



**UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

**CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA EDILE**

**“Confronto della corrosione indotta da cloruri di barre di armatura in conglomerati a base di cemento Portland e cemento calcio solfoalluminoso”**

**“Comparison of chloride induced corrosion of rebars in portland and sulphoaluminate cement concretes”**

**Relatore:**

Prof.ssa Tittarelli Francesca

**Tesi di laurea di:**

Lo Elera Cesar Pak Wun

**Correlatori:**

Ing. Mobili Alessandra

Prof. Bellezze Tiziano

Anno Accademico A.A. 2020/2021

# Sommario

<b>SOMMARIO</b>	<b>2</b>
<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>4</b>
1.1. PREMESSA	4
1.2. OBIETTIVI	5
<b>2. MATERIALI</b>	<b>6</b>
2.1 ACQUA	6
2.2 INERTE	7
2.3 SABBIA	7
2.4 FILLER	8
2.5 LEGANTE	9
2.5.1 CEMENTO PORTLAND	9
2.5.1.1 REAZIONE D'IDRATAZIONE	10
2.5.1.2 IDRATAZIONE DEGLI ALLUMINATI	11
2.1.1.1 IDRATAZIONE DEI SILICATI	12
2.5.2 CEMENTO SOLFOALLUMINATICO	14
2.5.2.1 INTRODUZIONE	14
2.5.2.2 ECOSOSTENIBILITÀ	14
2.5.2.3 COMPOSIZIONE DEI CEMENTI SOLFOALLUMINATICI	16
2.5.2.4 APPLICAZIONI	17
<b>3 LA MALTA CEMENTIZIA</b>	<b>18</b>
3.1 INTRODUZIONE	18
3.2 APPLICAZIONI	19
3.3 CLASSI DI RESISTENZA	19
3.4 MALTE A BASE DI CEMENTO PORTLAND	19
3.5 MALTE A BASE DI CEMENTO SOLFOALLUMINATICO	20
<b>4 GETTI DI CONFRONTO</b>	<b>21</b>
4.1 INTRODUZIONE	21
4.2 RICERCA DEL MIX DESIGN	21
4.3 GETTI	23
4.4 PROVE SUI PROVINI	24
<b>5. ASSORBIMENTO D'ACQUA PER CAPILLARITÀ'</b>	<b>29</b>
5.1 INTRODUZIONE	29
5.2 PROVA DI ASSORBIMENTO - UNI EN 15801	30
5.3 ESPRESSIONI DEI RISULTATI	33
5.3.1 QUANTITÀ D'ACQUA ASSORBITA PER CAPILLARITÀ QI E COEFFICIENTE DI ASSORBIMENTO	33
5.3.2 RISULTATI DELLA PROVA DI ASSORBIMENTO PER CAPILLARITÀ – UNI EN 15801	35
5.3.3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	36

<b>6</b>	<b>COMPORTAMENTO A CORROSIONE DI CONGLOMERATI ARMATI</b>	<b>37</b>
6.1	INTRODUZIONE	37
6.2	IMPASTI DEFINITIVI	37
6.2.1	MIX-DESIGN DELLE MALTE	37
6.2.2	PREPARAZIONE DEI CASSERI	39
<b>7</b>	<b>CORROSIONE DELLE ARMATURE METALLICHE</b>	<b>43</b>
7.1	INTRODUZIONE	43
7.2	LE CLASSI DI ESPOSIZIONE AMBIENTALE	43
7.3	PROCESSO ELETTROCHIMICO	48
7.4	METODI DI ANALISI DELLA CORROSIONE	50
7.4.1	MISURA DEL POTENZIALE DI CORROSIONE	50
7.4.2	MISURA ELETTROCHIMICHE INDIRETTE	51
7.5	PROVE DI CORROSIONE SULLE MALTE	55
7.5.1	METODO DI MISURAZIONE DELLA CORROSIONE IN CONDIZIONI AMBIENTALI	55
7.5.2	RISULTATI DELLE PROVE DI CORROSIONE IN CONDIZIONI AMBIENTALI	58
7.5.3	DISCUSSIONE DEI RISULTATI	60
7.6	PROVE DI CORROSIONE IN PRESENZA DI CLORURI	66
7.6.1	RESINATURA DEI PROVINI	66
7.6.2	PROVE DI CORROSIONE	67
7.6.3	RISULTATI DELLE PROVE DI CORROSIONE IN PRESENZA DI CLORURI	69
7.6.4	CONCLUSIONE	73

# 1. INTRODUZIONE

## *1.1. Premessa*

Uno dei settori più inquinanti ed energivori è l'edilizia in tutte le fasi del ciclo di vita dell'edificio, nella fase di estrazione delle materie prime, nella produzione, lavorazione e trasporto dei materiali, nell'esecuzione e manutenzione delle opere, nella demolizione e smaltimento.

Ad oggi i cementi Portland (OPC) rappresentano ancora la tipologia di legante maggiormente utilizzata a livello internazionale nell'ambito dell'ingegneria civile per la realizzazione di costruzioni in calcestruzzo.

Ciononostante, negli ultimi anni, si osserva un maggiore e crescente interesse verso la ricerca e l'impiego di nuove tipologie di cementi definiti "ecocompatibili", che garantiscono un minore impatto ambientale rispetto ai cementi OPC la cui produzione genera annualmente elevate emissioni di CO<sub>2</sub> stimate essere pari al 5% delle emissioni annue globali. In tal categoria di cementi, rientrano i cementi a base di calcio solfoalluminato (CSA), date le loro minori temperature di clinkerizzazione e minori emissioni di CO<sub>2</sub> (dell'ordine del 25% ÷ 35%) rispetto ai cementi OPC.

L'uso continuo del cemento Portland ordinario (OPC) determina un elevato consumo di energia e un'alta emissione di CO<sub>2</sub>, portando di conseguenza ad un enorme preoccupazione nel campo dell'edilizia.

La sfida è stata affrontata dalle compagnie cementizie in sinergia con la comunità scientifica e hanno portato come risultato diverse tipologie di approcci:

[a] aumento di miscele con minor percentuale di legante Portland;

[b] uso di fonti energetiche e materiali grezzi alternativi nella produzione di OPC;

[c] sviluppo di cementi alternativi a bassa CO<sub>2</sub>.

La continua necessità di trovare delle tecnologie che siano eco – sostenibili ha portato lo sviluppo di materiali che determinano un minore impatto ambientale, tra questi troviamo il solfoalluminato di calcio (CSA).

È possibile utilizzare questo materiale, riuscendo a rispettare l'ambiente mantenendo alte performance con tempi di messa in servizio rapidi e operando su strutture sia moderne che storiche, con la stessa efficacia prestazionale.

## **1.2. Obiettivi**

Questa tesi descrive il confronto del comportamento tra conglomerati in cemento Portland (CEM) e cemento solfoalluminoso (CSA) a parità di classe di resistenza meccanica.

Gli obiettivi di questa tesi sono:

- Studiare lo sviluppo di conglomerati a base di cementi alternativi a bassa CO<sub>2</sub>, tra questi il Solfoalluminato di calcio (CSA), permettendo benefici all'ambiente e preziose proprietà tecniche.
- Confrontare le prestazioni fisiche chimiche e meccaniche della miscela CSA con la miscela CEM; prendendo in considerazione che l'impasto CSA è ecompatibile. Il confronto è stato fatto prendendo in considerazione tre diverse classi di resistenza:

R1 > 10 MPa;

R2 > 15 MPa;

R3 > 25 MPa.

## 2. MATERIALI

### *2.1 Acqua*

L'acqua è una molecola composta da due atomi di ossigeno legati ad uno di idrogeno, con formula  $H_2O$ , per la sua struttura molecolare, in condizioni standard si presenta sotto forma di liquido incolore e insapore.

La resistenza meccanica è indirettamente proporzionale alla porosità della miscela, dove quest'ultima è fortemente influenzata dal rapporto acqua cemento.

La caratterizzazione della lavorabilità nello stato fresco è indice della modellabilità della miscela, rendendola più plastica o meno plastica.

L'acqua d'impasto è necessaria per garantire una corretta idratazione del cemento, per bagnare l'aggregato in modo da favorire l'aderenza con la pasta cementizia e di portare l'impasto alla consistenza ideale, in modo tale da garantire la sua lavorazione e successiva posa in opera. L'acqua deve essere dosata adeguatamente, per ottenere un corretto rapporto acqua/cemento, da cui dipende la resistenza finale del conglomerato cementizio.

L'acqua d'impasto deve essere limpida, priva di sali, in particolare solfati e cloruri in percentuali dannose e conforme alle prescrizioni delle norme in vigore. In particolare, secondo la normativa UNI EN 1008:2003, che specifica i requisiti dell'acqua d'impasto per la produzione di malte e calcestruzzi, l'acqua potabile è considerata idonea per la produzione di compositi cementizi, e non necessita di essere sottoposta a specifiche prove.

Inoltre, l'acqua è una componente fondamentale per il Mix design ricercato, in quanto regola la lavorabilità e la resistenza meccanica delle malte.

## ***2.2 Inerte***

Sono sostanze minerali di origine naturale, artificiali o riciclati da materiali ottenuti da demolizione.

L'inerte è comunemente chiamato aggregato ed è un componente lapideo, che non reagisce con gli altri elementi, ma è principalmente usato inglobato alla miscela in modo da avere un ruolo passivo.

Uno dei principali vantaggi è di tipo economico, dove l'aumento del contenuto di aggregati consente di ridurre la quantità di legante, che ha un prezzo più elevato. Il loro impiego non si limita al vantaggio economico, ma è essenziale il ruolo che svolge nei confronti della stabilità dimensionale riducendo le conseguenze del calore di idratazione o del ritiro nella fase iniziale.

La normativa che regola i requisiti dell'inerte utilizzato per gli impasti è la UNI EN 12620, la quale li suddivide in:

- Aggregato grosso:  $d \geq 2 \text{ mm}$ ;  $D \geq 4 \text{ mm}$ ;
- Aggregato fine (sabbia):  $d = 0$ ;  $D \leq 4 \text{ mm}$ ;
- Misto granulometrico naturale 0/8:  $d = 0$ ;  $D \leq 8 \text{ mm}$ ;
- Aggregato misto:  $d = 0$ ;  $D \leq 63 \text{ mm}$ ;
- Filler:  $\leq$  passante al setaccio 0,063 mm.

## ***2.3 Sabbia***

Per lo studio delle malte abbiamo utilizzato la sabbia Calcarea, con un diametro minore di 8 mm. Essendo stata presa direttamente dal sacco, non era completamente secca, ovvero umida.

Usandola così direttamente nell'impasto si avrà una dose di acqua in più rispetto al peso della sabbia satura a superficie asciutta (s.s.a.), che nel procedere con la miscela bisogna tenere in considerazione.

## ***2.4 Filler***

Il Filler che abbiamo utilizzato è il carbonato di calcio.

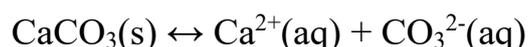
Il carbonato di calcio è il sale di calcio dell'acido carbonico. Puro, a temperatura ambiente è un solido bianco poco solubile in acqua, cui impartisce una reazione lievemente basica: 100 grammi in un litro di acqua a 20°C formano una sospensione il cui pH è circa 10. Infatti, lo ione carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) formatosi in seguito alla dissociazione del sale in acqua, porta alla formazione di ioni  $\text{OH}^-$  che rendono l'ambiente acquoso basico.

Essendo privo di agenti chimici pericolosi non comporta rischi per la salute, e il suo uso è adatto nell'utilizzo di applicazioni per la tutela ambientale avendo un'origine naturale; quindi, è divenuto un materiale con un consumo costantemente in crescita dell'arco degli anni.

Lo troviamo in natura sottoforma di calcite e aragonite (minerali), e sotto forma di calcare o marmo (rocce).

Analizzandolo da un punto di vista chimico, il carbonato di calcio è un composto ionico formato dal catione  $\text{Ca}^{2+}$  e dall'anione poliatomico  $\text{CO}_3^{2-}$ .

In soluzione acquosa si dissocia pertanto nel seguente modo:



$\text{CaCO}_3$ , inoltre, con gli acidi viene facilmente decomposto. Dalla reazione, infatti, si sviluppa acido carbonico  $\text{H}_2\text{CO}_3$  che immediatamente si decompone in ossido di calcio ed anidride carbonica.

## 2.5 Legante

Il legante è un materiale inorganico finemente macinato, il quale quando viene mescolato con l'acqua, forma una pasta che fa presa e indurisce gradualmente nel tempo a seguito di reazioni e processi di idratazione.

Poniamo un po' più attenzione alla descrizione del cemento Portland, il più comunemente utilizzato, e del cemento solfoalluminoso, usati per il confezionamento dei provini nella sperimentazione oggetto di questa tesi.

### 2.5.1 Cemento Portland

Il cemento Portland è il tipo di cemento più utilizzato, ed è usato come legante nella preparazione del calcestruzzo. Si ottiene dalla miscelazione del clinker, con l'aggiunta di gesso nella quantità necessaria per regolarizzare il processo di idratazione.

Il ciclo di produzione del cemento portland (Figura 1)

- Estrazione calcare e argilla (materie prime);
- Miscela e macinazione delle materie prime;
- Cottura fino a circa 1450° in modo da ottenere una fusione parziale;
- Raffreddamento del prodotto di cottura (clinker);
- Macinazione.

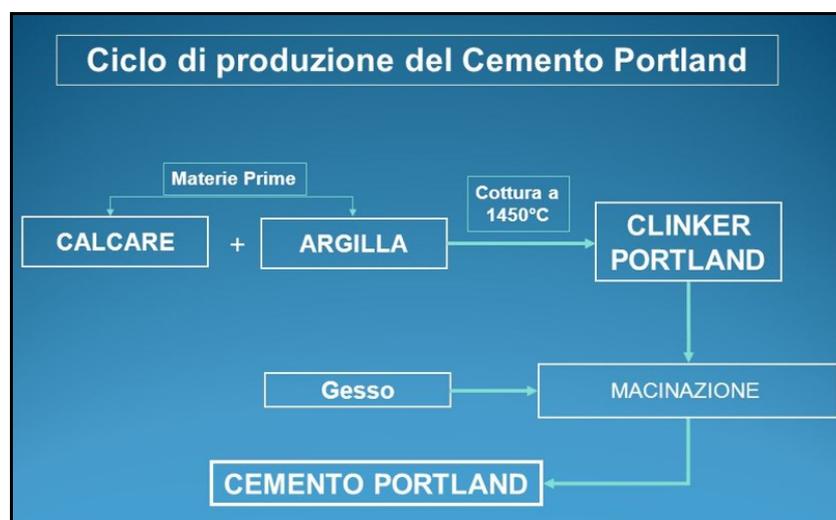


Figura 1: Ciclo di produzione del cemento portland

### 2.5.1.1 Reazione d'idratazione

Ciò che caratterizza principalmente la composizione del calcestruzzo è la sua composizione chimica, infatti il clinker Portland è caratterizzato per l'80% di silicati ( $C_3S$  e  $C_2S$ ), la cui idratazione è responsabile dello sviluppo delle prestazioni meccaniche, e per il 20% di alluminati ( $C_3A$  e  $C_4AF$ ).

