



Knowledge grows

# NitCal come Inibitore di Corrosione

Mehrdad Torabzadegan

Yara Technology Center, Porsgrunn, Norvegia



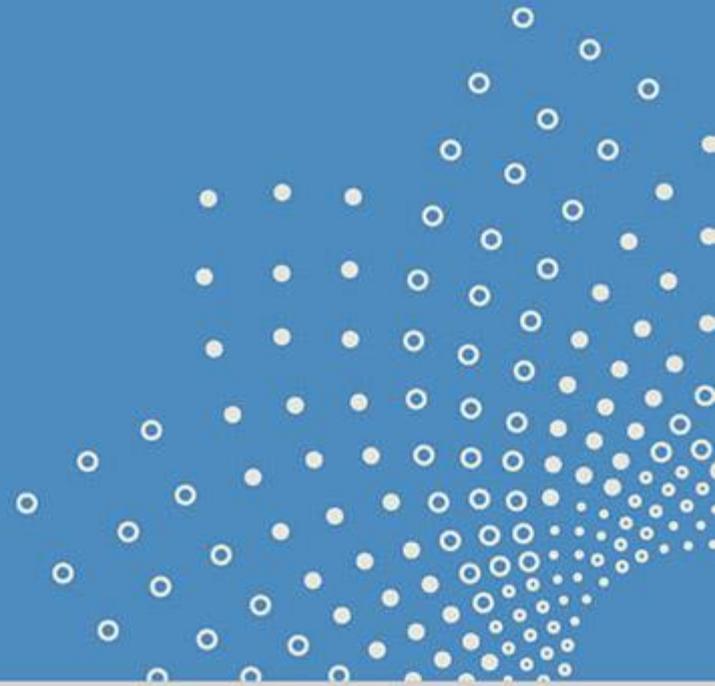
# Contenuto della Presentazione

- Protezione penetrazione del Cloruro
  - Introduzione all'ingresso del Cloruro
  - Panoramica risultati della ricerca
    - King Fahad university and Saudi Aramco (2003)
    - SINTEF since 1993
    - University of Aberdeen (2010)
    - UCLA (2014)
  - Ruolo del Nitrato nella formazione di uno strato protettivo.
- Attenuazione della Carbonatazione
  - Risultati dei test condotti al TUM (2014-2015)



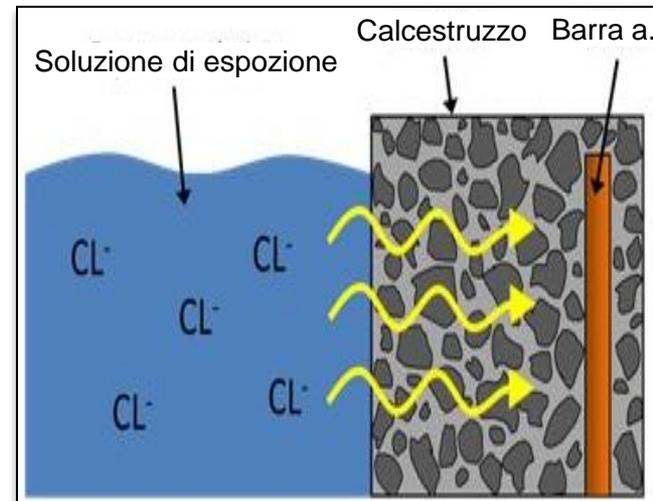
# Protezione dalla penetrazioni del Cloruro

**Il Nitrato protegge contro la corrosione causata dal Cloruro tramite la formazione di uno strato passivante (inibitore anodico)**



# Introduzione al processo d'ingresso del Cloruro

- Il calcestruzzo è un mezzo poroso in cui i pori sono parzialmente occupati da acqua.
- La durabilità del calcestruzzo è direttamente legata alla facilità degli agenti chimici di penetrare nello stesso.
- Lo ione Cloruro può migrare nel calcestruzzo tramite assorbimento e quindi diffondersi ulteriormente all'interno del calcestruzzo attraverso l'acqua contenuta nei suoi pori .
- Il gradiente di concentrazione è il fattore principale della migrazione dalla superficie allo strato sub superficiale.
- Quando il calcestruzzo è permanentemente esposto alla diffusione del Cloruro, esso stesso diventa il mezzo di trasporto. Comunque, anche senza l'eliminazione dell'acqua dei pori, il livello dello ione Cloruro nell'acqua interstiziale potrebbe essere superiore alla fonte stessa dei Cloruri.

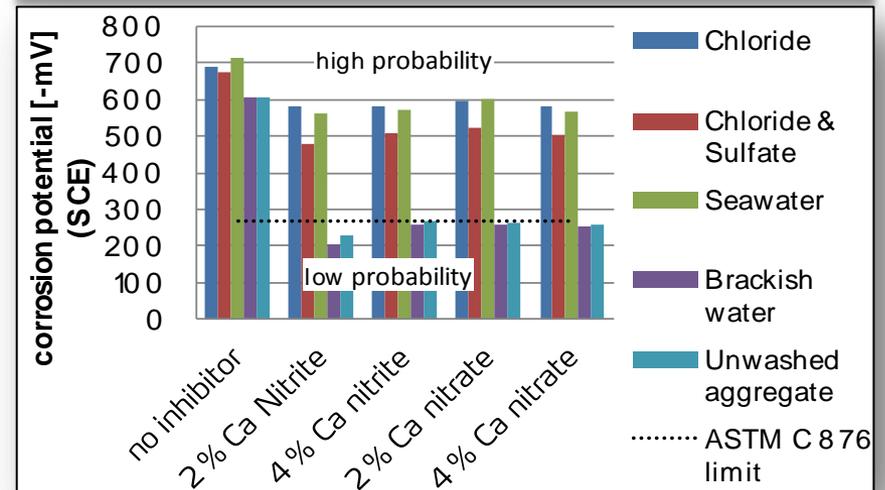
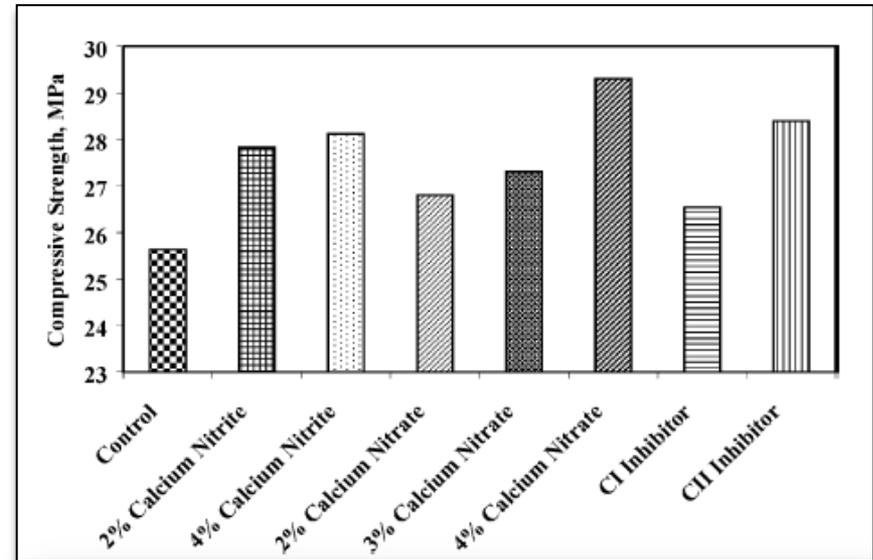


# Risultati:

## King Fahd University, KSA (2003)

- Studio di valutazione degli inibitori di corrosione disponibili sul mercato
- Il Nitrato di Calcio e il Nitrito di Calcio (in dosaggi differenti) sono stati testati come inibitori di corrosione per le barre di armatura in presenza di differenti contaminanti
- Misurazione del potenziale di corrosione tramite elettrodi
- Il Nitrato di Calcio, con un dosaggio del 4% bwoc., se comparato ai concorrenti ha aumentato la resistenza meccanica.
- Il Nitrito di Calcio ed il Nitrato di Calcio si comportano similamente, inoltre apportano miglioramenti specie in presenza di acqua salmastra o nel caso di aggregati contaminati (ex. Cloruro)

Mezzo/Concentrazione ioni	Acqua di mare	Acqua salmastra
Cloruro	24408 ppm	893 ppm
Solfato	4211 ppm	630 ppm
Sodio	14400 ppm	459 ppm
pH	7,6	7,78



# Risultati:

## Saudi Aramco & King Fahd University, Saudi Arabia

- Studio di valutazione degli inibitori di corrosione presenti sul mercato per calcestruzzo con fumi di silice
- Insieme ad altri inibitori di corrosione, sono stati testati, sia il Nitrito di Calcio che il Nitrato di Calcio come agenti di protezione delle barre di armatura in presenza di differenti livelli di Cloruro.
- Il Nitrito di Calcio ed il Nitrato di Calcio perforamano in modo simile e la corrente di corrosione nel caso del Nitrato era più bassa rispetto a quella del Nitrito.



