevati (>13) e quindi le armature vengono ripassivate e rimangono tali anche una volta terminato il trattamento a differenza di quanto succede nel caso sopra visto della protezione catodica. Tuttavia siccome la rialcalinizzazione interessa la superficie interna dei pori del calcestruzzo e la soluzione in essi contenuta ma non l'intera massa del calcestruzzo, un struttura rialcalinizzata rispetto ad una nuova presenta una resistenza alla carbonatazione minore. Anche nel caso della rialcalinizzazione i potenziali raggiunti comportano la possibilità di sviluppo di idrogeno e

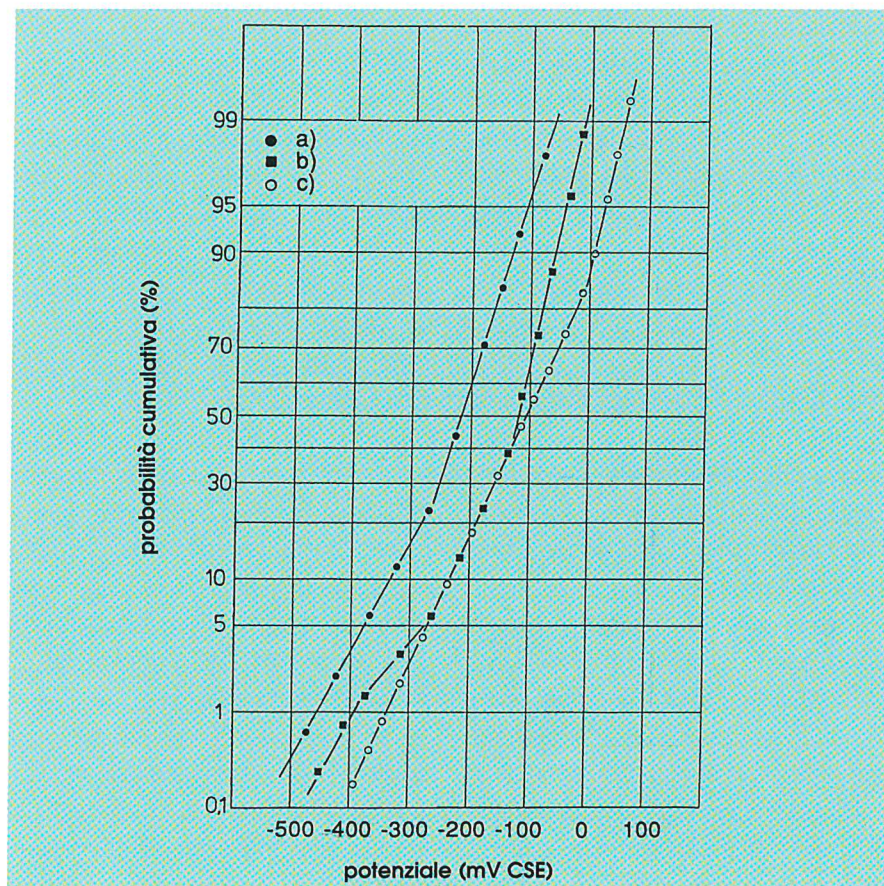


Figura 11. Probabilità cumulativa dei potenziali delle armature del muro da sostegno sottoposto a rimozione dei cloruri: a) prima del trattamento, b) dopo il primo trattamento, c) dopo il secondo trattamento. Le misure b) e c) sono state eseguite circa 6 mesi dopo i rispettivi trattamenti [11, 12].

quindi il rischio di infragilimento dei accia ad alta resistenza pertanto, anche questa tecnica non può essere utilizzata per strutture pre o post compresse.

LA PRATICA DELLA RIALCALINIZZAZIONE

Le condizioni pratiche per il processo sono:

- densità di corrente in genere di 1-2 A/m² riferita alla superficie delle armature;
- tempo: da 3 giorni a 3 settimane;
- scomparto anodico esterno al calcestruzzo: è costituito dalla soluzione

alcalina di bicarbonato di sodio che viene ricambiata man mano che l'acidità prodotta dalla reazione catodica tende a ridurne il pH. Gli anodi impiegati sono spesso a base di titanio attivato.