Mescolando acqua e cemento Portland si ottiene una pasta cementizia, la quale nel tempo subisce processi d'idratazione dei vari costituenti presenti nel cemento (Figura 2). Inizialmente l'impasto è plastico e lavorabile, successivamente nel procedere dell'idratazione si ha una riduzione dell'acqua libera. In questo modo la pasta perde plasticità e diventa sempre meno lavorabile, finché non si solidifica completamente; questa fase è chiamata fase di presa ed è descritta dalla seguente formula chimica:

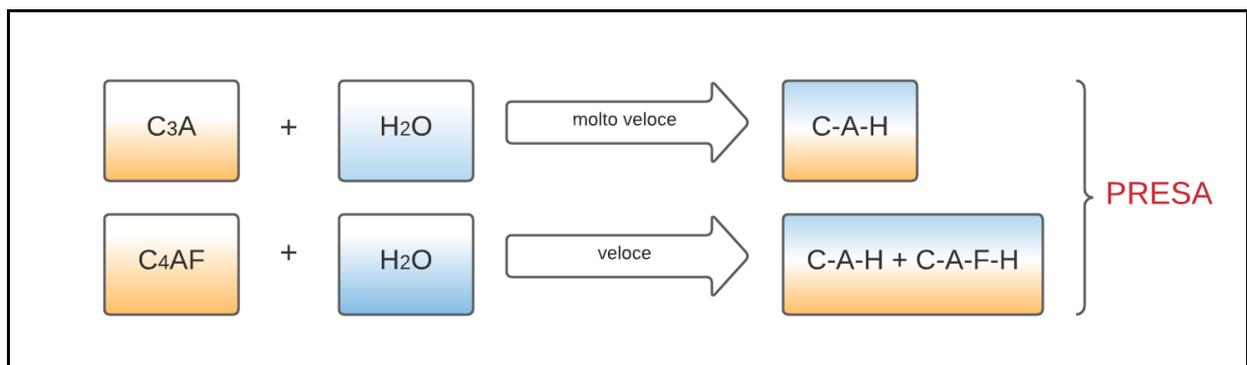


Figura 2: Formula chimica della presa

Una volta che la presa è avvenuta, il processo di idratazione continua, con velocità decrescente, questa fase è chiamata fase d'indurimento, che può durare anche mesi ed anni. In questa fase, vi è la stagionatura e la maturazione, dove si sviluppa e si consolida la resistenza meccanica della pasta cementizia ed è descritta dalla seguente formula chimica (Figura 3):

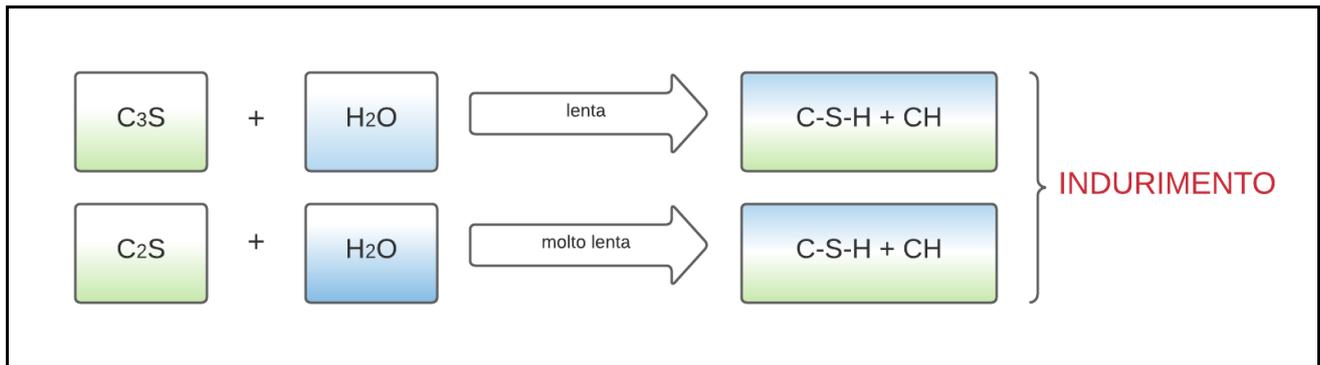


Figura 3: Formula chimica dell'indurimento

### 2.5.1.2 Idratazione degli alluminati

L'idratazione degli alluminati è quello che caratterizza la fase di presa del cemento Portland. I principali costituenti che prendono parte dell'idratazione sono C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF.

La reazione del C<sub>3</sub>A con l'acqua è immediata, produce idrati cristallini ed è fortemente esotermica. Anche l'idratazione del ferro illuminato C<sub>4</sub>AF produce analoghi idrati cristallini, anzi, i prodotti d'idratazione dei due costituenti sono fortemente mescolati.

La resistenza meccanica dell'alluminato non contribuisce significativamente allo sviluppo della resistenza meccanica finale del materiale se si eccettua un rapido ma piccolo incremento durante le prime ore. Ciò dipende dalla morfologia dei cristalli di C-A-H, prevalentemente basata sulla presenza di lamine esagonali o cristalli cubici quindi poco favorevole, come avviene invece per i prodotti fibrosi C-S-H, allo sviluppo della resistenza meccanica.

Questo processo d'idratazione è molto veloce, e l'impasto perde la plasticità in pochi minuti, cioè con un tempo insufficiente perché possa essere messo in opera, causando molti problemi in cantiere. Per evitare questo processo e permettere la messa in opera del materiale cementizio si aggiunge del gesso (CaSO<sub>4</sub>) al clinker come regolatore di presa.

A contatto con l'acqua il gesso libera in soluzione ioni solfati  $\text{SO}_4$  e calcio  $\text{Ca}^{2+}$ , che reagiscono con gli ioni alluminati presenti  $(\text{AlO}_4)^-$  per formare l'ettringite ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), che ricopre rapidamente i grani di cemento che stanno reagendo e ne rallenta la velocità d'idratazione (Figura 4)

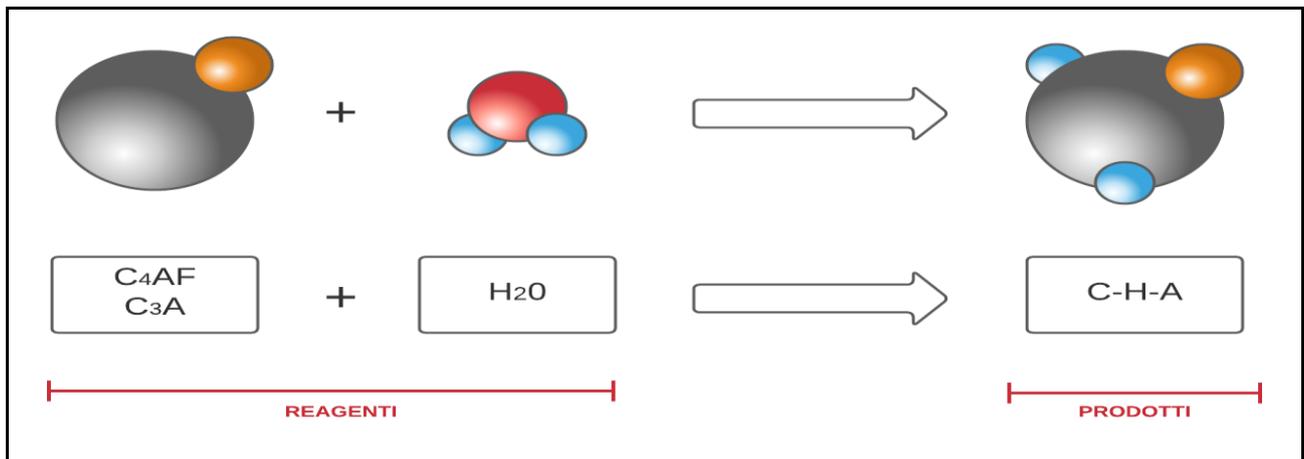


Figura 4: Formula della produzione di ettringite

L'ettringite che si forma nelle prime ore di idratazione degli alluminati nel cemento si chiama "primaria", per distinguerla da quella "secondaria" che si può formare successivamente in talune sfavorevoli circostanze.

### 2.1.1.1 Idratazione dei silicati

L'idratazione dei silicati è quello che caratterizza la fase di indurimento del cemento Portland.

I principali costituenti che prendono parte dell'idratazione sono  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$  (Figura 5)

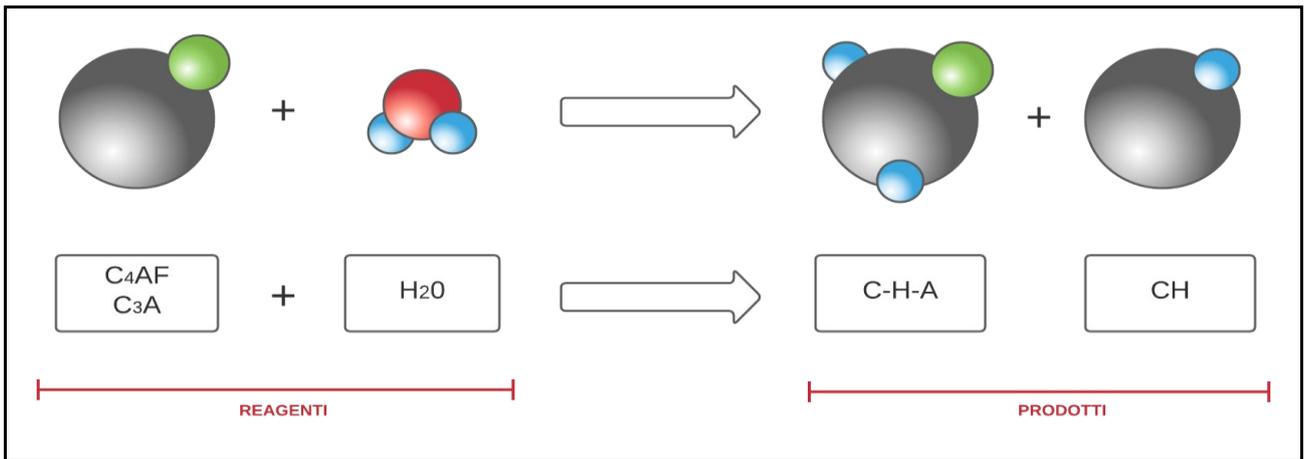


Figura 5: Formula della produzione di silicati

Il prodotto dei silicati viene indicato come C-S-H o gel di cemento, il quale è responsabile della resistenza meccanica della pasta di cemento; è formato da prodotti fibrosi costituiti da piccole particelle solide a forma di lamelle estremamente sottili, tra quest'ultime rimangono degli spazi dello stesso ordine di grandezza, chiamati pori del gel.

Dopo il mescolamento della pasta e con l'inizio della fase di presa, le fibre cominciano ad entrare in contatto ed il sistema perde la sua plasticità iniziale; l'indurimento inizia quando le fibre si intrecciano tra loro e provocano l'irrigidimento (Figura 6).

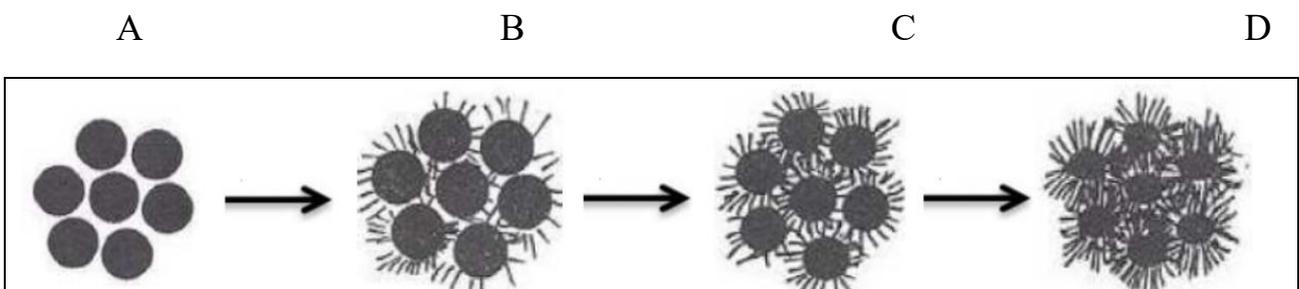


Figura 6: Idratazione schematica del C3S o C2S: subito dopo il mescolamento con l'acqua (A), Inizio della presa (B), Durante l'indurimento (C) e Indurimento (D).

## ***2.5.2 Cemento Solfoalluminoso***

### ***2.5.2.1 Introduzione***

Nel cemento solfoalluminoso a differenza dei più comuni e conosciuti cementi Portland la fase mineralogica attiva dal punto di vista idraulico non è un silicato di calcio, bensì una fase costituita da solfoalluminato di calcio sintetizzato a partire da materie prime quali bauxite, calcare e gesso. La produzione del clinker CSA avviene in forni rotanti alla temperatura di 1300°C, con potenziali vantaggi ambientali rispetto alla produzione di un clinker Portland, dovuti non solo ad una temperatura inferiore di cottura della materia prima (1300°C rispetto a 1500°C del clinker Portland), ma anche alla minor produzione di CO<sub>2</sub> legata al fatto che il contenuto di calcare nella farina è decisamente inferiore rispetto al clinker Portland.

### ***2.5.2.2 Ecosostenibilità***

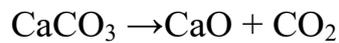
Gli aspetti riguardanti i costi energetici, le emissioni e il consumo di materie prime risultano essere di fondamentale importanza nel processo produttivo del cemento.

La massa del conglomerato cementizio è normalmente costituita dal 20% di cemento e dal 80% di acqua e inerti.

Il processo di estrazione delle materie prime per la produzione del clinker e degli aggregati provoca un impatto diretto sul territorio, di natura prevalentemente paesaggistica. In Italia, sono attive 5592 cave e l'estrazione di sabbia e ghiaia, nel 2012, si è attestata a circa 50 milioni di metri cubi, rappresentando il 62,5% di tutti i materiali cavati sul territorio nazionale (AITEC 2016, AITEC 2017, Nanni et al. 2014).

Il processo di estrazione delle materie prime, il confezionamento del conglomerato e il trasporto dello stesso in cantiere necessitano di una scarsa quantità di energia ed emettono una mole discreta di anidride carbonica.

La maggiore quota di emissioni e consumi riguarda invece la produzione del cemento. Il ciclo produttivo di tale legante incide sull'ambiente tramite emissioni dirette e indirette di gas serra. Infatti, la cottura del calcare per la produzione dell'ossido di calcio (calcinazione), rilascia direttamente CO<sub>2</sub>:



Tale reazione rappresenta circa il 50% di tutte le emissioni rilasciate dalla produzione di cemento e contribuisce per circa il 4% delle emissioni globali, ogni anno si producono più di 4 miliardi di tonnellate di cemento.

Inoltre, c'è un rilascio indiretto di CO<sub>2</sub> per il riscaldamento del forno, attraverso l'impiego dei combustibili fossili, quali carbone, gas naturale o petrolio. Questo rappresenta circa il 40% delle emissioni del ciclo produttivo del cemento, contribuendo anch'esse per circa l'4% alle emissioni globali di CO<sub>2</sub>. Infine, l'elettricità utilizzata per alimentare i macchinari e l'energia per il trasporto finale del cemento rappresenta un'altra fonte di emissioni indiretta, pari a circa il 5-10% delle emissioni del settore.

Si stima che per ogni tonnellata di cemento Portland prodotto si impieghino dai 60 ai 130 kg di combustibili e circa 110 kWh di energia elettrica, emettendo dai 900 ai 1100 kg di CO<sub>2</sub> (circa 220 – 240 kg ogni metro cubo di conglomerato prodotto).

I cementi a base di solfoalluminato di calcio (CSA) sono considerati dei leganti idraulici a ridotto impatto ambientale, che sviluppano buone prestazioni meccaniche.

Rispetto ad un clinker di Portland, un clinker di CSA può consentire risparmi di circa il 68% nel fabbisogno di calcare e il 40% nel consumo di combustibile.

Inoltre, permette di ottenere una rilevante riduzione dell'emissione di CO<sub>2</sub> nell'ambiente, di circa il 62%, per la contenuta presenza di carbonato di calcio (CaCO<sub>3</sub>) tra le materie prime e il minor consumo di combustibile fossile durante la fase di cottura.

Per di più, la temperatura raggiunta dal forno durante la cottura per la formazione di solfoaluminati raggiunge circa 1200°C, quindi circa 150°C - 200°C inferiori a quelle

tipiche della produzione dei clinker Portland ordinari, permettendo quindi un minore impatto energetico.