Barra di riferimento con il 2% di Cloruro



Barra con CN ed una concentrazione del 2% di Cloruro



Barra con MCI ed una concentrazione del 2% di Cloruro

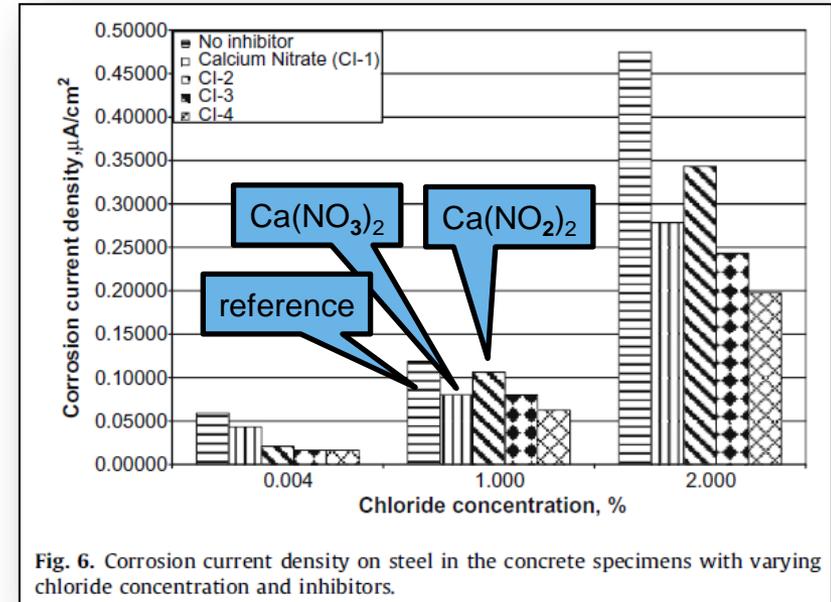


Fig. 6. Corrosion current density on steel in the concrete specimens with varying chloride concentration and inhibitors.

CI-1: Nitrato di Calcio

CI-2: Nitrito di Calcio

CI-3: Migratory Corrosion Inhibitor (MCI)

CI-4: Inibitore organico

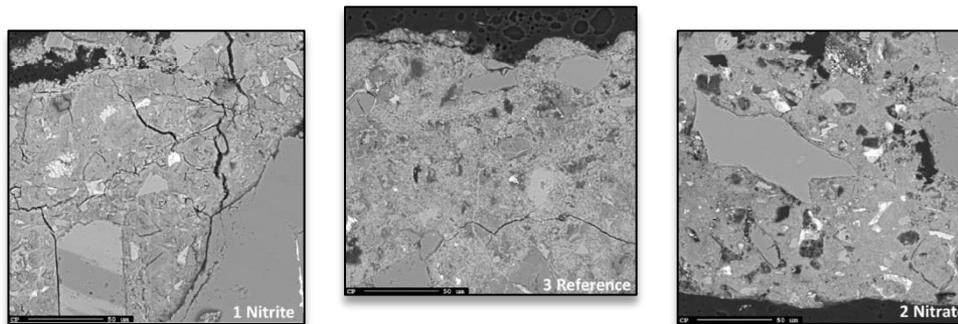


Barra con CNI ed una concentrazione del 2% di Cloruro

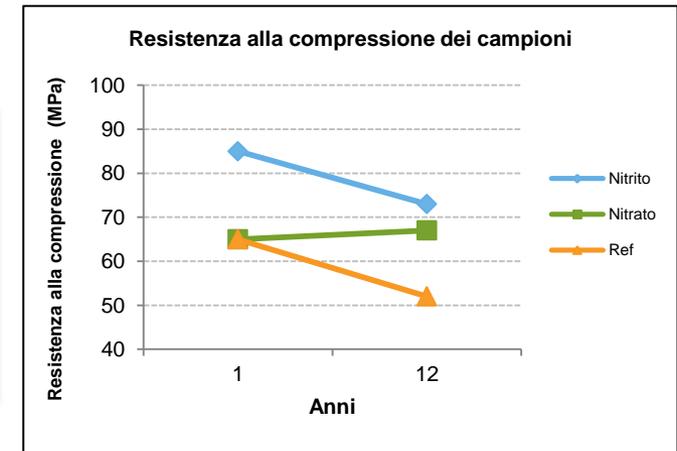
# Risultati: SINTEF effetti a lungo termine del NitCal

## Elementi esposti per 12 anni all'acqua di mare

- La resistenza meccanica dell'elemento in calcestruzzo con Nitrito era più alta di quello con Nitrato e ancora più alta rispetto all'elemento di riferimento.
- La resistenza alla compressione degli elementi con Nitrito e quelli di riferimento senza additivi, ha subito una significativa riduzione a partire da un 1 a 12 anni. Mentre la resistenza alla compressione dell'elemento con Nitrato è rimasta costante durante tutto lo stesso periodo.
- Il legante vicino alla superficie era sostanzialmente fessurato nel calcestruzzo con Nitrito e l'ingresso del Solfato più elevato rispetto al calcestruzzo degli altri 2 elementi.



Back Scattered Electron (BSE) immagini vicine alla superficie dei 3 campioni



# Risultati: Nitrato di Calcio e Ammonio come inibitore della corrosione dell'acciaio

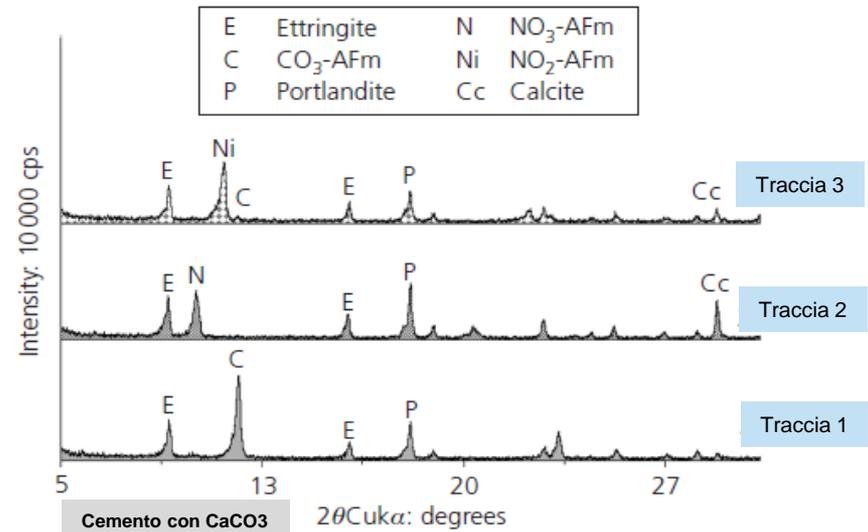
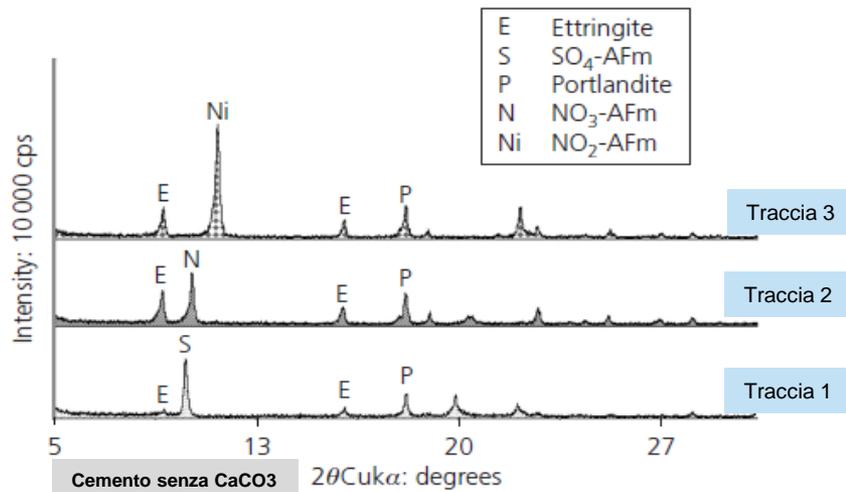
- Lo studio analizza le prestazioni come inibitore di corrosione della miscela di Nitrato di Calcio e Ammonio comparandole con il solo uso del Nitrato di Calcio.
- Lo studio è stato condotto in una soluzione simulante l'acqua contenuta nei pori del calcestruzzo.
- Le tecniche di polarizzazione ciclica e Spettroscopia dell'Impedenza Elettrochimica (EIS) sono state applicate alla soluzione simulante l'acqua interstiziale del calcestruzzo.
- La soluzione simulante l'acqua nei pori, conteneva il 2% peso di Cloruro di Sodio.