I risultati ottenuti sono perfettamente inquadrabili nel discorso generale fin qui esposto. Nello strato immediatamente vicino alle armature il pH può anche superare 14.

Risultano inoltre confermati i dati di trasporto sopra indicati. Una volta che il calcestruzzo immediatamente vicino alle armature è stato rialcalinizzato, l'alcalinità ulteriormente prodotta per circa un quinto va ad aumentare l'alcalinità del calcestruzzo che circonda le

armature e per i restanti quattro quinti va ad aumentare l'alcalinità del calcestruzzo adiacente a questo primo strato e che fa parte di quello che potremmo chiamare scomparto centrale. Si può notare come in questo scomparto l'alcalinità entri ma praticamente non esca. Di conseguenza il volume di calcestruzzo rialcalinizzato cresce col tempo.

Naturalmente la rialcalinizzazione riguarda solamente il calcestruzzo interessato dalla circolazione di corrente. Nel caso di geometria più usuale l'andamento del pH attorno alle armature risulta quello di Fig.8.

La distribuzione di corrente all'interno del calcestruzzo ed alla superficie delle armature non è uniforme. In particolare in presenza di due strati di armatura, alle elevate densità di corrente in cui il processo opera, una percentuale fino al 90% della corrente totale è assorbita dal primo strato di armature [1,5]. La conseguenza è che la rialcalinizzazione, di fatto, interessa soltanto il copriferro.

LA PRATICA DELLA RIMOZIONE ELETTROCHIMICA DEI CLORURI

La tecnica elettrochimica di rimozione dei cloruri dalle strutture con calcestruzzo inquinato da cloruri è del tutto simile a quella impiegata per la rialcalinizzazione: anzi, mentre vengono estratti i cloruri, vengono pure ripristinate le condizioni di alcalinità sulle armature. La rimozione dei cloruri, però, richiede tempi di applicazione sensibilmente più elevati di quelli necessari per la rialcalinizzazione. La possibilità di applicare questa tec-

nica è stata verificata dal Battelle Columbus Laboratories nel 1975 [6]. Le prove su campioni furono eseguite applicando 100V, per un periodo di 12÷24 ore, usando reti di titanio platinato come anodo e idrossido di calcio come elettrolita. Fu usata anche una resina scambiatrice di ioni per limitare lo sviluppo di cloro. Ulteriori lavori dimostrarono che era necessario applicare almeno 0,46 A/m².

Una prova di campo fu pure effettuata su una piccola sezione di un ponte nell'Ohio [4], con risultati incoraggianti. Un test parallelo fu condotto negli stessi anni dal Kansas Department of Transportation, nel quale fu usata una tensione di 220 V e ddc di 22 A/m², e anodo di rame.

Al di là della elevata temperatura raggiunta, l'effetto più negativo fu un considerevole aumento della porosità del calcestruzzo. In Europa sono stati eseguiti dei lavori sperimentali che hanno portato alla commercializzazione del processo NORCURETM, messo a punto verso la metà degli anni '80 dalla società norvegese Norsk Overflate Teknikk (NOT).

Parametri tipici di processo di rimozione dei cloruri sono:

- tensione applicata: 40 V massimi;
- densità di corrente: in genere di 1-2 A/m² riferita alla superficie delle armature;
- tempo: da 3 settimane a tre mesi;
- carica circolata: 500 ÷ 1300 A.h/m²;
- scomparto anodico esterno: anodi a base di titanio attivato immersi in una soluzione satura di idrossido di calcio. Finora sono stati trattati con il processo NorcureTM circa 40.000 m² di calcestruzzo armato ma solamenti pochi progetti hanno un'ampia documentazione dei risultati ottenuti. Tra questi ulti-

mi figura un progetto condotto negli Stati Uniti ed in Canada con il supporto SHRP (Strategic Highway Research Program) ed uno in Svizzera sotto il controllo del Politecnico Federale di Zurigo [11,12].