Si ottengono così, dei clinker più friabili che richiedono una minore energia di macinazione, con la possibilità di utilizzare nel ciclo di produzione, una serie di rifiuti e sottoprodotti industriali difficili da smaltire.

Grazie a questa alternativa si riduce all'incirca della metà l'emissione di CO<sub>2</sub>, e l'intero processo di macinazione del clinker con un considerevole risparmio di energia elettrica, nello specifico dovuta al minor fabbisogno energetico per la dissociazione del calcareo.

### 2.5.2.3 *Composizione dei cementi solfoalluminosi*

Il cemento solfoalluminoso a differenza dei cementi normali si induriscono rapidamente e sviluppano un'elevata resistenza iniziale.

Questo comportamento è regolato per lo più dall'ettringite (C<sub>6</sub>AS.3H<sub>32</sub>), che viene generata dall'idratazione di C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-, insieme ai solfati di calcio come parte del clinker aggiunto.

Il clinker solfoalluminoso è costituito da circa il 35% di calcare, il 30% di gesso naturale e il 35% di bauxite; diversamente il clinker Portland è costituito dall'80% di calcare e il 20% di argilla (Figura 7).

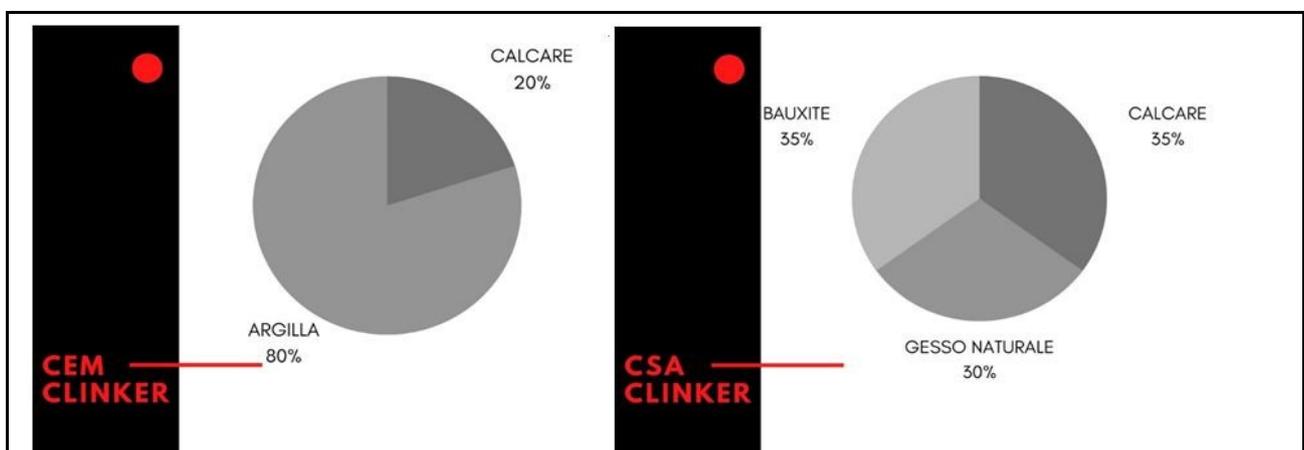


Figura 7: Componenti clinker CSA e Portland

#### **2.5.2.4 Applicazioni**

Un difetto principale del CSA è la componente dell'alluminia presente nella bauxite, la quale è contenuta in una roccia non facilmente reperibile, e questo potrebbe aumentare i costi di produzione, ma è un aspetto trascurabile rispetto ai tanti vantaggi:

- La durabilità delle matrici cementizie;
- La buona impermeabilità;
- L'alta resistenza ai cicli gelo-disgelo;
- L'eccellente resistenza chimica;
- Il basso ritiro.

E' grazie a queste caratteristiche sta prendendo piede nell'edilizia. Viene usato per massetti autolivellanti, leganti espansivi e composti in fibra di vetro dove ha alte prestazioni.

## 3 LA MALTA CEMENTIZIA

### 3.1 Introduzione

La malta è un conglomerato costituito da una miscela di legante (ad esempio cemento e/o calce), acqua, inerti fini (ad esempio sabbia) ed eventuali additivi, il tutto in proporzioni tali da assicurare lavorabilità all'impasto bagnato e resistenza meccanica allo stato asciutto, dopo la presa e l'indurimento. La malta viene utilizzata nella realizzazione di murature, per collegare e tenere uniti altri materiali da costruzione.

Nell'ambiente edile la malta, insieme al calcestruzzo, sono i materiali maggiormente utilizzati; infatti, hanno anche un'importante quadro normativo italiano e internazionale.

Il calcestruzzo differisce dalla malta nella sua composizione, avendo all'interno del Mix design un aggregato più grossolano (ghiaia, pietrisco) naturale o artificiale (granuli compresi tra 5-30 mm)

Le malte sono così classificate:

- Malte aeree. Hanno una buona lavorabilità e plasticità, ha una resistenza meccanica medio-bassa e non resiste alle intemperie e al gelo. Sono usate per intonaci interni civili e come legante per mattoni negli interni, è sconsigliato l'uso per gli intonaci esterni. La plasticità facilita notevolmente l'applicazione e anche l'aderenza per i rivestimenti.
- Malte idrauliche. Sono composte da calce idraulica sabbia e acqua. Hanno una resistenza meccanica superiore di quella aerea ma molto al di sotto della cementizia. È pastosa e pertanto risulta di facile lavorazione, è plastica ed elastica e questo le conferisce una minima capacità isolante, è anch'essa porosa. E' impiegata per la realizzazione di intonaci e come legante per mattoni (anche in esterni).
- Malte bastarde. Sono composte da leganti diversi, sabbia ed acqua. La malta bastarda più comune è composta da cemento, calce, sabbia ed acqua. Ha maggiore

resistenza meccanica rispetto alla malta con solo calce e meno problemi di ritiro della malta con solo cemento.

### ***3.2 Applicazioni***

La malta viene utilizzata per tenere insieme altri materiali da costruzione, ad esempio i conci che costituiscono una muratura. Infatti, è in grado di aderire perfettamente a questi, formando con essi una struttura monolitica una volta che è avvenuto il prosciugamento.

Ma la vera funzione della malta in una parete di muratura non è tanto quella di incollare i mattoni, quanto piuttosto quella di distribuire il carico della parte sovrastante in maniera migliore, rendendo più omogenea la superficie, rispetto a quella irregolare della pietra.

### ***3.3 Classi di resistenza***

La normativa attuale la UNI EN 1504:2006 definisce la caratterizzazione meccanica a compressione delle malte attraverso quattro classi di resistenza:

CLASSE R1 →  $10 \text{ MPa} \leq R_c \leq 15 \text{ MPa}$

CLASSE R2 →  $15 \text{ MPa} \leq R_c \leq 25 \text{ MPa}$

CLASSE R3 →  $25 \text{ MPa} \leq R_c \leq 45 \text{ MPa}$

CLASSE R4 →  $R_c \geq 45 \text{ MPa}$

### ***3.4 Malte a base di cemento portland***

Le malte a base di cemento portland hanno buone prestazioni meccaniche, inoltre sono molto impermeabili, per questo motivo sono largamente usate nel settore edilizio più che le altre.

La malta è caratterizzata da due fasi:

- La fase di presa, è la fase in cui l'impasto passa da una consistenza plastica ad una rigida che mantiene la forma
- La fase d'indurimento è la fase in cui la forma realizzata acquista progressivamente resistenza meccanica e quindi capacità di resistere a sollecitazioni.

### ***3.5 Malte a base di cemento solfoalluminatico***

I cementi che vengono utilizzati per queste malte contengono carbonato di calcio in diverse quantità. Riescono ad arrivare ad elevate resistenze prestazionale già ad una breve stagionatura; infatti, lo sviluppo delle resistenze è molto più veloce degli altri tipi di cemento.

Il vantaggio di utilizzo deriva dalla possibilità di sostituire parte del cemento con materiali cementizi particolari, derivanti da rifiuti di centrale elettriche o industria dei metalli (ceneri volanti, scorie d'altoforno o fumo di silice) con due sostanziali benefici:

- Riduzione del clinker che limiterà l'emissione di anidride carbonica CO<sub>2</sub>
- Riciclaggio di scorie.

## 4 GETTI DI CONFRONTO

### 4.1 Introduzione

Si comincia con la ricerca dei Mix Design che soddisfino le tre classi di resistenza, per avere un confronto adeguato delle malte.

### 4.2 Ricerca del Mix Design

Il Mix-design è letteralmente il “progetto della miscela”; più estesamente è il calcolo della composizione delle malte a partire dalle prestazioni richieste (lavorabilità, resistenza meccanica, durabilità, ecc.) e dalle caratteristiche delle materie prime disponibili (cemento, inerti, additivi).

La ricerca dei Mix Design si basa su sperimentazioni precedenti sui cementi CSA, condotte dall’Università degli Studi di Basilicata, dal Prof. Antonio Telesca, autore di diversi articoli di ricerca sull’idratazione dei cementi (Tabella 1, Tabella 2).

I nostri Mix Design:

Tabella 1: Componenti dei Mix Design utilizzati

Malta	Cemento OPC	NHL 5	Cemento CSA	Filler calcareo	Acqua	Sabbia Umida	a/c	a/l*
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)		
R1 CEM A	228	252	-	-	262	1850	1,65	0,78
R2 CEM A	314	179	-	-	262	1850	1,20	0,76
R3 CEM A	523	-	-	-	262	1850	0,72	0,72
R1 CSA A	-	-	227	271	247	1850	1,59	0,73
R2 CSA A	-	-	382	120	249	1850	0,95	0,72
R3 CSA A	-	-	506	-	250	1850	0,72	0,72

Tabella 2: Componenti dei Mix Design utilizzati

Malta	Cemento OPC	NHL 5	Cemento CSA	Filler calcareo	Acqua	Sabbia Umida	a/c	a/l*
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)		
R1 CEM B	223	231	-	-	299	1833	1,70	0,84
R2 CEM B	304	162	-	-	299	1833	1,25	0,82
R3 CEM B	493	-	-	-	299	1833	0,77	0,77
R1 CSA B	-	-	218	273	277	1833	1,64	0,73
R2 CSA B	-	-	363	121	283	1833	1,00	0,75
R3 CSA B	-	-	478	-	287	1833	0,77	0,77

\*rapporto acqua/legante: per CEM il legante è la somma di cemento OPC + NHL5, per CSA il legante è la somma di CSA + filler calcareo.

Per capire quanta acqua aggiungere è stata calcolata l'umidità della sabbia relativa al sacco, pesando un certo quantitativo fittizio di sabbia del sacco, successivamente quella quantità posta in un forno con T di 105 °C, per poi ripesarla nuovamente ricavando il peso secco, con la seguente formula ci siamo ricavanti l'umidità della sabbia:

$$U\% = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

- $P_u$  è il Peso Umido = 599,96 g
- $P_s$  è il Peso secco = 552,08 g

Con questa formula si è ricavata l'umidità della sabbia pari a 8,7 %.

Di conseguenza abbiamo abbassato il quantitativo di acqua nei mix design in quanto già calcolata nel quantitativo di sabbia.

Per la preparazione delle malte è stata rispettata la norma UNI EN 196-1:2005, con le seguenti caratteristiche:

- Mescolare CSA e  $\text{CaCO}_3$  fino ad omogeneità;
- Aggiungere tutta l'acqua e mescolare a bassa velocità per 30 secondi;

- Aggiungere la sabbia in fase di miscelazione e dopo 30 secondi procedere ad alta velocità per altri 30 secondi;
- Fermare il procedimento per 90 secondi;
- Continuare a mescolare per altri 60 secondi ad alta velocità.

### 4.3 Getti

Sono state composte in due giorni diversi le miscele per ottenere 3 getti con resistenze meccaniche pari a R1, R2, R3 a base e legante idraulico (CEM) e 3 getti R1, R2, R3 a base cemento calcio solfoalluminatico e filler calcareo (CSA). Ai primi abbiamo dato la nomenclatura A, invece i secondi B.

Una volta assemblati i casseri in ferro e ricoperti dal disarmante, sono stati pesati gli ingredienti delle varie miscele, al fine di ottenere i mix design prefissati. Per la misurazione della lavorabilità delle malte allo stato fresco è stata utilizzata una tavola a scosse con misurazione dello spandimento dopo 15 colpi della tavola (Figura 8).



Figura 8: Tavola a scosse e misurazione successiva dello spandimento



*Figura 9: Inserimento della malta all'interno dei casseri*

All'inizio i provini vengono riempiti per metà e compattati attraverso una tavola vibrante per 5 secondi, successivamente riempiti completamente e di nuovo compattati con la tavola vibrante per ulteriori 5 secondi.

Inseguito, i casseri vengono ricoperti con della pellicola trasparente e sigillati con lo scotch per mantenere la U.R. > 95% e messi a stagionare all'interno di una camera con T di  $20 \pm 1$  °C. Dopo 48 ore, i provini vengono scasserati e rivestiti di pellicola trasparente e inseriti nuovamente nella camera di maturazione fino a 7 giorni, infine si toglie la pellicola e si mantengono i provini in camera fino al termine dei 28 giorni.

#### ***4.4 Prove sui provini***

Le prove come accennato precedentemente vengono fatte a 2 giorni, a 7 giorni e a 28 giorni di stagionatura.

## - Prove a flessione

La normativa UNI EN 12390-6 indica che la strumentazione necessaria a eseguire la prova di resistenza, la macchina deve essere dotata di due barre di carico a sezione curva parallele posti sulla parte inferiore e superiore del piano di carico (figura 10).

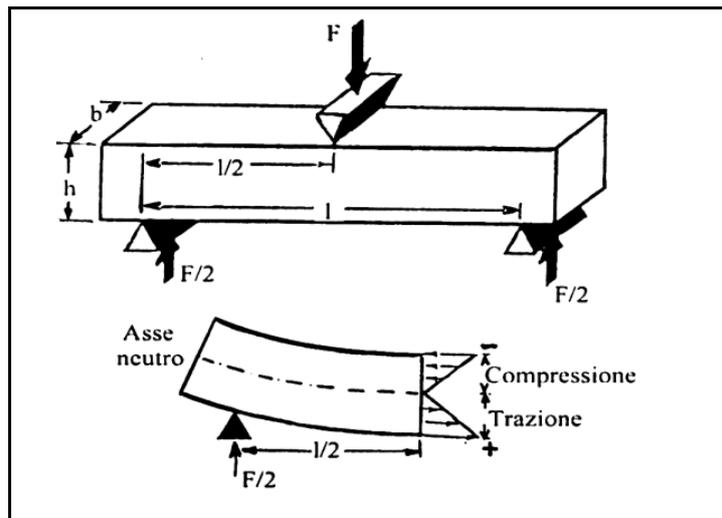


Figura 10: Provino sottoposto ad uno sforzo a flessione

Ciò che caratterizza la resistenza a trazione è la seguente formula:

$$R_f = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h^2}$$

Dove:

- $R_f$  è la resistenza a flessione (Mpa)
- $F$  carico massimo (N)
- $L$  lunghezza della linea di contatto del provino (mm)
- $b$  base del provino (mm)
- $h$  altezza del provino (mm)



Figura 11: Provino sottoposto a prova a flessione

#### - Prova a compressione

Una volta completata la prova a flessione e quindi i provini sono stati spaccati a metà, su ogni metà vengono effettuate le prove di resistenza a compressione (Figura 12).

Praticamente il prisma si inserisce all'interno del supporto della pressa idraulica in modo che il carico venga applicato perpendicolarmente alle facce del prisma, verificando che la parte più scabra non sia a contatto con le piastre, in quanto non avendo la superficie perfettamente liscia la faccia del provino non aderisce perfettamente alla piastra durante la prova, portando a risultati poco veritieri.