## Risultati:

- Il Nitrato di Calcio e Ammonio ha una maggiore efficienza in termini di inibizione della corrosione rispetto al solo utilizzo del CN.
- L'aumento in concentrazione di miscele contenenti inibitori di corrosione ha diminuito gli attacchi del Cloruro alla superficie dell'acciaio.
- L'aggiunta di Ammonio al Nitrato di Calcio ha aumentato la cinetica di reazione del CN normalmente più lenta se utilizzato solo.

# Risultati:

## Destino degli ioni Nitrato nella matrice del cemento



I modelli XRD mostrano i cambiamenti mineralogici e l'influenza sul sistema derivante dall'aggiunta di CN/CNI

Traccia 1: no Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

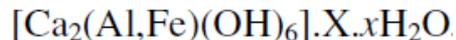
Traccia 2: 0.01 moli Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Traccia 3: 0.01 moli Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

- Prodotti dell'idratazione del cemento:

- Portlandite Ca(OH)<sub>2</sub>
- Silicati Idrati di Calcio (C-S-H)
- Fasi di supporto dell'Alluminio:

- Fase mono sostituyente dell'Alluminato Ferrito (AFm). Abbreviazione per una famiglia di fasi di Calcio Alluminato idratato. Possiede una struttura a strati cristallini ed è derivata da quella della Portlandite, Ca(OH)<sub>2</sub>, ma con un terzo di ioni Ca<sup>2+</sup> sostituiti da uno ione trivalente, nominalmente Al<sup>3+</sup> o Fe<sup>3+</sup>.



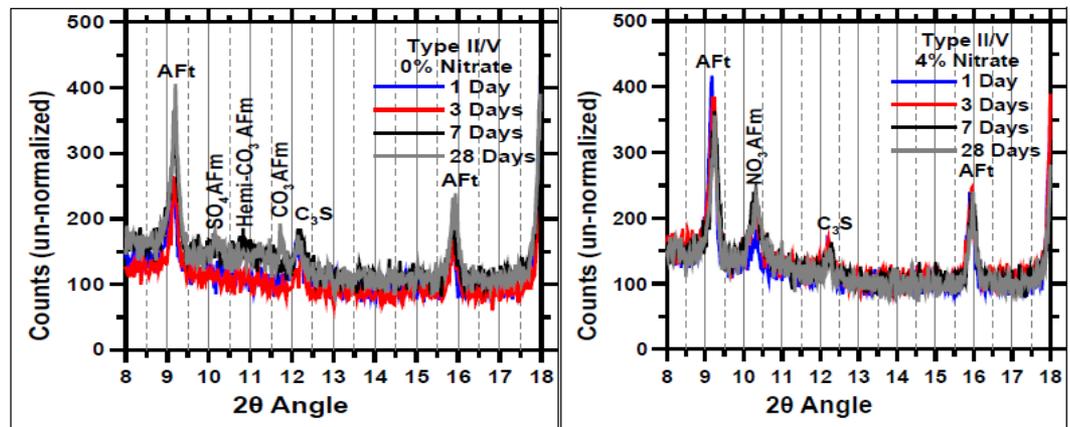
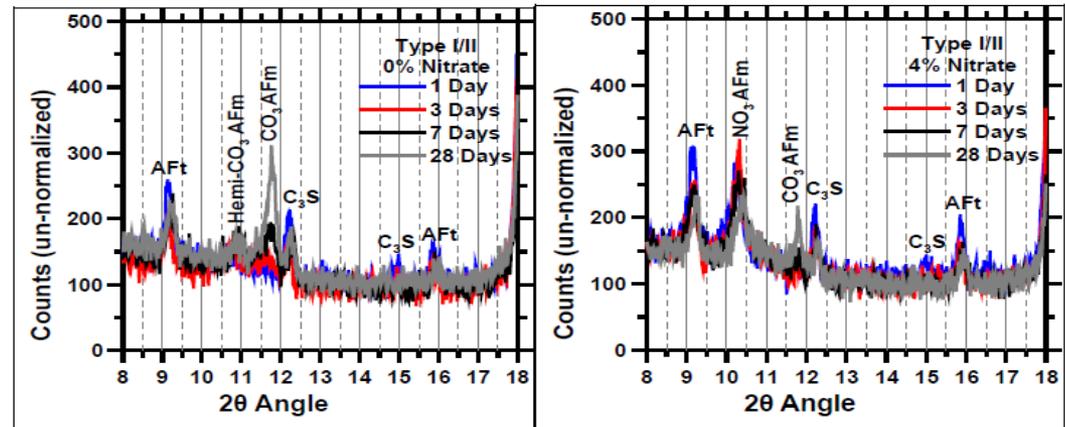
- La fase tri-sostituyente dell'Alluminato Ferrito (AFt) o Ettringite. Prodotto del C3A ed il Gesso, possiede una struttura cristallina trigonale a forma d'ago.

# Risultati:

## Destino degli ioni Nitrato nella matrice del cemento

Il rapporto fra Solfito e Alluminato ( $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nel cemento di tipo I/II è 0,5 mentre nel cemento di tipo II/V è 0,83.

- Prima di aggiungere del Nitrato il grafico XRD del cemento tipo I/II mostra carbonato e semi carbonato AFm in aggiunta a  $\text{C}_3\text{S}$  non idratato.
- Dopo l'aggiunta del Nitrato, il carbonato e semi carbonato sono sostituiti per la maggiorparte dal Nitrato.
- Prima di aggiungere del Nitrato il grafico XRD del cemento tipo II/V mostra legami di Solfato ad AFm rispetto alla situazione del cemento tipo I/II.
- Dopo l'aggiunta del Nitrato gli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^-$  o  $\text{OH}^-$  sono espulsi dalla fase AFm a spese della formazione del Nitrato-AFm ( $\text{NO}_3\text{-AFm}$ ).