In Fig.9 sono riportati alcuni dati sperimentali riguardanti la rimozione di cloruri al variare del tempo di applicazione ottenuti nelle prove americane.

La Fig.10 mostra l'andamento della tensione applicata e della corrente nel caso del progetto svizzero. La riduzione di corrente durante il trattamento è dovuta all'aumento della resistenza del calcestruzzo. Questa diminuzione contribuisce accanto alla diminuzione del tenore di cloruri, e quindi del loro numero di trasporto, a ridurre l'efficienza del processo man mano che questo procede.

Gli esperimenti seguiti dal Politecnico di Zurigo mostrano una riduzione del totale dei cloruri analoga e cioè compresa tra il 50/60%. Queste prove sono state effettuate su un muraglione di sostegno caratterizzato da una penetrazione dei cloruri del tutto disomogenea. Per la rimozione dei cloruri nelle zone più inquinate è stato necessario un secondo trattamento. Le mappature di potenziale effettuate prima del trattamento mostrano che circa il 30% delle armature erano soggette a corrosione, mentre quelle effettuate dopo il secondo trattamento (che evidenziano potenziali 80-100 mV più positivi) indicano l'avvenuta ripassivazione di tutte le armature (Fig. 11).

Anche per le strutture inquinate da cloruri valgono, per quanto riguarda la distribuzione di corrente, le considerazioni svolte per le strutture carbonatate. Pertanto l'estrazione di cloruri, come la rialcalinizzazione, di fatto interessa soltanto il copriferro.

GLI EFFETTI SECONDARI

Come conseguenza dell'applicazione delle tecniche elettrochimiche viste si hanno alcuni effetti collaterali, alcuni dei quali indesiderati e in qualche caso pericolosi.

Infragilimento da idrogeno. Se sono presenti armature in acciai ad alta resistenza, come nel caso di strutture pre o post compresse, queste tecniche non sono applicabili. Infatti le elevate densità di corrente impiegate provocano sviluppo di idrogeno sulle superfici delle armature e quindi causano sugli acciai con elevate caratteristiche meccaniche ($\sigma_{sn} > 1000$ MPa) fenomeni di infragilimento da idrogeno.

Reazione alcali/aggregati. Alcuni tipi di aggregati sono chimicamente instabili in presenza di elevati tenori di alcali nel calcestruzzo e possono reagire con questi per produrre un gel in grado di assorbire acqua ed espandersi. Il risultato della reazione alcali-aggregati è un sensibile aumento di volume che può portare alla disgregazione o alla perdita di caratteristiche meccaniche del calcestruzzo.

Siccome l'applicazione delle due tecniche elettrochimiche comporta, al catodo, sia il raggiungimento di elevati valori di pH sia la elettromigrazione di alcali (Na^+ e K^+) è possibile ipotizzare un significativo aumento degli effetti espansivi in prossimità delle armature nel momento in cui si applichino la rialcalinizzazione o la rimozione dei cloruri a strutture con aggregati potenzialmente suscettibili alla reazione alcali-aggregati. Recenti studi confermano questa ipotesi [2,10,14]. Pertanto è assolutamente sconsigliabile l'applicazione delle due tecniche a strutture che

si ritiene possano essere suscettibili a questo tipo di attacco.

Perdita di aderenza. L'impiego di elevate densità di corrente, reso necessario dalle esigenze pratiche di riduzione dei tempi di applicazione, può portare a un danneggiamento del calcestruzzo a contatto con le armature, con conseguente perdita di aderenza. La causa principale di tale danneggiamento è da attribuire allo sviluppo di idrogeno; anche se altre possibili cause di diminuzione dell'aderenza attualmente in fase di studio sono gli effetti di una reazione alcali aggregati oppure l'indebolimento della pasta cementizia causato dal graduale accumulo di ioni Na^+ e K^+ in prossimità dell'armatura [2,15].