Grazie alla pressa idraulica si sono ottenuti i valori di carico e la deformazione assiale dei provini, trovando quindi la forza massima a compressione  $F_n$  e da questa è stata poi ricavata la resistenza a compressione  $R_c$  (Mpa):

$$R_c = \frac{F_n}{A}$$

Dove:

- $F_n$  forza massima applicata al provino (N)
- $A$  area sezione trasversale ( $\text{mm}^2$ )

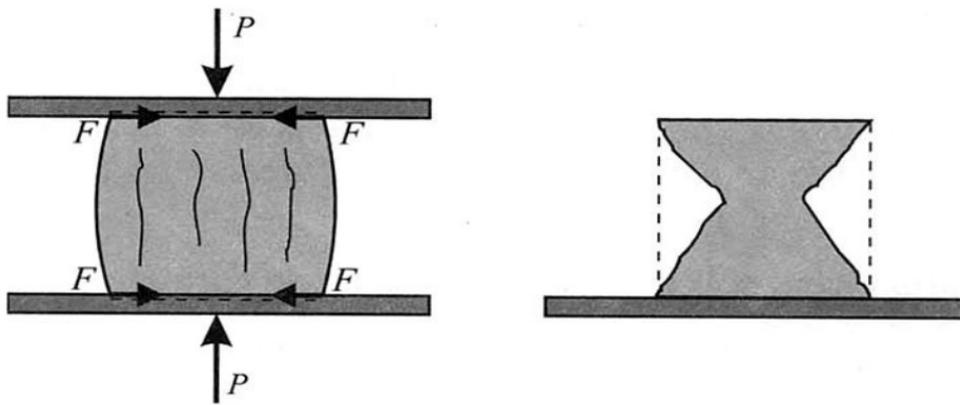


Figura 12: Provino sottoposto a prova a compressione

## - Risultati

Mettendo a confronto i getti fatti nel periodo, siamo riusciti a trovare le malte con le resistenze richieste.

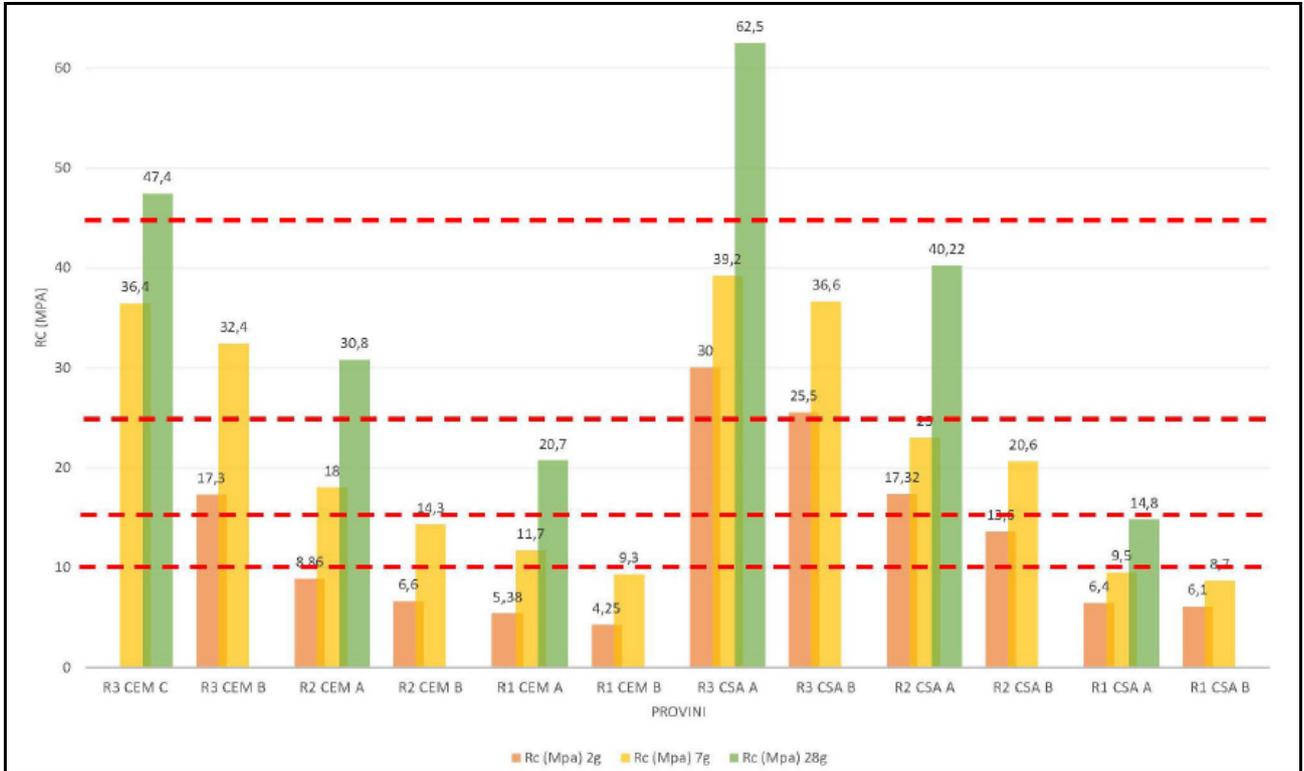


Figura 13: Diagramma Rp e Rc

## 5. ASSORBIMENTO D'ACQUA PER CAPILLARITA'

### 5.1 Introduzione

Il calcestruzzo, almeno quello convenzionale e tradizionalmente impiegato nelle opere dell'architettura e dell'ingegneria civile, è un materiale poroso.

La porosità condiziona le proprietà ingegneristiche, ed in particolare influenza la resistenza meccanica, il modulo elastico, la permeabilità e la durabilità.

La porosità, caratteristica propria di una malta cementizia indurita, influisce anche sulle sue proprietà di assorbimento d'acqua al suo stato naturale, ovvero per capillarità.

I pori presenti all'interno della malta cementizia permettono le interazioni tra le molecole d'acqua e le molecole solide della malta, attraverso le loro superfici di separazione. La tensione superficiale permette la risalita d'acqua all'interno della rete porosa del composto senza l'ausilio di forze esterne. Questo è possibile perché le forze di adesione tra acqua e solido prevalgono sulle forze di coesione tra le molecole di acqua.

Il fenomeno della capillarità, quindi, interessa le porosità di ridotte dimensioni della malta che vengono definite porosità capillari, generalmente individuate come le porosità presenti tra i prodotti idrati del cemento, di forma irregolare e di dimensione comprese tra 1 e 10  $\mu\text{m}$ . La risalita capillare interessa pori con dimensioni fino a 100  $\mu\text{m}$ .

L'acqua libera presente all'interno della malta contribuisce a veicolare sostanze solubili che, risalendo in superficie, possono contribuire alla formazione delle efflorescenze del materiale. A seguito, si potrebbero manifestare fenomeni di cristallizzazione all'interno del materiale, tali da mettere a rischio l'integrità strutturale del manufatto.

Da un punto di vista pratico, il volume della porosità capillare viene ridotto riducendo il rapporto a/c e garantendo un minimo di stagionatura umida (3-7 giorni) per assicurare un livello accettabile del grado di idratazione ( $\alpha$ ).

## 5.2 Prova di assorbimento - UNI EN 15801

In questa sperimentazione, la prova di assorbimento per capillarità è stata svolta in accordo con la normativa UNI EN 15801. La norma detta le specifiche per l'individuazione del coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità, il quale è stato determinato ponendo i provini di malta di forma parallelepipedica, precedentemente essiccati fino al raggiungimento della massa costante, su strati di carta di spessore un centimetro (Figura 14).

I provini, trascorsi 28 giorni in cella di stagionatura alla temperatura di  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidità relativa di  $50\pm 5\%$ , sono stati sottoposti a taglio centrale mediante sega circolare, così da ottenere campioni delle dimensioni di  $40\times 40\times 80$  mm.

I campioni, prima di essere sottoposti alla prova, sono stati essiccati in forno a ventilazione forzata alla temperatura di  $60^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$  fino al raggiungimento della massa costante di ogni singolo provino. Gli stessi sono stati pesati con bilancia di precisione per rilevare il peso secco, " $m_0$ ".

Sul fondo del recipiente destinato alla prova è stato collocato un multistrato di fogli di carta da filtro (dal diametro equivalente al poro massimo pari a  $25\ \mu\text{m}$ ) dello spessore di circa 10 mm. In un secondo momento è stata versata acqua demineralizzata all'interno del contenitore, fino alla completa imbibizione dei fogli, ma evitando che il livello d'acqua superasse la superficie superiore dello strato di fogli. Il procedimento è stato effettuato versando gradualmente e in più fasi l'acqua, garantendo sempre lo stesso livello per tutta la durata della prova. In seguito, sopra al multistrato imbevuto d'acqua demineralizzata, sono stati collocati i provini mantenendo la superficie derivante dal taglio del provino originale a diretto contatto con la carta.

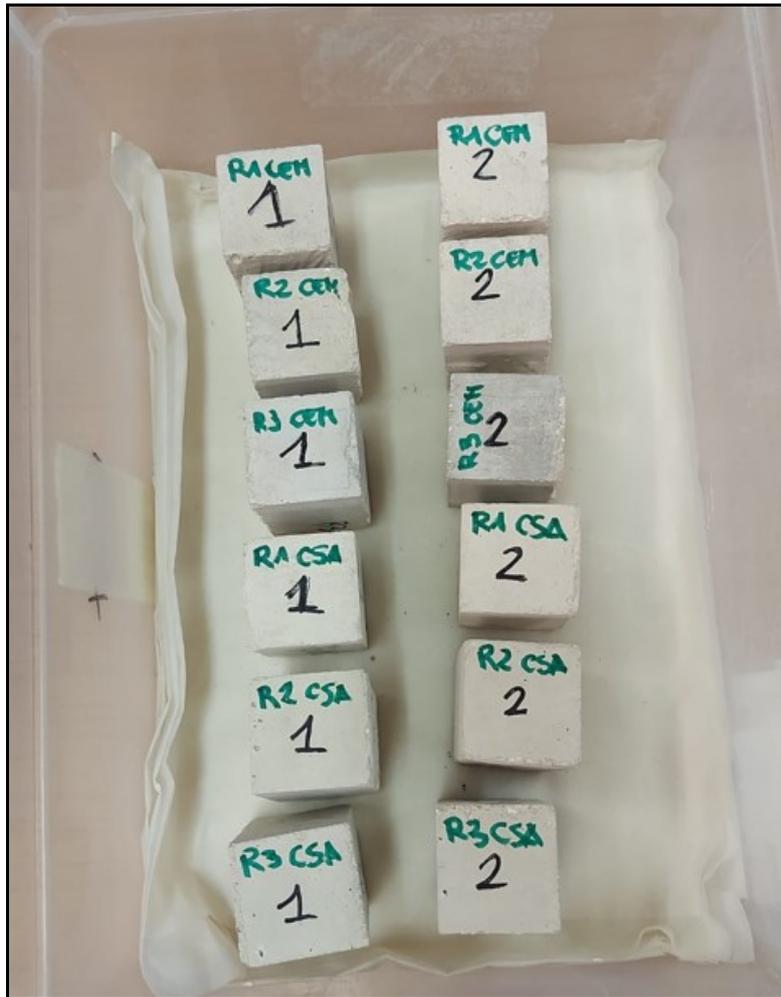


Figura 14: Provini sottoposti a prova di assorbimento

La prova è stata eseguita ad intervalli di tempo opportuni, in cui attraverso l'utilizzo di una bilancia di precisione è stato rilevato il peso dei vari provini, previa tamponatura della superficie soggetta ad assorbimento tramite un panno umidificato. Le varie misurazioni di peso sono state effettuate dopo 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 2 ore, 4 ore, 6 ore, 48 ore, 120 ore, 168 ore e 192 ore.

Tabella 3: Peso (gr) provini in funzione del tempo (parte 1)

<b>Peso provini in funzione del tempo</b>						
	<b>0</b>	<b>10min</b>	<b>20min</b>	<b>30min</b>	<b>60min</b>	<b>2h</b>
<b>R1 CEM 1</b>	203.70	205.66	206.71	207.50	208.66	210.35
<b>R1CEM 2</b>	200.70	202.38	203.30	204.02	205.25	206.75
<b>R2 CEM 1</b>	183.13	188.40	189.14	189.67	190.72	192.07
<b>R2 CEM 2</b>	199.25	200.82	201.80	202.51	203.86	205.35
<b>R3 CEM 1</b>	210.45	211.49	212.13	212.63	213.66	215.01
<b>R3 CEM 2</b>	204.55	205.56	206.15	206.62	207.52	208.77
<b>R1 CSA 1</b>	200.15	201.75	203.14	203.83	204.55	205.42
<b>R1 CSA 2</b>	206.69	208.84	210.12	211.03	212.48	213.93
<b>R2 CSA 1</b>	203.99	204.74	205.95	206.83	208.21	209.37
<b>R2 CSA 2</b>	219.81	221.57	222.85	223.76	225.32	226.08
<b>R3 CSA 1</b>	211.60	213.05	213.59	213.85	214.25	214.69
<b>R3 CSA 2</b>	203.16	204.62	205.31	205.83	206.78	207.84

Tabella 4: Peso (gr) provini in funzione del tempo (parte 2)

<b>Peso provini in funzione del tempo</b>						
	<b>4h</b>	<b>6h</b>	<b>48h</b>	<b>120h</b>	<b>168h</b>	<b>192h</b>
<b>R1 CEM 1</b>	211.76	212.29	214.43	227.41	229.59	229.76
<b>R1 CEM 2</b>	208.09	208.47	210.78	222.82	225.60	226.03
<b>R2 CEM 1</b>	193.39	193.77	197.00	206.14	209.29	209.95
<b>R2 CEM 2</b>	206.57	206.99	209.68	219.77	223.26	223.95
<b>R3 CEM 1</b>	216.21	216.65	220.91	229.01	232.02	233.87
<b>R3 CEM 2</b>	209.98	210.43	214.28	220.21	222.69	223.97
<b>R1 CSA 1</b>	205.95	206.14	208.10	223.80	228.45	228.67
<b>R1 CSA 2</b>	214.40	214.60	216.56	234.17	235.17	235.21
<b>R2 CSA 1</b>	210.10	210.41	212.44	226.67	230.73	230.82
<b>R2 CSA 2</b>	226.48	226.82	228.49	246.92	247.73	247.49
<b>R3 CSA 1</b>	215.16	215.52	218.51	226.17	229.71	231.28
<b>R3 CSA 2</b>	208.89	209.49	213.28	226.31	228.66	228.75

Seguendo la norma, la prova è considerata completa quando viene raggiunto il tempo  $t_f$  con:

$$t_f = t_{i-1}(\sqrt{s})$$

Ovvero quando, per pesate successive di 24 ore, viene soddisfatta la seguente condizione:

$$\frac{(m_i - m_0) - (m_{i-1} - m_0)}{(m_i - m_0)} \cdot 100 \leq 1$$

dove:

- $m_0$  è la massa espressa dal provino al tempo  $t_0$ , misurata in grammi
- $m_1$  è la massa espressa dal provino al tempo  $t_1$ , misurata in grammi
- $m_{i-1}$  è la massa espressa dal provino al tempo  $t_f = t_{i-1}(\sqrt{s})$ , misurata in grammi.

### 5.3 Espressioni dei risultati

#### *5.3.1 Quantità d'acqua assorbita per capillarità $Q_i$ e coefficiente di assorbimento capillare CA*

Dai dati che abbiamo ottenuto è stata calcolata la quantità d'acqua assorbita per capillarità  $Q_i$  al tempo  $t_i$  ( $\sqrt{s}$ ), espressa in  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , attraverso la formula riportata in seguito:

$$Q_i = \frac{(m_i - m_0)}{A} \cdot 1000$$

dove:

- $m_0$  è la massa del provino essiccato al tempo  $t_0$ , misurata in grammi;
- $m_i$  è la massa del provino bagnato al tempo  $t_i$ , misurata in grammi;
- $A$  è la superficie del provino a contatto con il foglio multistrato, espressa in  $\text{cm}^2$  ( $16 \text{ cm}^2$ ).