# Influenza del Nitrato e del Nitrito nella fase AFm

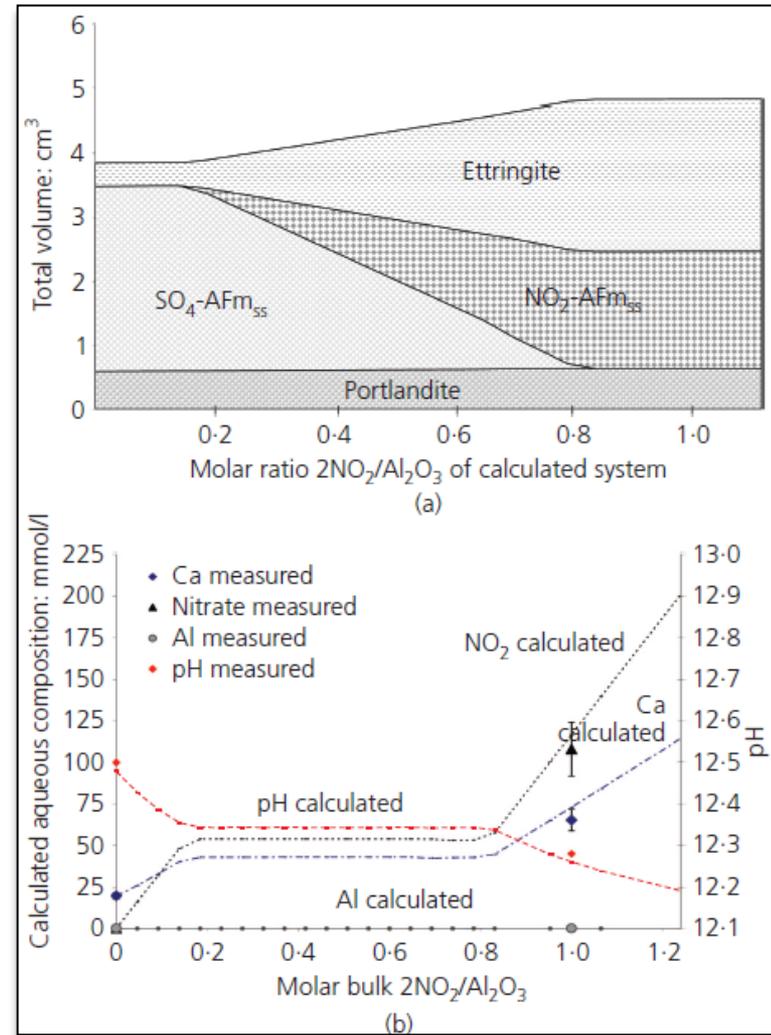
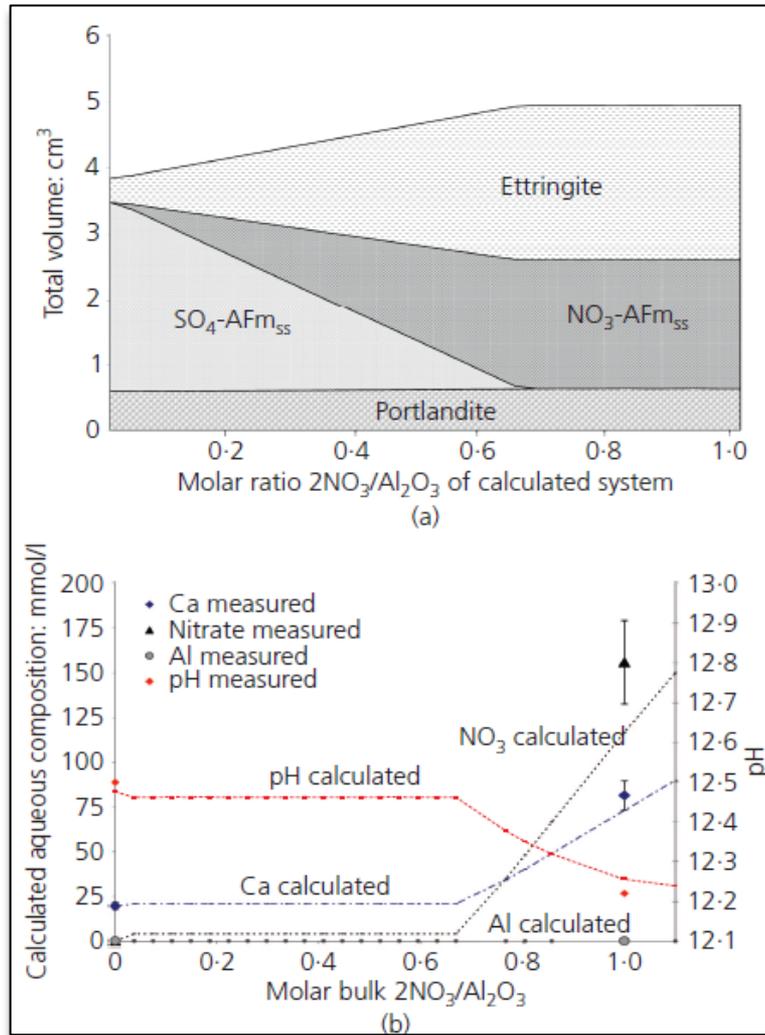
## Descrizione – Proprietà Termodinamiche

- Specifiche proprietà termodinamiche del Nitrato AFm e del Nitrito AFm
  - Il Nitrato AFm possiede un'energia Gibbs di formazione libera leggermente maggiore del Nitrito AFm
  - Il Nitrato AFm possiede una solubilità inferiore rispetto al Nitrito AFm

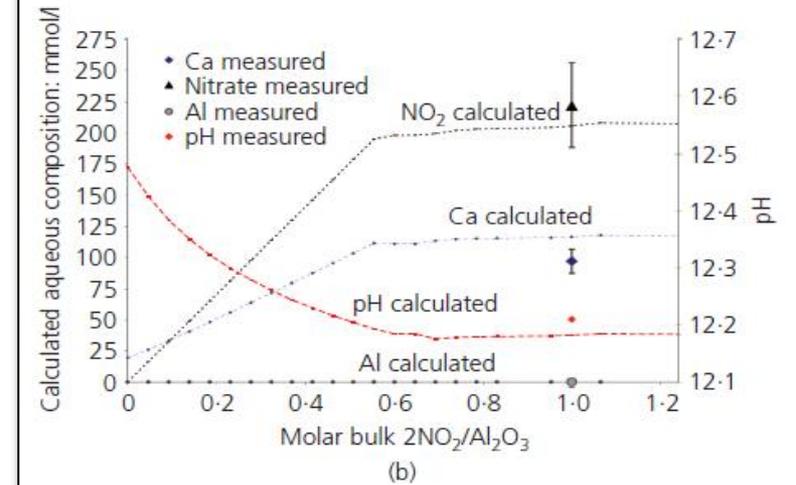
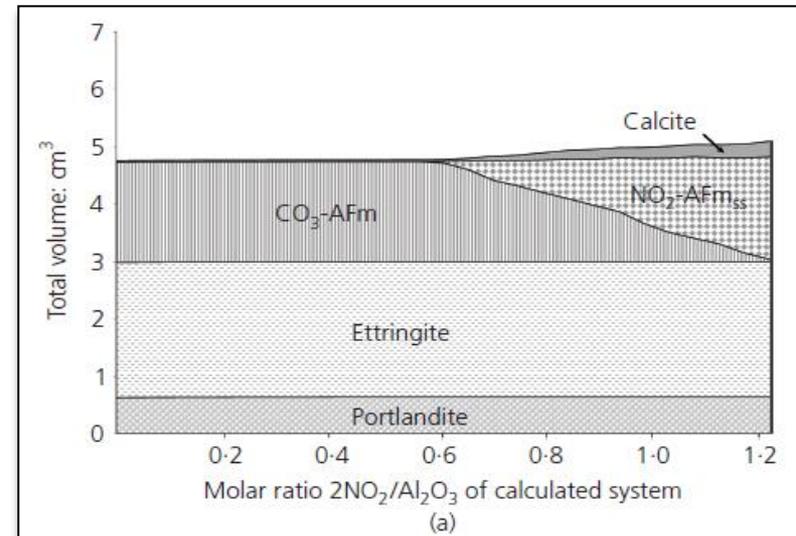
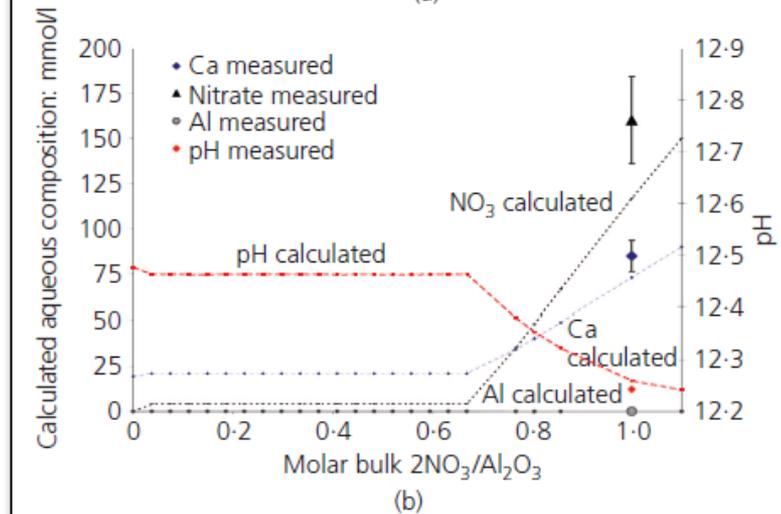
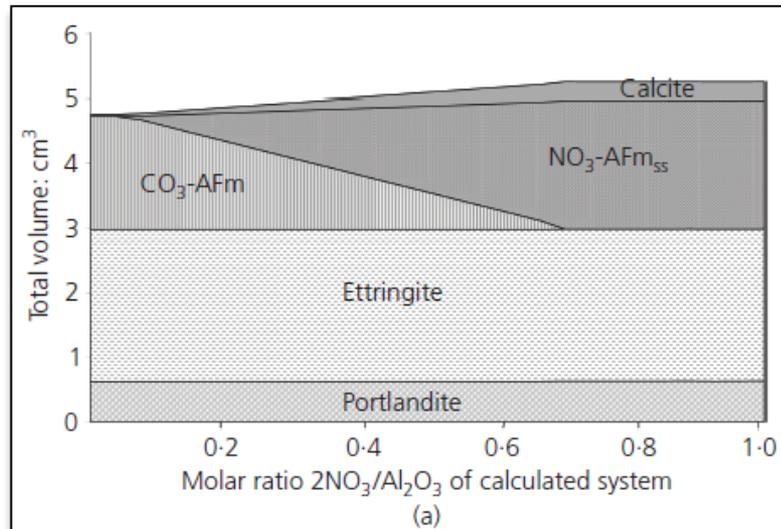
	$\log K_{so}$	$\Delta_f G^0$ ; kJ/mol	$\Delta_f H^0$ ; kJ/mol	$S^0$ ; J/K per mol	$a_0$ ; J/mol per K	$a_1$ ; J/mol per K <sup>2</sup>	$a_2$ ; JK/mol	$a_3$ ; J/mol per K <sup>0.5</sup>	$C_p^0$ ; J/K per mol	$d$ ; kg/m <sup>3</sup>
$C_4A(NO_3)_2H_{10}$	-28.67	-6778	-7719	821	580	1.02	$-2.77 \times 10^6$	872.2	905	2071
$C_4A(NO_2)_2H_{10}$	-26.24	-6606	-7493	799	565	0.99	$-2.24 \times 10^6$	703.3	876	2120