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.Polder, H.J.Van Der Hondel, "Electrochemical realkalization and Chloride Removal of Concrete" Proc. of RILEM Conference "Rehabilitation of Concrete Structures", pp.135-147, Melbourne, 1992.
- [2] C.L.Page, "Interfacial Effects of Electrochemical Protection Method Applied to Steel in Chloride Containing Concrete" Proc. of RILEM Conference "Rehabilitation of Concrete Structures", pp.179-188, Melbourne, 1992.
- [3] P.Pedefferri, "La corrosione delle armature nel calcestruzzo", in "Corrosione e protezione delle armature metalliche negli ambienti naturali e nel cemento armato", CLUP, Milano (1987), pp.419-479.
- [4] J.E.Bennett, T.J.Schue, "Electrochemical Chloride Removal from Concrete: a SHRP Contract Status Report", Corrosion/90, paper No. 316, NACE, Houston, TX, 1990.
- [5] T.Pastore, P.Pedefferri, L.Bertolini, F.Bolzoni, "Current distribution problems in the cathodic protection of reinforced concrete structures", Proc. of RILEM Conference "Rehabilitation of Concrete Structures", pp.189-200, Melbourne, 1992.
- [6] B.Isecke, J.Mietz, "Investigation on Realkalization of Carbonated Concrete", Eurocor'91, Budapest, 1991, pp.732-738.
- [7] D.G.Manning, "Electrochemical Removal of Chloride Ions from Concrete", Zurich, SIA Dokumentation D 065, 1991, pp.61-68.
- [8] L.Lazzari, "Rialcalinizzazione, rimozione dei cloruri, iniezione di inibitori", Atti del corso di Istruzione permanente sulla corrosione nelle strutture in c.a., Politecnico di Milano, 1992.
- [9] M.F.Asaro, A.T.Gaynor, S.Hettiarachchi, "Electrochemical Chloride Removal and Protection of Concrete Bridge Components (Injection of Synergistic Corrosion Inhibitors)", SHRP Report No. S/FR-90-002, 1990.
- [10] G.Sergi, C.L.Page, D.M.Thompson, "Electrochemical induction of alkali-silica reaction in concrete", Materials and Structures, 24, 1991, pp.359-361.
- [11] B.Elsener, M.Molina, "Elektrochemische Chloridentfernung an Stahlbetonbauwerken", EVED Bunderamt fur Strassenbau, Bern (1992).
- [12] B.Elsener, M.Molina, H.Bohni, "Electrochemical Removal of Chlorides from Reinforced Concrete Structures", Materials Science And Restoration, ed. FH, Wittmann, Expert Verlag Band 420, Vol.1, p. 792-804 (1992).
- [13] P. Pedefferri, "Aspetti generali della protezione e della prevenzione catodica", Edilizia 7,10, 69-81, 1993.
- [14] C.L.Page, S.W.Yu, "The Effect of Chloride Removal on Alkali Silika Reaction", SCI conference "Electrochemical Repair of Reinforced Concrete", London, 16 September 1993.
- [15] N.Buenfeld, "Effect of Chloride Removal on Rebar Bond Strength and Concrete Properties", SCI conference "Electrochemical Repair of Reinforced Concrete", London, 16 September 1993.

Luca Bertolini, dottorando di ricerca in ingegneria elettrochimica, Dipartimento di Chimica Fisica Applicata del Politecnico di Milano.

Fabio Bolzoni, dottorando di ricerca in ingegneria elettrochimica, Dipartimento di Chimica Fisica Applicata del Politecnico di Milano.

Bernhard Elsener, Professore di corrosione e protezione della corrosione Institut fur Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion ETH Politecnico federale di Zurigo.

Pietro Pedefferri, ordinario di corrosione protezione di materiali, Dipartimento di Chimica Fisica Applicata del Politecnico di Milano.