I valori di  $Q_i$  sono stati calcolati per ogni singolo provino (12 in totale). Poi è stato determinato il valore del  $Q_i$  medio per i campioni appartenenti alla stessa categoria. I vari dati ottenuti sono riportati in questa tabella:

Tabella 5: Valori di  $Q_i$  (media) in funzione del tempo ( $\sqrt{s}$ )

<b>Calcolo <math>Q_i</math> (media) (<math>\text{mg}/\text{cm}^2</math>) in funzione del tempo (<math>\sqrt{s}</math>)</b>						
<b>Tempo (<math>\sqrt{s}</math>)</b>	<b>R1 CEM</b>	<b>R2 CEM</b>	<b>R3 CEM</b>	<b>R1 CSA</b>	<b>R2 CSA</b>	<b>R3 CSA</b>
<b>0</b>	0	0	0	0	0	0
<b>24.49</b>	113.75	213.75	63.75	116.87	78.12	90.62
<b>34.64</b>	175.00	267.50	102.50	200.62	156.25	129.37
<b>42.43</b>	222.50	304.37	132.50	250.62	211.87	153.75
<b>60</b>	296.87	381.25	193.12	318.12	303.75	195.62
<b>84.85</b>	396.87	470.00	274.37	390.62	363.75	242.50
<b>120</b>	482.50	549.37	349.37	421.87	399.37	290.00
<b>146.97</b>	511.25	574.37	377.50	434.37	419.37	320.00
<b>415.69</b>	650.00	759.37	630.72	556.87	535.00	531.87
<b>657.27</b>	1432.50	1360.00	1069.37	1597.50	1555.62	1178.75
<b>777.69</b>	1586.87	1567.50	1240.62	1774.37	1708.12	1362.50
<b>831.38</b>	1605.62	1610.00	1338.75	1782.50	1703.12	1414.37

I valori ottenuti, sono stati riportati in un grafico in funzione della radice quadrata del tempo espresso in secondi.

Dall'andamento lineare, relativo ai primi punti del grafico (Figura 5.2), è possibile calcolare il coefficiente di assorbimento capillare CA, espresso in ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \sqrt{s}$ ). Tale coefficiente è stato ottenuto dalla seguente formula, ed è rappresentato dal coefficiente angolare della retta, avente una tendenza asintotica, relativa ai primi quattro punti del grafico:

$$CA = \frac{Q_{30} - Q_0}{\sqrt{t_{30}}}$$

dove:

- $Q_0$  è la quantità di acqua assorbita dal provino, per unità di superficie, al tempo  $t_0$ ;

- $Q_{30}$  è la quantità di acqua assorbita dal provino, per unità di superficie, al tempo  $t_{30}$  (dopo 30 minuti);
- $\sqrt{t_{30}}$  è la radice quadrata del tempo in secondi a 30 minuti, pari a  $42,43 \sqrt{s}$ .

Il valore di  $Q_0$  è stato assunto pari a 0.

I valori del coefficiente di assorbimento capillare, come per la determinazione di  $Q_i$ , sono stati calcolati per ogni singolo provino e poi è stato stabilito il CA medio per quei campioni con la stessa categoria di appartenenza:

Tabella 6: Valori di CA [mg/(cm<sup>2</sup>·√s)]

Calcolo CA (media) [mg/(cm <sup>2</sup> ·√s)]						
	R1 CEM	R2 CEM	R3 CEM	R1 CSA	R2 CSA	R3 CSA
CA [mg/(cm <sup>2</sup> ·√s)]	5.24	7.17	3.12	5.91	4.99	3.62

### 5.3.2 Risultati della prova di assorbimento per capillarità – UNI EN 15801

Di seguito vengono riportati i grafici dell'assorbimento per capillarità delle malte oggetto della prova, ovvero la quantità di acqua assorbita per capillarità:

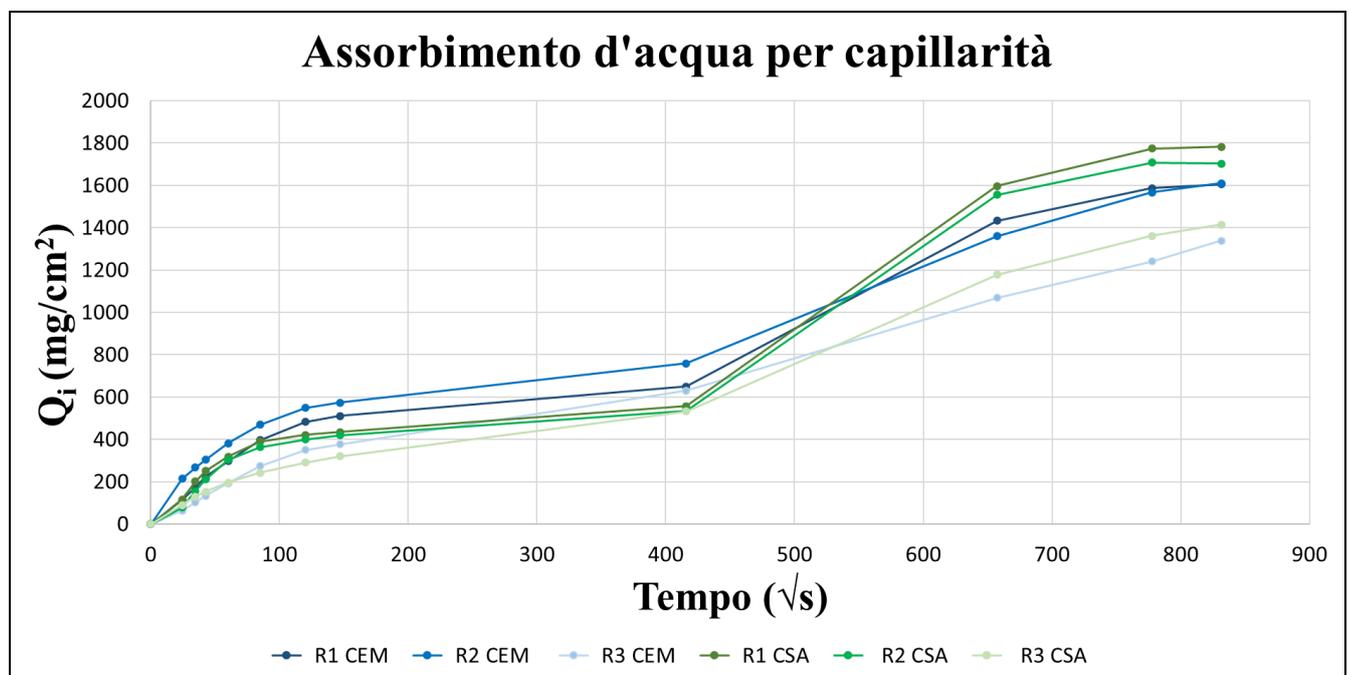


Figura 15: Quantità di acqua assorbita per capillarità

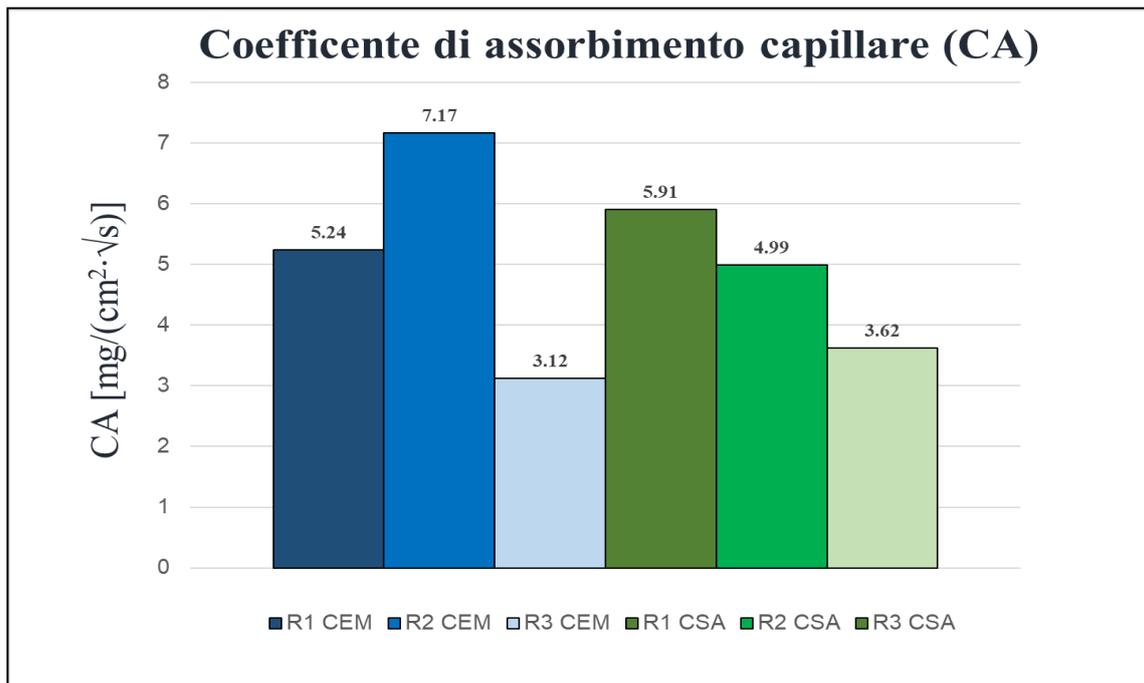


Figura 16: Coefficiente di assorbimento capillare

### 5.3.3 Discussione dei Risultati

Osservando il grafico dell'assorbimento per capillarità, si può dedurre che:

- La malta R2CEM è caratterizzata dal più alto assorbimento capillare.
- La malta R3CEM è caratterizzata dal più basso assorbimento capillare.
- Le malte R3CEM e R3CSA hanno comportamento relativamente simile in quanto i valori di coefficiente di assorbimento capillare sono meno scostati.

Paragonando i risultati ottenuti dalle prove di assorbimento si evince che dato che la malta R2CEM fa aumentare l'assorbimento capillare, essa è caratterizzata dal maggior quantitativo di acqua per capillarità come si nota nel grafico (figura 16).

Nel grafico dell'assorbimento di acqua per capillarità si può notare che fino al punto 415.69 che corrisponde alle 48ore sembra che i provini abbiano raggiunto la saturazione. Dopo questo tempo, però tutti i provini hanno registrato valori più alti, questo significa che in realtà non erano arrivati a saturazione. Probabilmente la prova non è stata eseguita bene perché il provino non è arrivato a saturazione dopo 48 ore altrimenti non avrebbe assorbito più acqua (figura 15).

## **6 COMPORTAMENTO A CORROSIONE DI CONGLOMERATI ARMATI**

### ***6.1 Introduzione***

All'inizio le prove di corrosione sono state eseguite in ambiente non aggressivo durante il periodo di stagionatura, cioè nei primi 28 giorni, periodo in cui i provini sono stati tenuti nella camera di stagionatura a temperatura e umidità costante.

In seguito, sono state eseguite misurazioni con cicli settimanali di asciutto-bagnato in una soluzione simulante l'acqua marina (contenente NaCl al 3,5%) per valutare lo stato di corrosione delle armature promosso dai cloruri, le misure sono state prese sia con provini asciutti, sia con i provini immersi nella soluzione.

Le prove di corrosione, nella sperimentazione, sono state eseguite su sei provini di malta:

- R1 CEM;
- R2 CEM;
- R3 CEM;
- R1 CSA;
- R2 CSA;
- R3 CSA.

### ***6.2 Impasti definitivi***

#### ***6.2.1 Mix-design delle malte***

Una volta fatto delle prove per raggiungere delle resistenze standard è stato scelto un Mix-design (Tabella 7) che avesse tutte le caratteristiche richieste.

Nella seguente tabella vengono riportate le composizioni delle malte per le prove di corrosione (Figure 17 -18).

Tabella 7: Tabella dei Mix Design, dove sono state effettuate le prove, una volta trovato il Mix design appropriato

Malta	Cemento OPC	NHL 5	Cemento CSA	Filler calcareo	Acqua	Sabbia Umida	a/c	a/l*
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)		
R1 CEM	223	231	-	-	299	1833	1,70	0,84
R2 CEM	304	162	-	-	299	1833	1,25	0,82
R3 CEM	493	-	-	-	299	1833	0,77	0,77
R1 CSA	-	-	218	273	277	1833	1,64	0,73
R2 CSA	-	-	363	121	283	1833	1,00	0,75
R3 CSA	-	-	478	-	287	1833	0,77	0,77

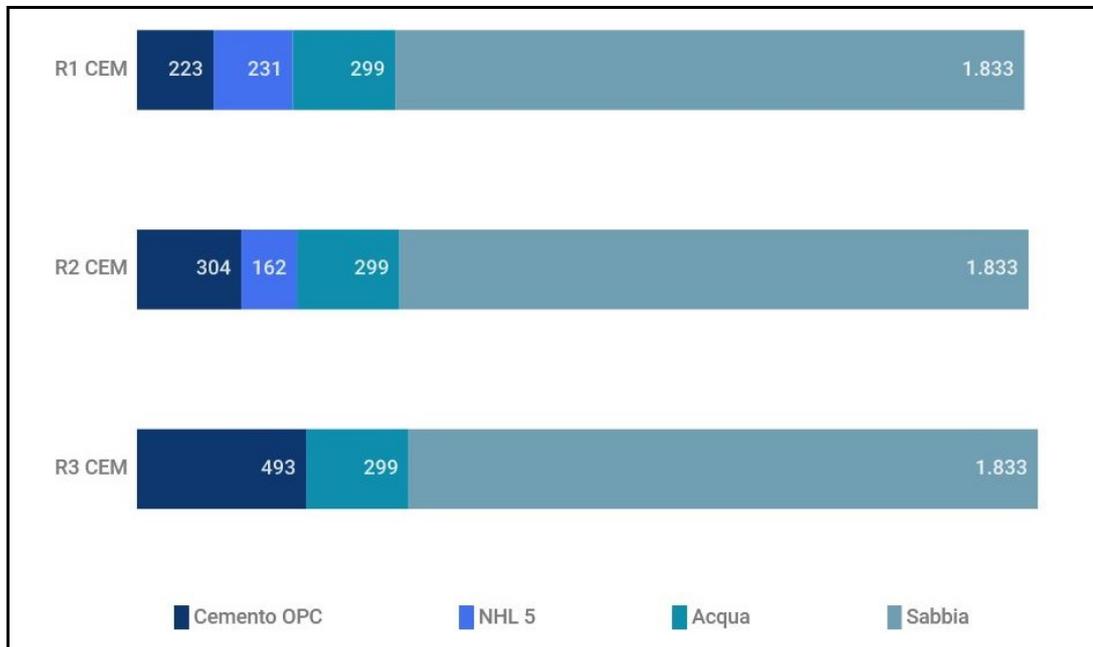


Figura 17: Mix Design dei CEM



Figura 18: Mix Design dei CEM

## 6.2.2 Preparazione dei casseri

Per ogni malta affrontata è stato realizzato un provino cilindrico rinforzato (Lollipop) di diametro pari a 11,5 cm e altezza di 12,5 cm.

Le dimensioni del cassero sono state studiate in modo tale da poter avere lo spazio sufficiente per studiare al meglio i nostri provini (Figura 19)

Nello schema sono riportate le dimensioni che abbiamo rispettato.