Tavola 6. Proprietà termodinamiche molari standard del Nitrato AFm ed il Nitrito AFm a 25°C:  $K_{so}$ , costante di equilibrio termodinamico a  $T_0 = 298$  K;  $\Delta_f G^0$  energia Gibbs molare standard di formazione a  $T_0 = 298$  K;  $\Delta_f H^0$  entalpia molare standard a  $T_0 = 298$  K;  $S^0$ , entropia assoluta molare standard a  $T_0 = 298$  K;  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  parametri empirici caratteristici di ciascun solido indipendenti dalla temperatura;  $C_p^0$  capacità termica a  $T_0 = 298$  K;  $d$ , densità calcolata

# Influenza del Nitrato e del Nitrito nella fase AFm Cemento senza $\text{CaCO}_3$ , Nitrato o Nitrito di Calcio



# Influenza del Nitrato e del Nitrito nella fase AFm Cemento contenente $\text{CaCO}_3$ , Nitrato o Nitrito di Calcio



# Interpretazione di Yara (1)

## Esempio tipico di CEM I commerciale

Composizione	Quantità		
Cemento	300	kg/m <sup>3</sup>	
Acqua	150	kg/m <sup>3</sup>	w/c = 0.5
Aggregati	1800	kg/m <sup>3</sup>	a/c = 6.0

Inibitore di Corrosione

$$\begin{aligned}
 &300 \text{ kg} * 4\% \text{ CN} \\
 &= 12 \text{ kg CN} \\
 &= 9.1 \text{ kg NO}_3
 \end{aligned}$$

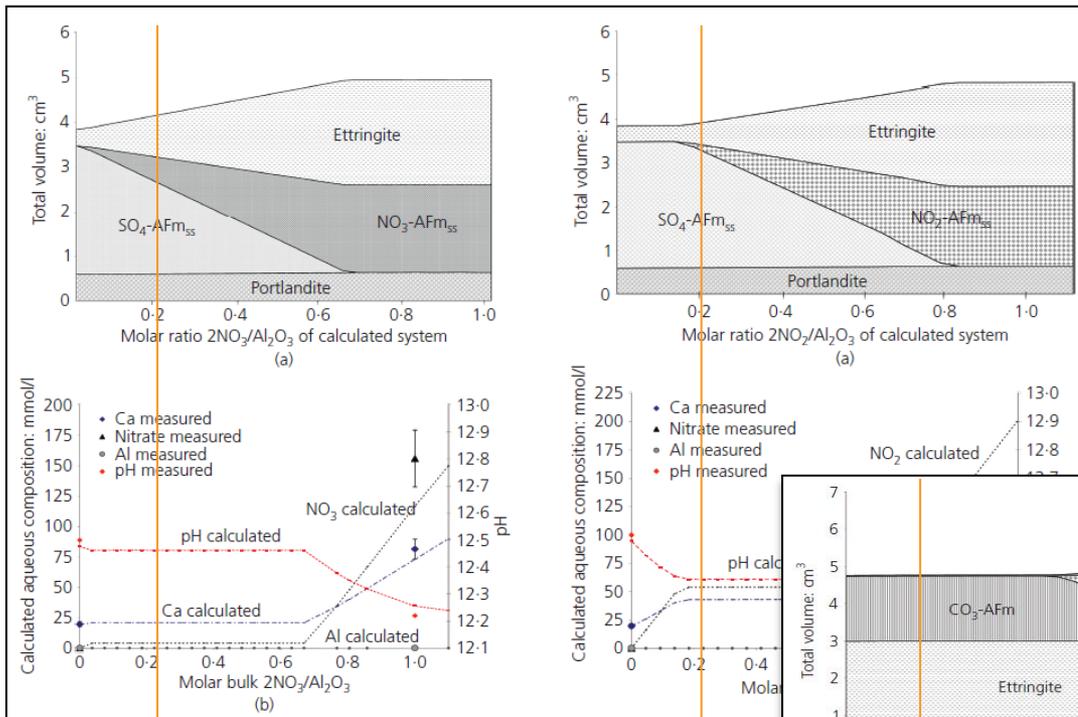
Composizione	Quantità relativa in cemento
CaO	55% - 66%
SiO <sub>2</sub>	18% - 26%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4% - 10%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2% - 5%

CEM I standard

$$\begin{aligned}
 &300 \text{ kg} * (4\% + 10\%) / 2 \\
 &= 21 \text{ kg Al}_2\text{O}_3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{NO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0.43 \\
 2\text{NO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0.22
 \end{aligned}$$

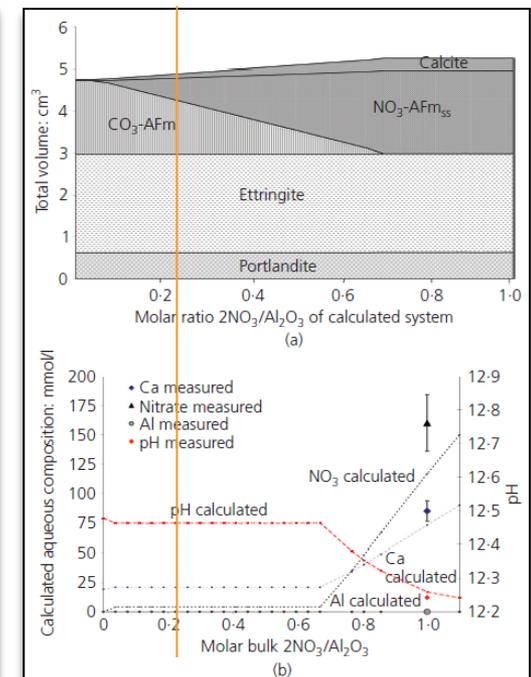
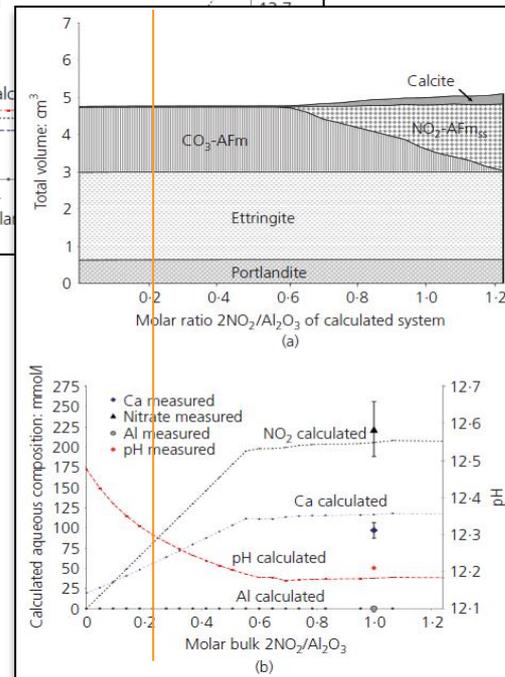
# Interpretazione di Yara (2)



- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  sostituisce rapidamente il Fe in AFm, mentre il  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  rimane dissolto
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  rimane più a lungo nel calcestruzzo rispetto al  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$
- Dosaggi di  $\ll 4\%$  (come da dosaggio raccomandato) porta ad una rapida lisciviazione in modo speciale del  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$

• Basandosi su questi effetti il  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  dovrebbe essere più adatto del  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  a proteggere contro la corrosione in quanto:

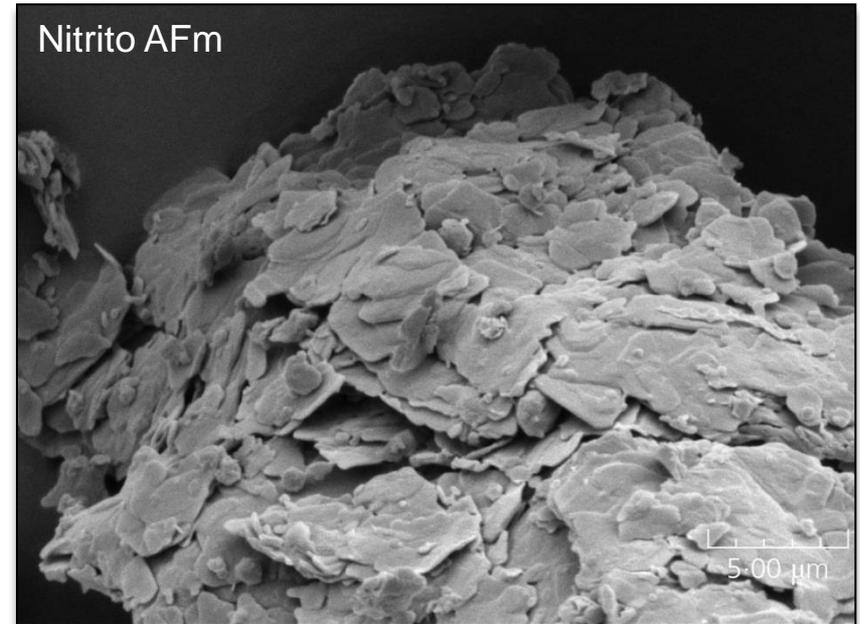
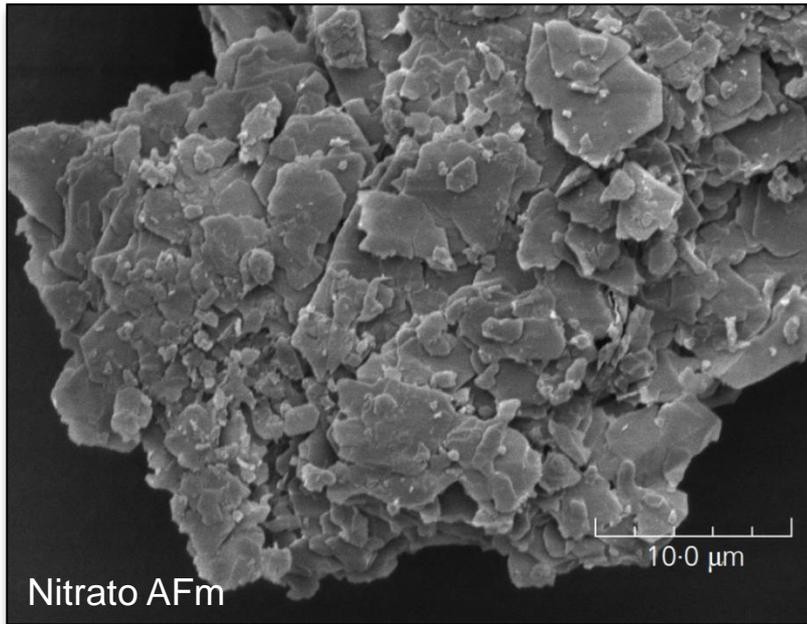
- ✓ Presente più a lungo, minore lisciviazione
- ✓ Dissolvendosi, il ferro delle barre di rinforzo, produce ioni di ferro che vanno a formare strati di idrossido di ferro e questo processo avviene lentamente



# Influenza del Nitrato e del Nitrito nella fase AFm

## Descrizione - Scanning Electron Microscopy (SEM)

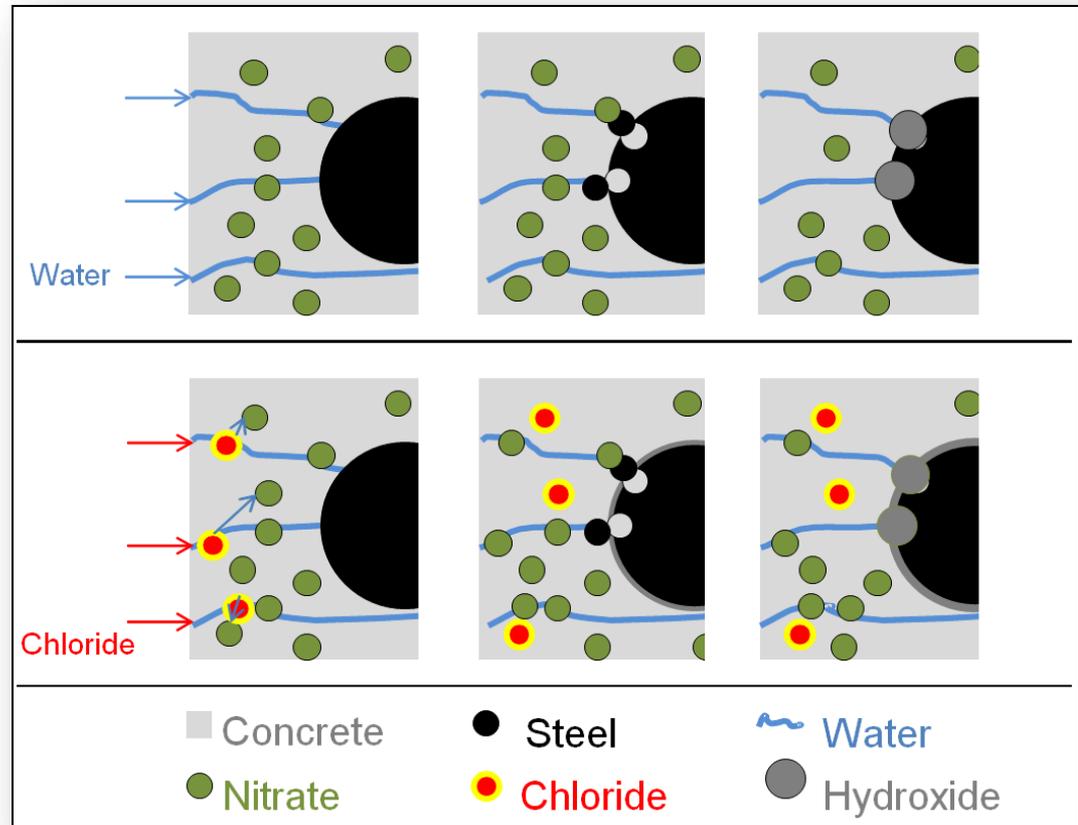
- Entrambi i cristalli appaiono simili
- Bordi a forma di foglie secche ripiegate



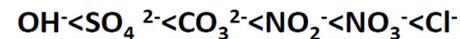
# Fase solida:

## Nitrato attivato in presenza di Cloruro

- Durante le fasi di idratazione del cemento, il Nitrato è legato alle fasi Afm
- A causa delle differenti forze del legame (= Energia Gibbs per il sistema solido) il Cloruro può sostituire il Nitrato/Nitrito nella matrice
- Il Nitrato legato, in presenza di Cloruro, viene rilasciato e diventa disponibile per la formazione dell'idrossido; il Cloruro si lega !