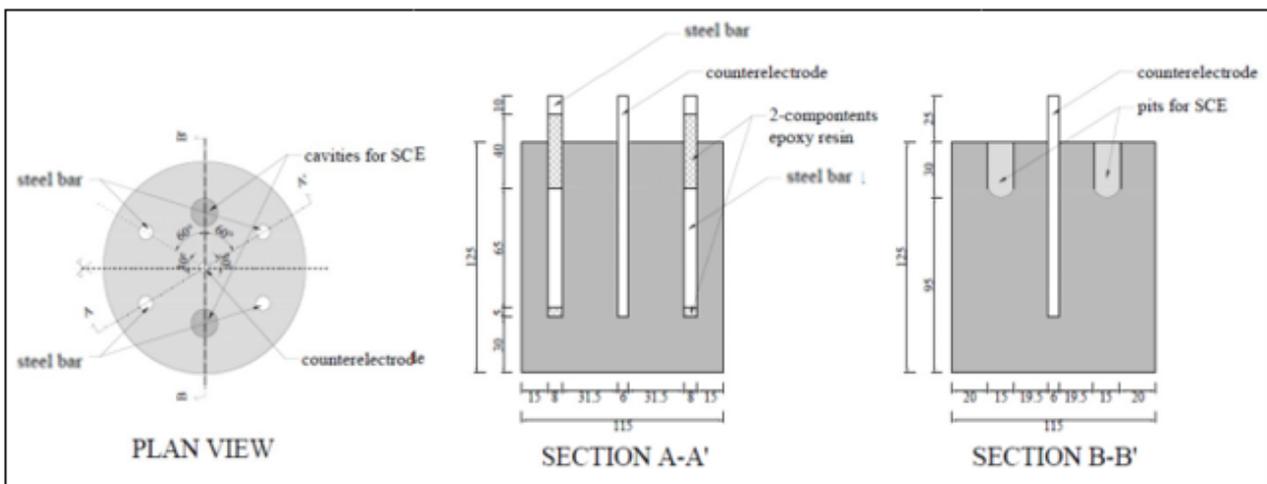


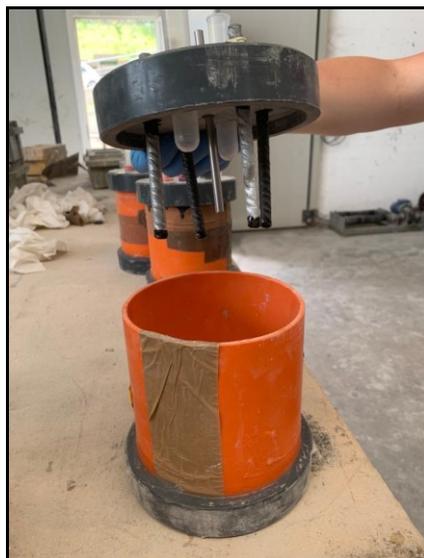
Figura 19: Dimensione dei provini cilindrici.

Per realizzare le casseforme per il getto sono stati utilizzati un tubo e dei coperchi in PVC (Figura 20), per ottenere una cassaforma stagna sono stati incollati il tubo e il coperchio con il silicone, in modo da impedire la fuoriuscita della malta dopo il getto.



*Figura 20: Casseri dei provini cilindrici*

Invece sul coperchio superiore sono stati creati dei fori che servivano per l'alloggiamento durante il getto (Figura 21), in questo modo sono state inserite barre di armatura, due di armatura corrugate in ferro ( $\varnothing = 8 \text{ mm}$ ), due di armatura corrugate zincate ( $\varnothing = 8 \text{ mm}$ ) e una in acciaio inossidabile AISI 316 ( $\varnothing = 6 \text{ mm}$ ), che funge da controlettrodo per la misurazione della resistenza alla polarizzazione ( $R_p$ ).



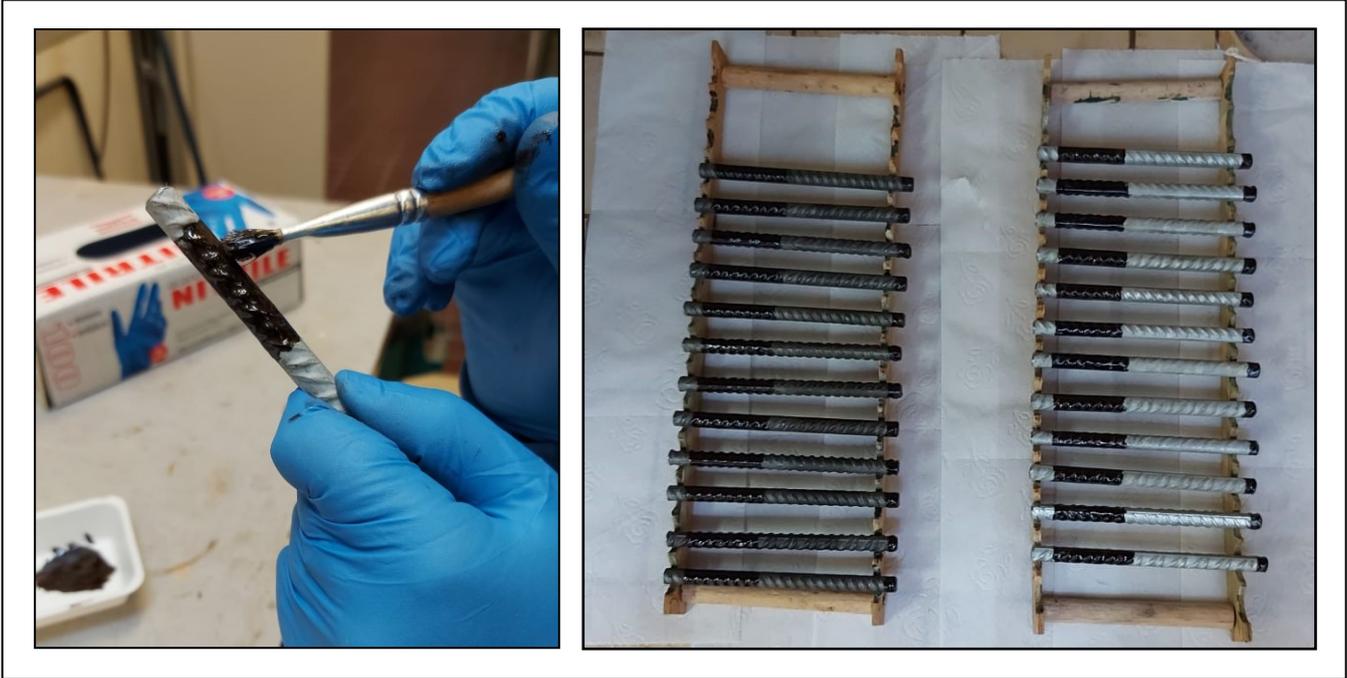
*Figura 21: Coperchio dei provini cilindrici*

Sono stati creati due alloggiamenti per l'elettrodo SCE di riferimento per essere appoggiati durante le prove di corrosione. In totale sono stati praticati nove fori (Figura 22), tutte le barre e gli elettrodi di riferimento sono stati fissati al coperchio superiore mediante degli anelli di elastomero, così da impedirne la mobilità.



*Figura 22: Elettrodo SCE di riferimento*

Prima di essere inserite nei fori di alloggiamento, le barre di armatura sono state resinate (Figura 23) con una resina epossidica bicomponente, in modo da delimitare su di esse un'area di misurazione di 16 cm<sup>2</sup>.



*Figura 23: Ferri d'armatura resinati*

## **7 CORROSIONE DELLE ARMATURE METALLICHE**

### ***7.1 Introduzione***

La corrosione delle armature è una delle cause più frequenti di degrado delle strutture in calcestruzzo armato.

Il Comitato europeo del Calcestruzzo (CEB) e la Federazione Internazionale del Precompresso (FIP) definiscono la durabilità come l'Attitudine di un'opera a sopportare agenti aggressivi di diversa natura mantenendo inalterate le caratteristiche meccaniche e funzionali. In generale, per le strutture in cemento armato la durabilità è legata alla capacità del calcestruzzo di proteggere le armature metalliche dai processi di corrosione provocati dall'attacco degli agenti aggressivi presenti nell'aria, nell'acqua e nei terreni. La durabilità, per tanto, è strettamente legata all'esposizione ambientale della struttura.

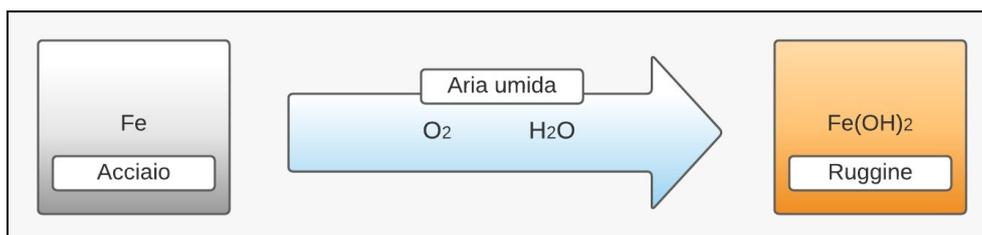
### ***7.2 Le classi di esposizione ambientale***

Nel calcestruzzo armato la durabilità è legata alla capacità del calcestruzzo di proteggere le armature metalliche dai processi di corrosione, più o meno severi a seconda delle condizioni ambientali del sito dove sorgerà la costruzione. A tale scopo la norma UNI-EN 206 prevede 6 classi di esposizione ambientale (XO, XC, XD, XS, XF ed XA (Tabella 8), per ciascuna delle quali, ad eccezione della XO, esistono più sottoclassi.



Quando il calcestruzzo perde tali caratteristiche protettive provoca la corrosione delle armature metalliche.

La corrosione delle armature metalliche consiste nella trasformazione dell'acciaio (prevalentemente costituito da ferro metallico, Fe) in ruggine, formata da ossidi ferrici porosi, incoerenti e voluminosi. Tale trasformazione è descritta dalla seguente relazione:

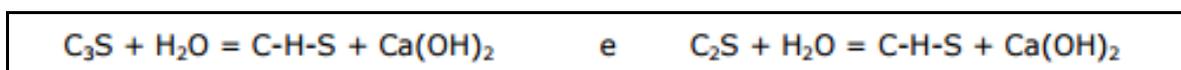


Per far sì che questo processo si inneschi è necessario che siano presenti uno dei due meccanismi:

- Carbonatazione del calcestruzzo;
- Penetrazione del cloruro.

Il fenomeno della carbonatazione è dovuto alla presenza dell'anidride carbonica nell'atmosfera.

Per effetto della carbonatazione diminuisce il pH del calcestruzzo e si stabiliscono le condizioni favorevoli alla ossidazione delle armature metalliche presenti nelle strutture. In particolare, le sostanze che provocano il fenomeno sono l'anidride carbonica, l'ossigeno e l'acqua, contenuta sotto forma di vapore nell'aria. Durante la presa e l'indurimento del calcestruzzo i componenti del cemento, quali i composti C<sub>2</sub>S e C<sub>3</sub>S, sono interessati dalle reazioni di idratazione e formano la famiglia dei composti C-H-S (Calcium-Silicate-Hidrated), e l'idrossido di calcio Ca (OH)<sub>2</sub>:

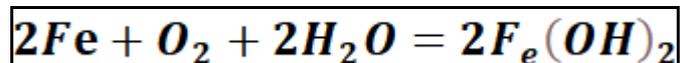


L'idrossido di calcio abbassa l'acidità del calcestruzzo, fino a valori del pH maggiori di 13, e la basicità del composto favorisce la passivazione delle armature metalliche,

ovvero la formazione di una pellicola di ossido di ferro,  $F_2O_2$ , che viene a ricoprire i tondini metallici. La pellicola, impermeabile e compatta, isola la massa dell'armatura dal contatto con l'ossigeno e con l'acqua, impedendo la formazione della ruggine. Tuttavia, la presenza nella massa del calcestruzzo sia dell'idrossido di calcio derivante dalla idratazione del cemento, sia dell'anidride carbonica legata alla penetrazione dell'aria, provoca la formazione di carbonato di calcio



Che abbassa il pH fino a valori minori di 11. La riduzione del pH provoca la depassivazione del ferro, ovvero quella che era la pellicola protettiva dell'armatura diventa porosa ed incoerente, consentendo all'ossigeno ed all'acqua di attaccare l'armatura metallica. L'acqua e l'ossigeno provocano l'ossidazione del ferro secondo la nota reazione:



Lo stesso fenomeno della depassivazione delle armature metalliche può avvenire anche per la presenza dello ione  $Cl^-$  sulla superficie dei ferri di armatura, a seguito dell'esposizione ai cloruri presenti nei sali disgelanti applicati d'inverno sulle pavimentazioni o nelle acque marine. Anche in questo caso è necessario che il processo di corrosione sia alimentato da ossigeno ed acqua.

In questo caso i cloruri entrano in profondità e provocano enormi danni.

In elettrochimica per predire il comportamento corrosionistico di un materiale metallico viene utilizzato il diagramma di Pourbaix (o diagramma potenziale/pH o diagramma Eh/pH), il quale è una rappresentazione delle possibili condizioni stabili (all'equilibrio) di un sistema elettrochimico in soluzione acquosa, a temperatura e pressione costante (in genere a  $T = 25\text{ °C}$  e  $P = 1\text{ atm}$ ).

Prendendo in esame il diagramma di Pourbaix vengono messe in luce le principali reazioni redox che possono avvenire nel sistema elettrochimico, essendo

rappresentate dalle "curve di equilibrio", che possono essere delle rette o avere forme più complesse.

Le curve di equilibrio rappresentano dunque i valori dei potenziali elettrici associati alle semireazioni di riduzione e ossidazione che possono avere luogo nel sistema elettrochimico in esame, al variare del pH.

Continuando la lettura del diagramma vediamo che è diviso in zone delimitate dalle curve di equilibrio del metallo, le quali rappresentano le condizioni del sistema elettrochimico, che possono essere:

- Immunità: il materiale metallico non è attaccabile dalla corrosione;
- Corrosione: il materiale metallico è attaccabile dalla corrosione;
- Passivazione: il materiale metallico è ricoperto da uno strato superficiale di ossidi o idrossidi.

Attraverso lo studio dei materiali, si è potuto, per ogni tipo di metallo, costruire un diagramma che ne previene il comportamento, al fine di porre rimedio alle possibili conseguenze.

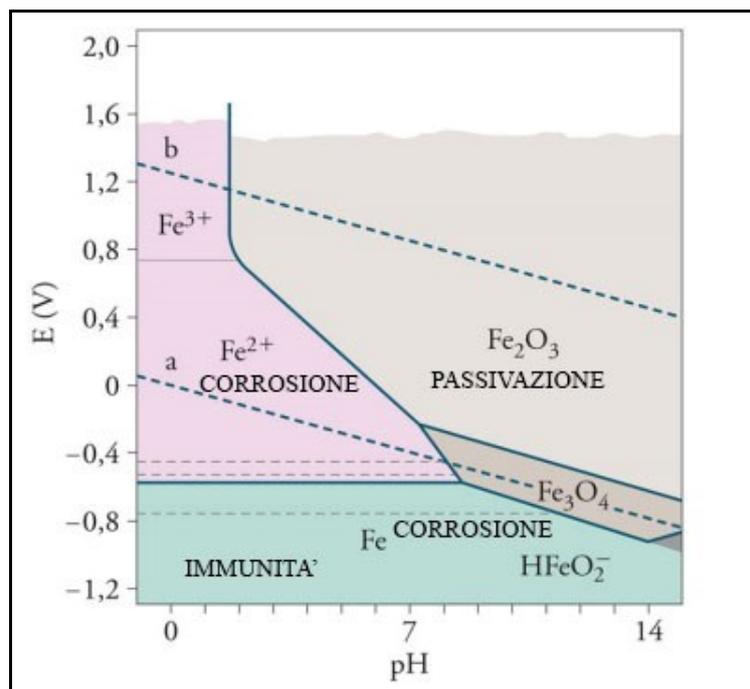


Figura 25: Diagramma di Pourboix per il ferro

Dal diagramma (Figura 25) è visibile come la corrosione sia possibile in due zone rispettivamente:

- A bassi valori di pH, attraverso formazione di  $\text{Fe}^{2+}$  a basso potenziale (o di  $\text{Fe}^{3+}$  a più alti potenziali);
- Ad alti valori di pH, con origine di  $\text{HFeO}_2^-$

Il ferro è stabile a bassi potenziali (zona di immunità) e può essere protetto nelle zone di passivazione dove è possibile che si formino ossidi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rispettivamente a bassi e ad alti potenziali.

### 7.3 *Processo elettrochimico*

La corrosione è un processo elettrochimico formato da due semi reazioni (un processo anodico e uno catodico) a cui si sommano due trasporti di cariche, quello degli elettroni nel metallo e quello degli ioni nell'elettrolita a contatto con esso (Figure 26).

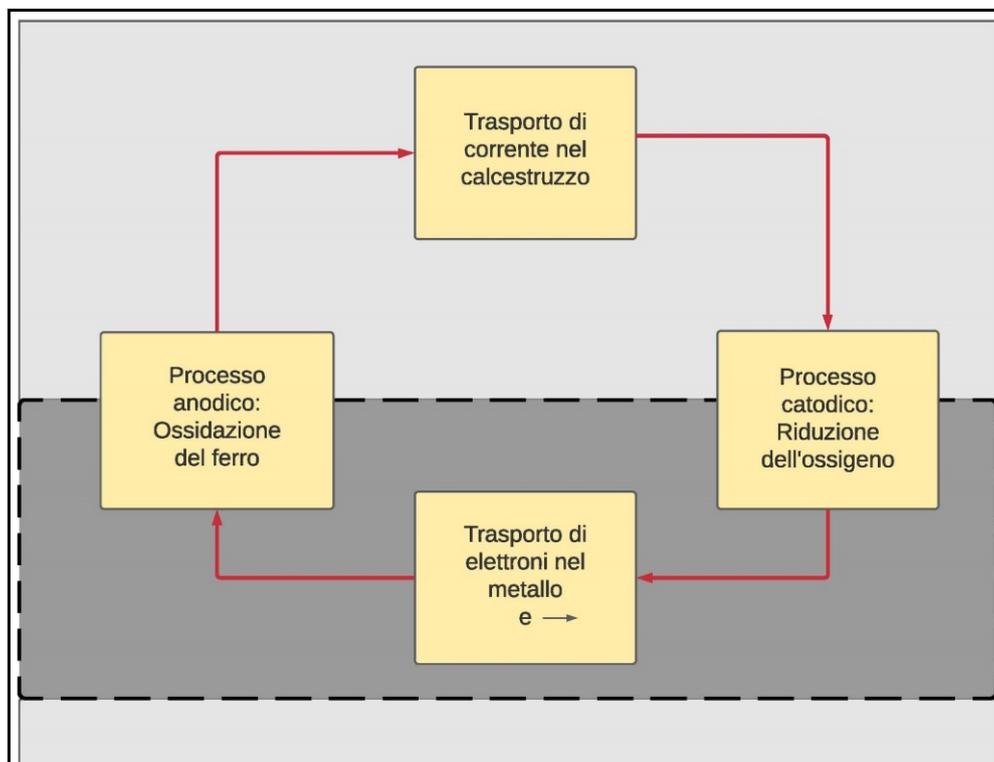


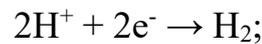
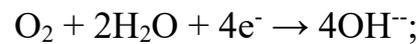
Figura 26: Processi complementari nel fenomeno della corrosione

La corrosione avviene secondo un meccanismo elettrochimico, come risultato di quattro processi:

- Una reazione anodica di ossidazione del metallo che produce ioni metallici e rende disponibili altri processi:



- La conduzione degli elettroni nel metallo dall'anodo al catodo;
- Una reazione catodica di riduzione di una specie chimica (di solito l'ossigeno e l'idrogenione) che consuma al catodo gli elettroni resi disponibili dal processo anodico:



- La circolazione di corrente nell'elettrolita dalle zone anodiche alle zone catodiche.

La reazione globale del processo di corrosione è la seguente:

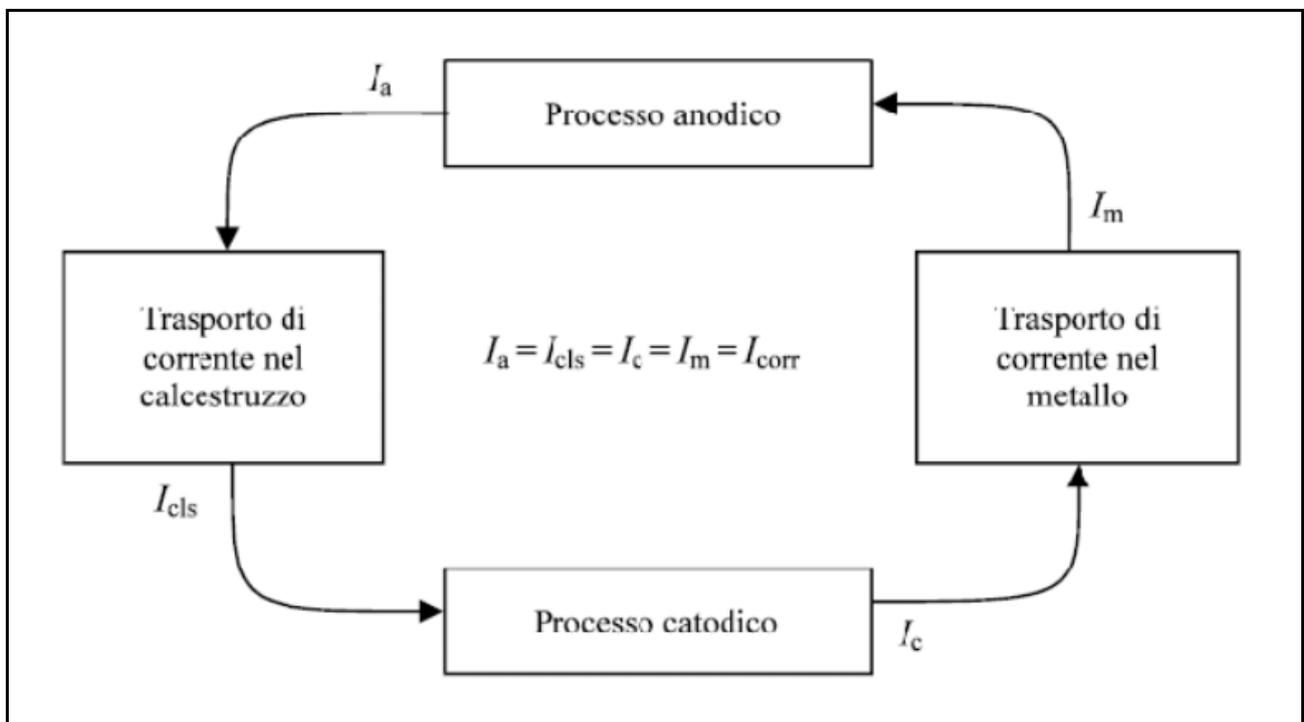
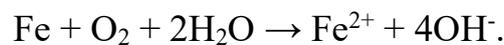


Figura 27: Processi che determinano il meccanismo elettrochimico di corrosione

## 7.4 Metodi di analisi della corrosione

Durante il processo corrosivo occorre effettuare analisi elettrochimiche utilizzando i seguenti metodi:

- La misura del potenziale di corrosione;
- Misure elettrochimiche indirette.

### 7.4.1 Misura del potenziale di corrosione

Il voltmetro è un dispositivo che permette di monitorare il potenziale di un metallo che entra in contatto con una soluzione. Attraverso questa analisi elettrochimica si misura la differenza di potenziale nei due punti di un circuito.

Per effettuare la misurazione si utilizza un elettrodo di riferimento, messo a contatto con la superficie del calcestruzzo, che risulta immerso in una soluzione in cui è presente l'elettrolita compatibile.

Il polo positivo è collegato al metallo di cui si desidera misurare il potenziale, mentre l'elettrodo di riferimento è collegato al polo negativo.

L'ambiente circostante chiude il circuito e permette al voltmetro ad alta impedenza di misurare il potenziale del metallo rispetto all'elettrodo (Figura 28).

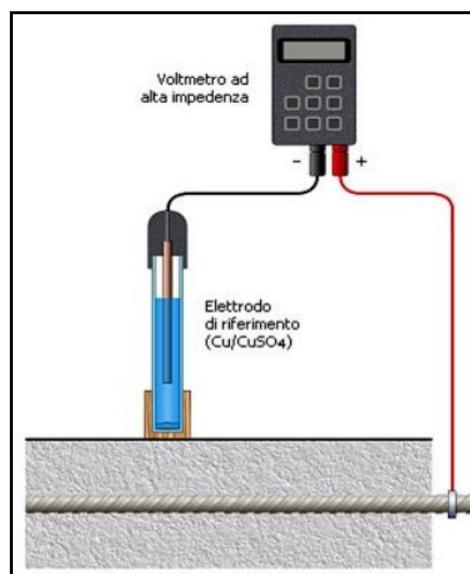


Figura 28: Strumenti per la misura del potenziale di corrosione

L'elettrodo calamelano saturo (SCE) è un tipico elettrodo universale di riferimento utilizzato, il cui potenziale è +241 mV rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno (SHE, Standard Hydrogen Electrode).

La misura è definita come potenziale di libera corrosione  $E_{\text{corr}}$ , indice della probabilità di corrosione.

Rilevando il valore del potenziale delle barre per la loro lunghezza e rappresentandone i valori tramite scale cromatiche, è possibile mappare il potenziale. Ciò permette di individuare il danno, prima che si propaghi, determinando corrosioni importanti e degrado.

#### ***7.4.2 Misura elettrochimiche indirette***

##### **- Misure di polarizzazione lineare**

La validità del diagramma è limitata a reazioni tra metalli puri, acqua pura e specie che da ciò possono avere origine; impurezze ed elementi alliganti nel metallo, o sostanze disciolte in acqua, possono influenzare anche in maniera significativa il diagramma. Inoltre, essi sono basati esclusivamente su dati termodinamici e non forniscono informazioni sulle reazioni: le considerazioni sono da riferirsi solo a condizioni di equilibrio in specifici ambienti, e fattori come temperatura e velocità di flusso, che non sono presi in considerazione, possono influire notevolmente sulla velocità di corrosione.

La misura della polarizzazione lineare è un metodo elettrochimico che permette la determinazione della velocità di corrosione.

Consiste nell'applicare una corrente esterna al metallo, che modifica lievemente la sua condizione di corrosione, e senza modificare il suo potenziale permette di determinarne la sua velocità di corrosione.

Per la misura della velocità di corrosione possono essere utilizzati dei metodi elettrochimici (quali ad esempio la misura di polarizzazione lineare) che, con una

lieve alterazione delle condizioni di corrosione del metallo attraverso l'applicazione di una corrente esterna, consente di risalire alla velocità di corrosione dell'armatura, senza apportare delle modifiche al suo potenziale.

Per eseguire questa prova si usa un potenziostato che è formato da 3 elettrodi:

1. Elettrodo W = elettrodo di lavoro (working), cioè l'elemento oggetto di valutazione.
2. Elettrodo R = elettrodo di riferimento
3. Elettrodo C = contro elettrodo, che ha il compito di erogare la corrente durante la valutazione della prova, alternando polarizzazione catodica (positiva) e anodica (negativa) al metallo.

Questo metodo prevede l'utilizzo di 3 elettrodi: oltre al metallo che si vuole valutare (elettrodo di lavoro, W = working), e l'elettrodo di riferimento (R), si usa un contro elettrodo (C) che ha la funzione di erogare corrente durante la prova, per polarizzare catodicamente o anodicamente il metallo (Figura 29).

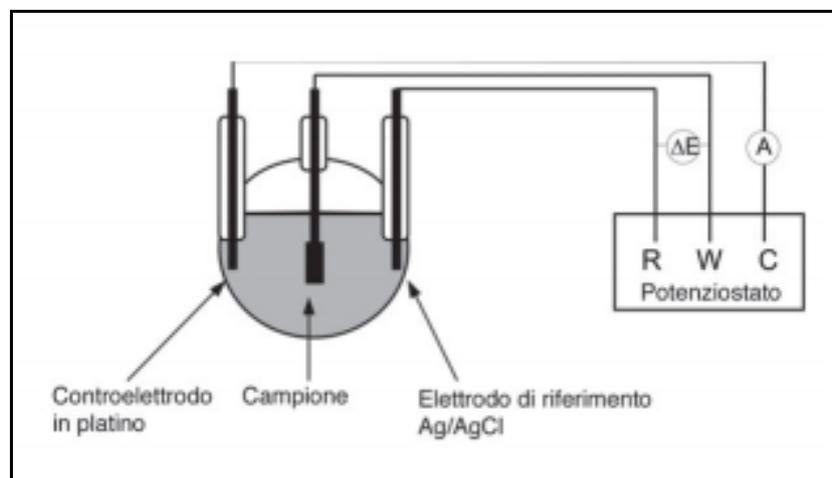


Figura 29: Schema di potenziostato e di una cella chimica

Il metallo viene polarizzato in un intervallo molto piccolo a valore fissato (10mV) dal potenziostato mediante il passaggio di corrente.

Per l'erogazione della corrente si utilizza un potenziostato, che è in grado di imporre un determinato potenziale al metallo, facendo circolare la corrente necessaria per polarizzarlo a tale valore.

In questo intervallo molto piccolo, la relazione tra potenziale (E) e corrente esterna ( $i_{corr}$ ) è pressoché lineare e la teoria dimostrata da Stearn e Geary descrive che la pendenza della retta che lega il potenziale E e la corrente i nell'intorno di  $E_{corr}$  (detta resistenza di polarizzazione  $R_p$  misurata in  $\Omega \cdot m^2$ ) è inversamente proporzionale alla velocità di corrosione ( $i_{corr}$ ) attraverso l'espressione:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Dove B è una costante caratteristica di ogni ambiente-metallo (mV) e  $i_{corr}$  ( $mA/m^2$ ) è la corrente esterna erogata.

Questo metodo è il più utilizzato tra le tecniche di analisi elettrochimiche ed è detto metodo della resistenza di polarizzazione.

Il metodo elettrochimico per determinare la velocità di corrosione è quello elaborato da Stern e Geary, detto metodo della resistenza di polarizzazione.

Tale tecnica ci permette di ottenere le curve di polarizzazione potenziale/corrente di un metallo da dove si possono ricavare la resistenza di polarizzazione e la velocità di corrosione.