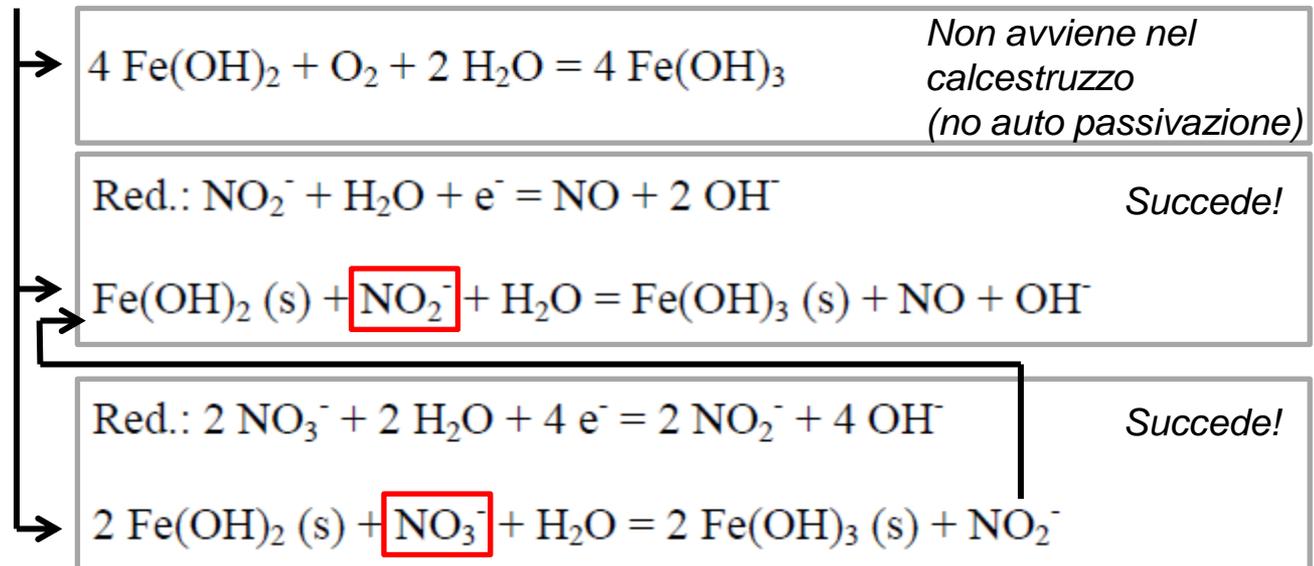
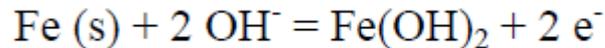
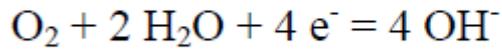


- Si è calcolato la forza di legame della fase AFm di  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_3$  in competizione con i solfati, carbonati e cloruri nel cemento. La preferenza generale per l'occupazione dei siti AFm a  $25^\circ\text{C}$ , alle condizioni della pasta di cemento, può essere descritta nella seguente sequenza:



Balonis et al. (2010)

# Fase liquida: La formazione di strati di Idrossido Ferrico



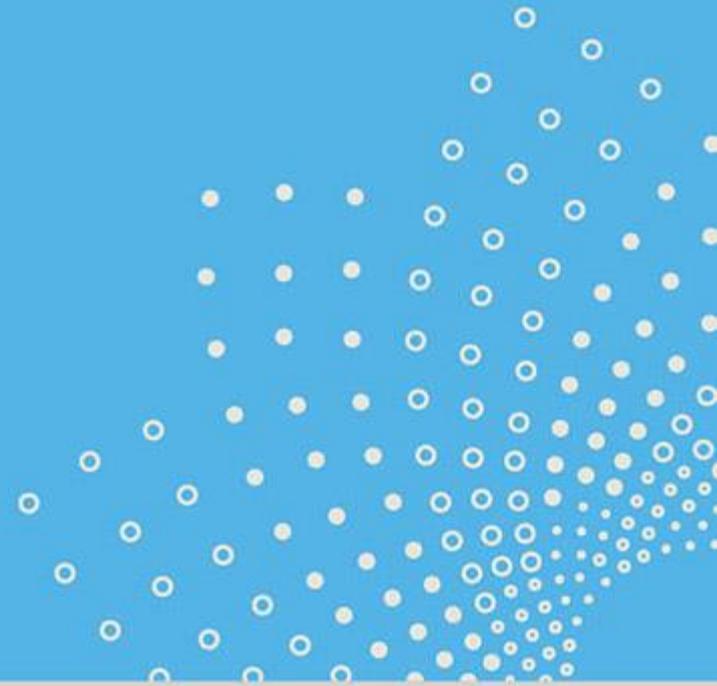
*NO2- mechanism: Rosenberg and Gaidis (1979) , Sagoe-Crentsil et al (1991/1992)*

*NO3- mechanism: Justnes (2005)*

# Mitigazione della Carbonatazione

## Modificazione della distribuzione della porosità per ridurre la migrazione della $\text{CO}_2$ all'interno del calcestruzzo

Resultati pubblicati al 1<sup>st</sup> IGCMAT, Marzo 2016, UCLA



# Serie di test condotti al TUM (2014-2015) e al CERIB (2016)

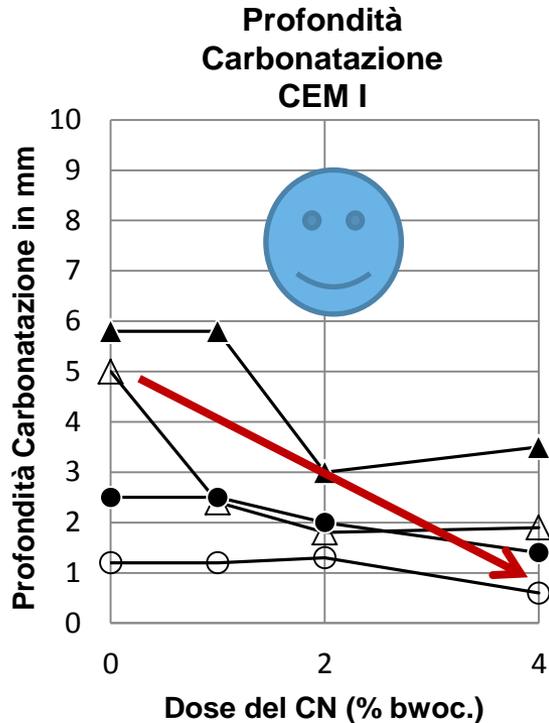
- Due serie di condizioni (TUM)
  - Standard: 0.03% CO<sub>2</sub>, 20°C, 65% RH., 56 giorni
  - Maggiorata: 2% CO<sub>2</sub>, 20°C, 65% RH., 182 giorni
- Tre tipi di cemento
  - CEM I (OPC)
  - CEM II/A-V (cemento alla cenere volante)
  - CEM II/A-LL (cemento calcareo)
- Tre livelli di dosaggio di Nitrato di Calcio (1%, 2% e 4% bwoc. come materia secca)
- Condizioni del test (CERIB)
  - Test accelerato secondo gli standard Europei FprCEN/TS 12390-12.
  - 4 % di CO<sub>2</sub> (100 cicli standard con CO<sub>2</sub> a data concentrazione, 20°C, 65% RH.,
  - Durata del test : 90 giorni

*RH= Umidità Relativa*

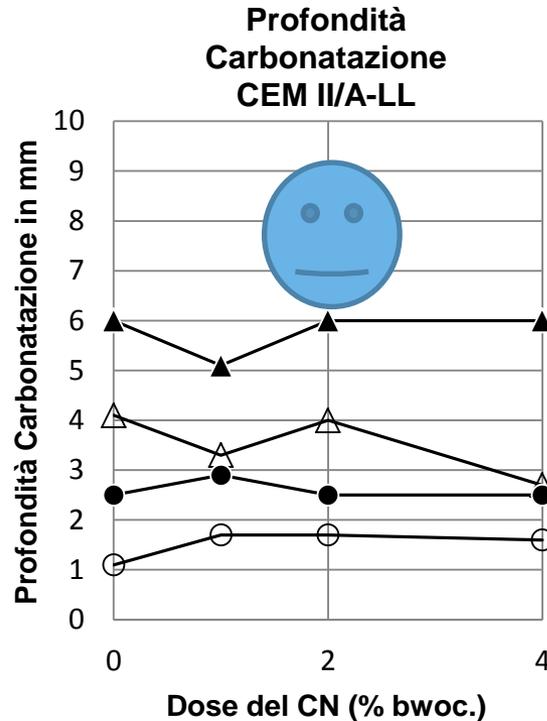
*Bwoc= in rapporto al peso del cemento*



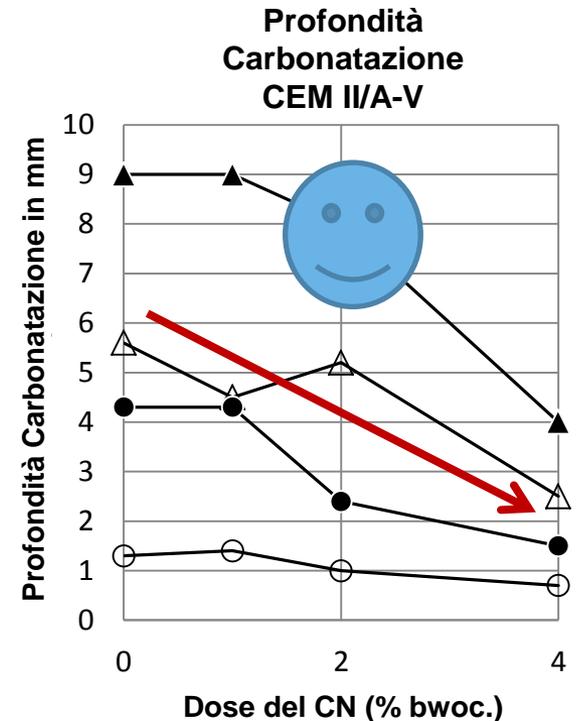
# La profondità della Carbonatazione diminuisce per 2 sui 3 tipi di cemento



- △— Accelerated / 56 d / Avr.
- Standard / 182 d / Avr
- ▲— Accelerated / 56 d / Max
- Standard / 182 d / Max

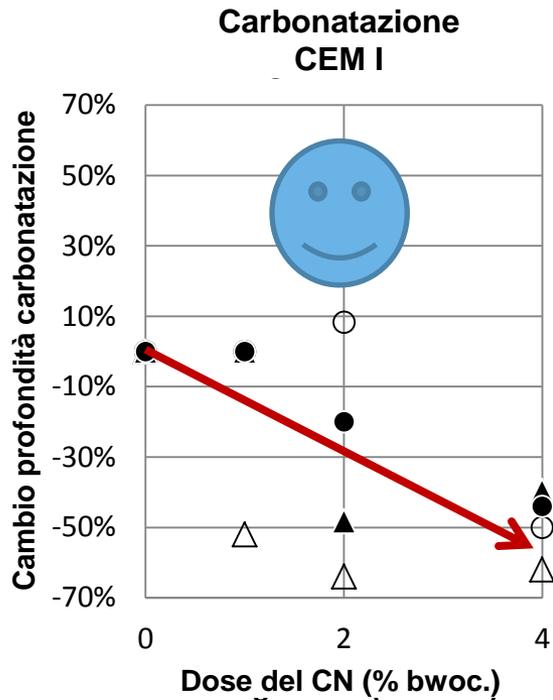


- △— Accelerated / 56 d / Avr.
- Standard / 182 d / Avr
- ▲— Accelerated / 56 d / Max
- Standard / 182 d / Max

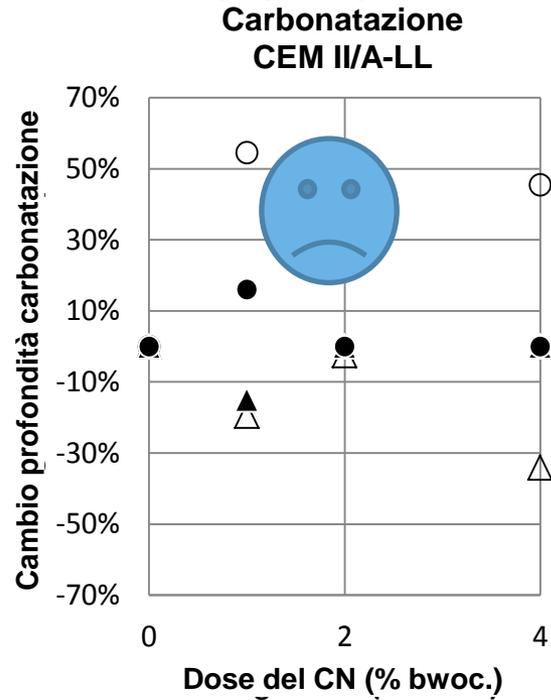


- △— Accelerated / 56 d / Avr.
- Standard / 182 d / Avr
- ▲— Accelerated / 56 d / Max
- Standard / 182 d / Max

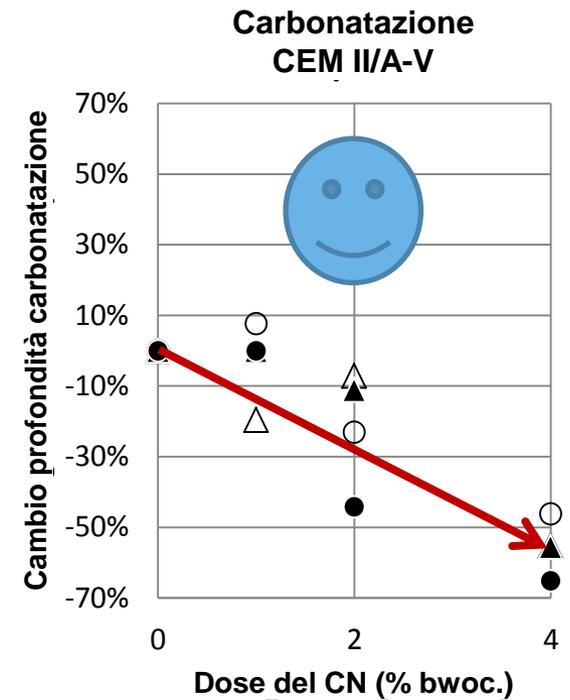
# Riduzione della carbonatazione del 50% per 2 dei 3 tipi di cemento (4% CN)



- △ Accelerated / 56 d / Avr.
- Standard / 182 d / Avr
- ▲ Accelerated / 56 d / Max
- Standard / 182 d / Max



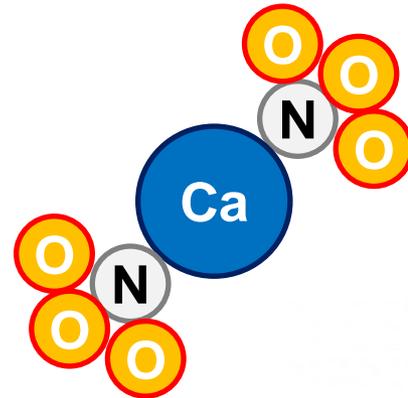
- △ Accelerated / 56 d / Avr.
- Standard / 182 d / Avr
- ▲ Accelerated / 56 d / Max
- Standard / 182 d / Max



- △ Accelerated / 56 d / Avr.
- Standard / 182 d / Avr
- ▲ Accelerated / 56 d / Max
- Standard / 182 d / Max

# Perché scegliere il Nitrato e non il Nitrito di Calcio

- Chimicamente:
  - Il Nitrato di Calcio  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  **contiene un atomo di Ossigeno in più** del Nitrito di Calcio  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ , il Nitrato è quindi **maggiormente disponibile a formare strati passivi di idrossido ferrico**.
- Salute e Sicurezza:
  - **Il Nitrato non è un materiale pericoloso** (ex. è utilizzato come fertilizzante e fonte di energia per i microrganismi), mentre il Nitrito è tossico (biocida e agente conservante)
- Economia:
  - A seconda del tipo di mercato e della logistica, il Nitrato è **decisamente più economico** del Nitrito



# Conclusioni

- Con riferimento alla letteratura scientifica e ai risultati delle ricerche:
  - Il Nitrato ed il Nitrito hanno comportamenti simili se utilizzati come inibitori della corrosione.
  - Nei test a lungo termine, il Nitrato ha mostrato prestazioni migliori del Nitrito sia per quanto riguarda la protezione delle barre di armatura che per la durabilità del calcestruzzo.
  - Il Nitrato-AFm ha un'energia Gibbs libera di formazione leggermente più alta del Nitrito-AFm ma una cinetica inferiore, quindi la formazione dello strato di Idrossido Ferrico è più lenta che con il Nitrato.
  - Il Nitrato-AFm ha una solubilità inferiore rispetto al Nitrito-Afm, quindi garantisce una maggiore persistenza ed una minore lisciviazione.
  - Nel CEM I e con le ceneri volanti, il Nitrato di Calcio riduce la profondità della penetrazione della carbonatazione sino al 50%
  - Il Nitrato di Calcio è considerato un prodotto chimico ecologico e diversamente dal Nitrito di Calcio, non è tossico.
  - A seconda del tipo di mercato e della logistica, il Nitrato è decisamente più economico del Nitrito.



# AVVISO IMPORTANTE

- Yara declina ogni responsabilità per eventuali spese, perdite, danni e costi sostenuti a seguito di affidamento o utilizzo delle informazioni contenute in questo documento. Yara si riserva il diritto di modificare o rivisitare il presente documento in qualsiasi momento.
- Qualsiasi futura dichiarazione fatta da Yara in questo documento si basa solo sulle informazioni attualmente disponibili a Yara e si riferisce solo a partire dalla data in cui è stato creato. Yara non si assume alcun obbligo di aggiornare pubblicamente qualsiasi futura pubblicazione.
- Nessun diritto, compreso, ma non limitato ai diritti di proprietà intellettuale, nei confronti di questo documento è concesso a qualsiasi destinatario, a meno che non sia specificamente indicato.
- ©Yara International ASA. Tutti i diritti riservati.



**Knowledge grows**