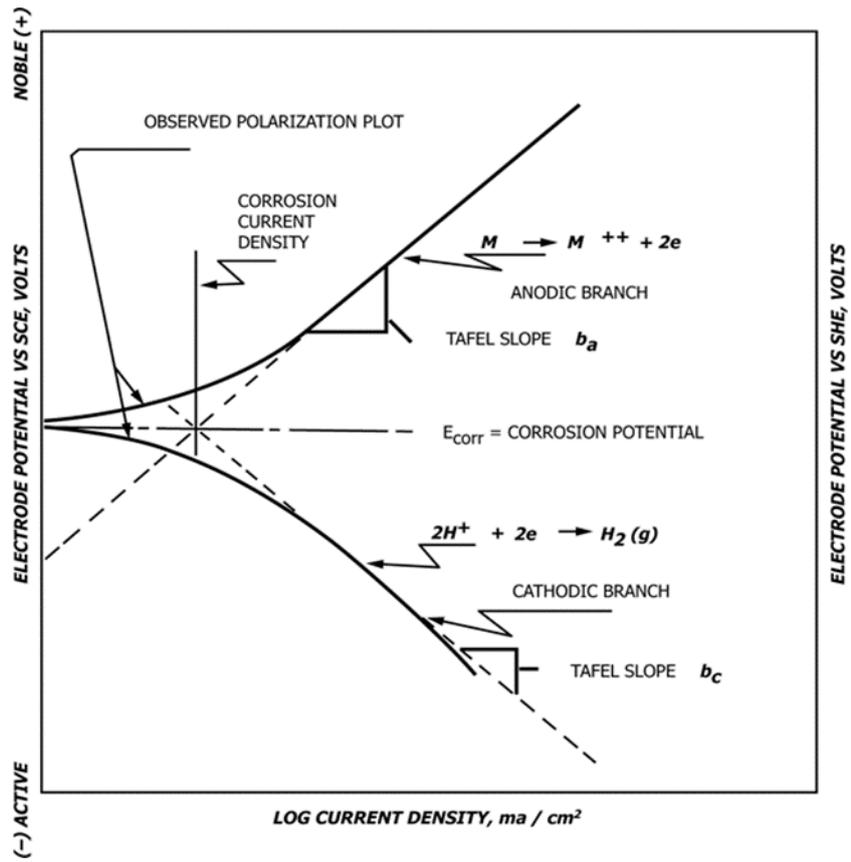


Figura 30: Curve di polarizzazione in scala logaritmica

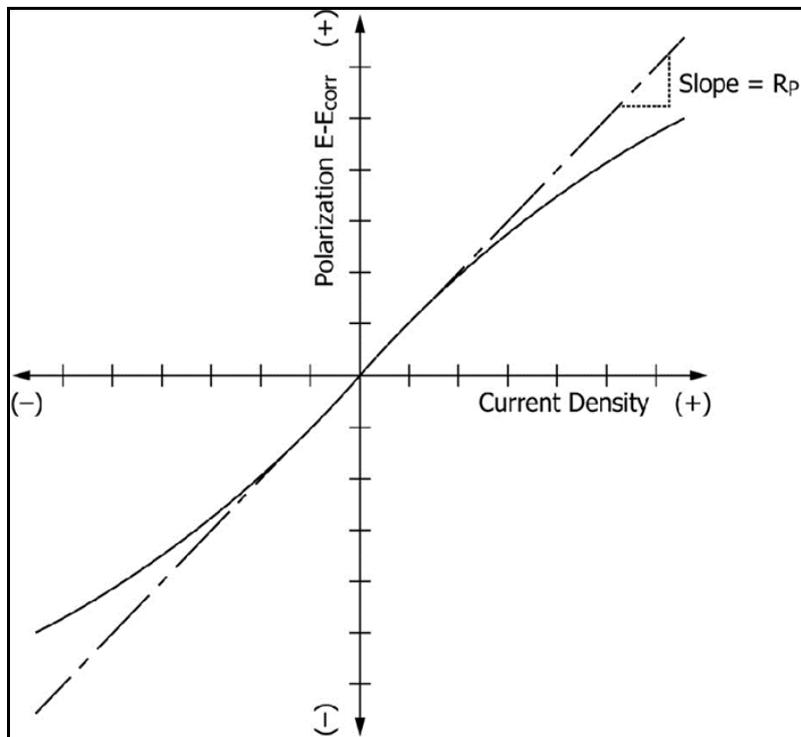


Figura 31: Curva di polarizzazione lineare

La prova prevede di polarizzare il metallo in un intervallo molto piccolo ( $\pm 10$  mV) nell'intorno del suo potenziale di libera corrosione, dove il legame tra il potenziale (E) e la corrente esterna ( $i_{esterna}$ ) è pressoché lineare, come si può osservare in figura. Il metodo messo a punto da Stern e Geary ha dimostrato che la pendenza della retta che lega E ed i nell'intorno di  $E_{corr}$  (detta resistenza di polarizzazione,  $R_p$ , misurata in  $\Omega \cdot m^2$ ) è inversamente proporzionale alla velocità di corrosione [ $mA/m^2$ ], secondo la seguente relazione:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

dove la costante B [mV] è caratteristica di ogni accoppiamento materiale-ambiente.

## **7.5 Prove di corrosione sulle malte**

Nei paragrafi successivi vengono descritte, per completezza, le prove di corrosione sulle malte, con i rispettivi risultati, eseguite nel precedente elaborato di tesi. Tali prove sono state svolte sia in condizioni ambientali sia in condizioni dove la corrosione è favorita dalla presenza di cloruri.

### **7.5.1 Metodo di misurazione della corrosione in condizioni ambientali**

L'analisi è stata eseguita attraverso il potenziostato Autolab PGSTAT 204.

Il dispositivo come descritto nel paragrafo precedente è stato collegato al provino oggetto di misurazione attraverso i tre morsetti.

1. Elettrodo di lavoro (W) collegato alla barra oggetto di analisi
2. Elettrodo di riferimento (R) al calomelano saturo (SCE, +0,241 mV vs SHE).
3. Controelettrodo (C)

Lo strumento utilizzato per le prove di corrosione è il potenziostato/galvanostato Autolab PGSTAT 204. Esso è stato collegato al provino mediante tre morsetti (Figura 32)



Figura 32: Strumentazione utilizzata per le prove di corrosione e collegamenti con il provino da testare.

- **Collegamenti:**

- Uno collegato all'elettrodo di riferimento;
- Uno collegato al contro elettrodo;
- Il restante collegato alla barra in acciaio sottoposta ad analisi.

L'elettrodo di riferimento è collocato all'interno di fori presenti sul provino riempiti di una soluzione satura di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , che consente un corretto contatto elettrolitico tra SCE e matrice cementizia.

Ciò permette la determinazione del potenziale di libera corrosione, che determina l'andamento della corrosione.

La resistenza alla corrosione delle barre di armatura è stata valutata mediante misurazioni della resistenza di polarizzazione ( $R_p$ ). L'andamento della corrosione

nelle barre di acciaio è stato valutato tramite misurazioni del potenziale di libera corrosione ( $E_{\text{corr}}$ ), usando come riferimento un elettrodo (Figura 33) al calomelano saturo (SCE, +0,241 mV vs SHE). Per garantire il contatto elettrolitico tra l'SCE e la matrice cementizia, i fori presenti nel provino per l'inserimento dell'elettrodo di riferimento, sono stati riempiti con una soluzione satura di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



Figura 33: elettrodo SCE

La  $R_p$  è stata misurata con il metodo della polarizzazione lineare, in cui il potenziale è stato variato da -10 mV a +10 mV rispetto a  $E_{\text{corr}}$ .

Le prove di corrosione sono state eseguite per ogni campione in tutte le 4 barre di armatura presenti.

Le misurazioni sono state eseguite, a determinati intervalli temporali per tre mesi e tre settimane, quindi sia durante il periodo di stagionatura (28 giorni dal getto) sia per i mesi successivi.

I campioni sono stati stagionati per i primi 7 giorni nel cassero in cella a  $T = 21 \pm 2$  °C, poi a condizione ambientale per il resto della stagionatura.

### 7.5.2 Risultati delle prove di corrosione in condizioni ambientali

Si precisa che la determinazione della resistenza, attraverso la curva di polarizzazione lineare espressa nella normativa ASTM G3-14, è descritta in linea generale e viene eseguita analizzando sia il ramo anodico che catodico.

Per la determinazione della resistenza di polarizzazione nelle barre di armatura immerse in una matrice cementizia si fa riferimento solamente al ramo anodico.

La resistenza (R) è stata calcolata, quindi, considerando il valore della pendenza in un tratto lineare della curva nel ramo anodico lontano dallo zero di densità di corrente (Figura 34).

$$R[\Omega] = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

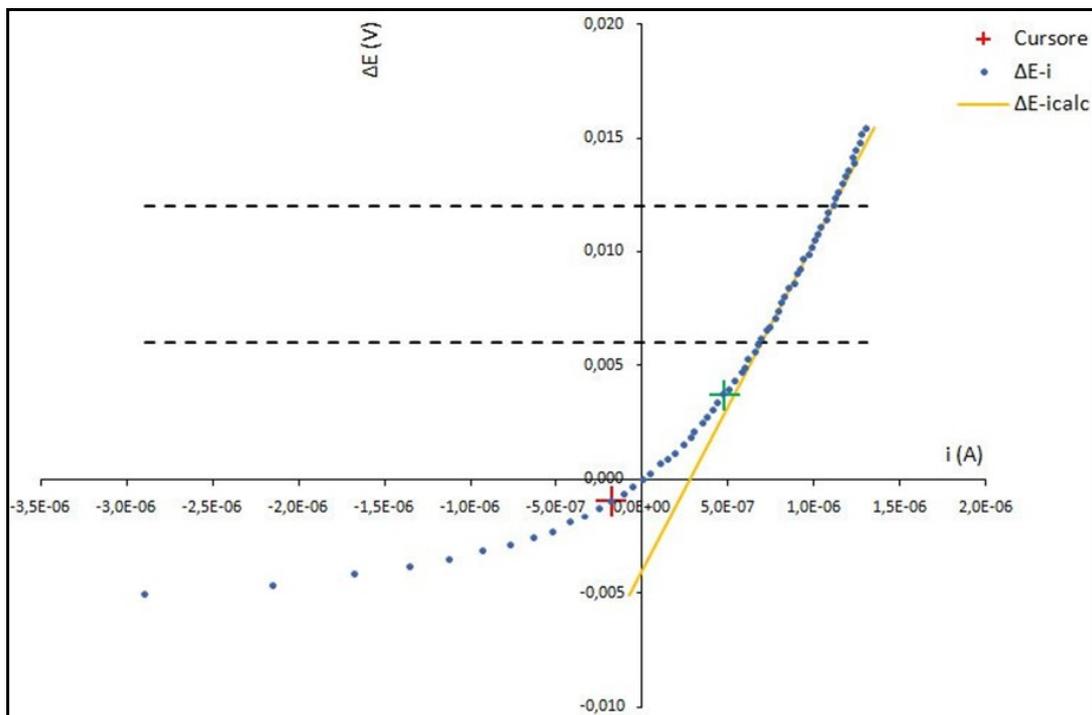


Figura 34: Curva di polarizzazione ottenuta dal foglio di calcolo Excel

La resistenza di polarizzazione è stata ottenuta moltiplicando la resistenza  $R$  per la superficie della barra esposta a corrosione ( $16 \text{ cm}^2$ ):

$$R_p [\Omega \cdot \text{cm}^2] = R \cdot A_b$$

In questa sperimentazione, la resistenza del mezzo al passaggio della corrente, ossia quella presente tra elettrodo di lavoro (campione di barra) e l'elettrodo di riferimento (SCE), è stata misurata mediante prove di impedenza elettrochimica con lo strumento Autolab. La misurazione dell'impedenza elettrochimica ( $Z$ ) è stata effettuata in un intervallo di frequenze tra 10 e 100000 Hz.

Tale valore di  $Z$  è stato calcolato considerando i valori medi di impedenza nell'intervallo in cui la corrispondente fase si trova nell'intorno di  $0^\circ$  (valori cerchiati nella Figura 35). Questi valori di  $Z$  indicano un comportamento prevalentemente resistivo del mezzo elettrolitico presente tra il campione analizzato e l'elettrodo di riferimento.

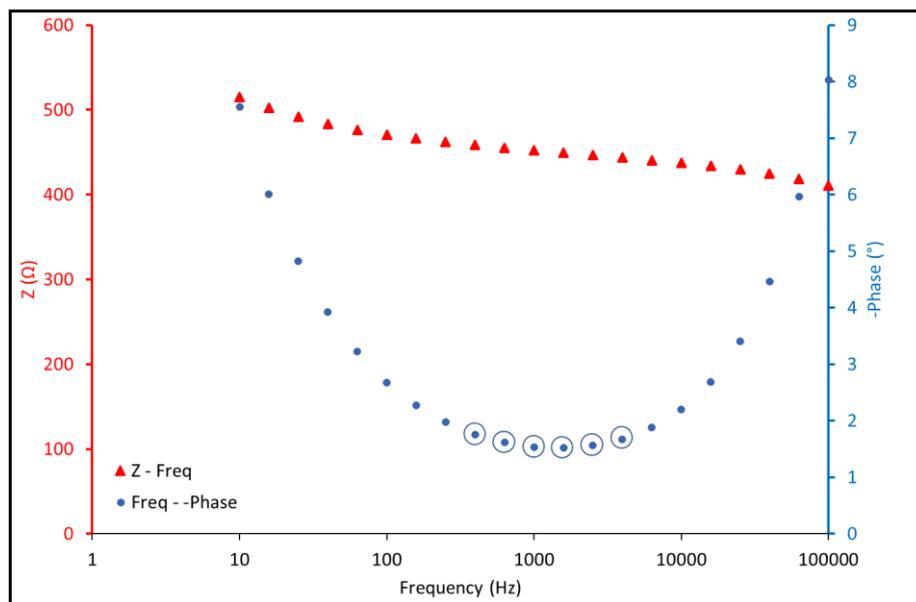


Figura 35: Grafico di esempio dell'impedenza  $Z$  e della fase al variare della frequenza. I valori cerchiati nella curva della fase sono quelli in corrispondenza dei quali è stato calcolato il valore medio della resistenza del mezzo

Il valore medio di  $Z$  è stato moltiplicato per l'area della barra di armatura esposta a corrosione (pari a  $16 \text{ cm}^2$ ). Il valore così ottenuto è stato poi sottratto alla resistenza di polarizzazione  $R_p$ , misurata mediante misure in corrente continua, per eliminare l'effetto della resistenza del mezzo non strettamente legato al comportamento corrosivo dell'armatura.

### ***7.5.3 Discussione dei risultati***

Nei grafici sono riportati i valori delle misurazioni elettrochimiche effettuate sulle barre di armatura in acciaio nero e in acciaio zincato durante il primo mese di stagionatura.

Analizzando i risultati, si osserva che le barre di armatura hanno comportamenti differenti nelle matrici CEM e CSA.

Immediatamente dopo il getto la probabilità di corrosione è alta per le barre in acciaio nero immerse nelle malte in cemento indipendentemente dalla classe di resistenza, in quanto il potenziale di corrosione  $E_{\text{corr}} < -0,275 \text{ V/SCE}$  (Figura 37), pertanto, tali armature risultano attive. Dopo un giorno di stagionatura, il potenziale di corrosione aumenta fino a raggiungere valori intorno a  $-0,210 \text{ V/SCE}$ , che indicano la passivazione delle armature. Tale fenomeno è dovuto all'elevata alcalinità della matrice in cemento Portland, che raggiunge un pH maggiore di 13 già dopo un giorno dal getto. Successivamente,  $E_{\text{corr}}$  continua ad aumentare per tutti i 28 giorni di stagionatura, indicando che i ferri di armatura continuano ad essere passivi. La resistenza di polarizzazione delle armature in acciaio nero rispecchia l'andamento della  $E_{\text{corr}}$ ; infatti, i valori di  $R_p$  mostrano un andamento crescente durante tutta la stagionatura e si portano a valori intorno a  $9 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  per le barre in R3 CEM,  $6 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  per le barre in R2 CEM,  $8 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  per le barre in R1 CEM (Figura 39).

Le barre in acciaio nero immerse nelle matrici CSA invece registrano dei valori molto negativi di  $E_{\text{corr}}$ , tra  $-0,500$  e  $-0,570 \text{ V/SCE}$  durante i primi 7 giorni di stagionatura (Figura 37), che indicano uno stato attivo delle armature. Dopo questo periodo,  $E_{\text{corr}}$  inizia ad aumentare per tutta la durata della stagionatura e si porta a valori intorno

a  $-0,260$  V/SCE. Questo fenomeno è dovuto al fatto che durante la prima settimana il pH delle malte in CSA è più basso di quello del cemento, mentre andando avanti con la stagionatura esso aumenta e raggiunge valori pari a circa 12,5 (Figura 36)

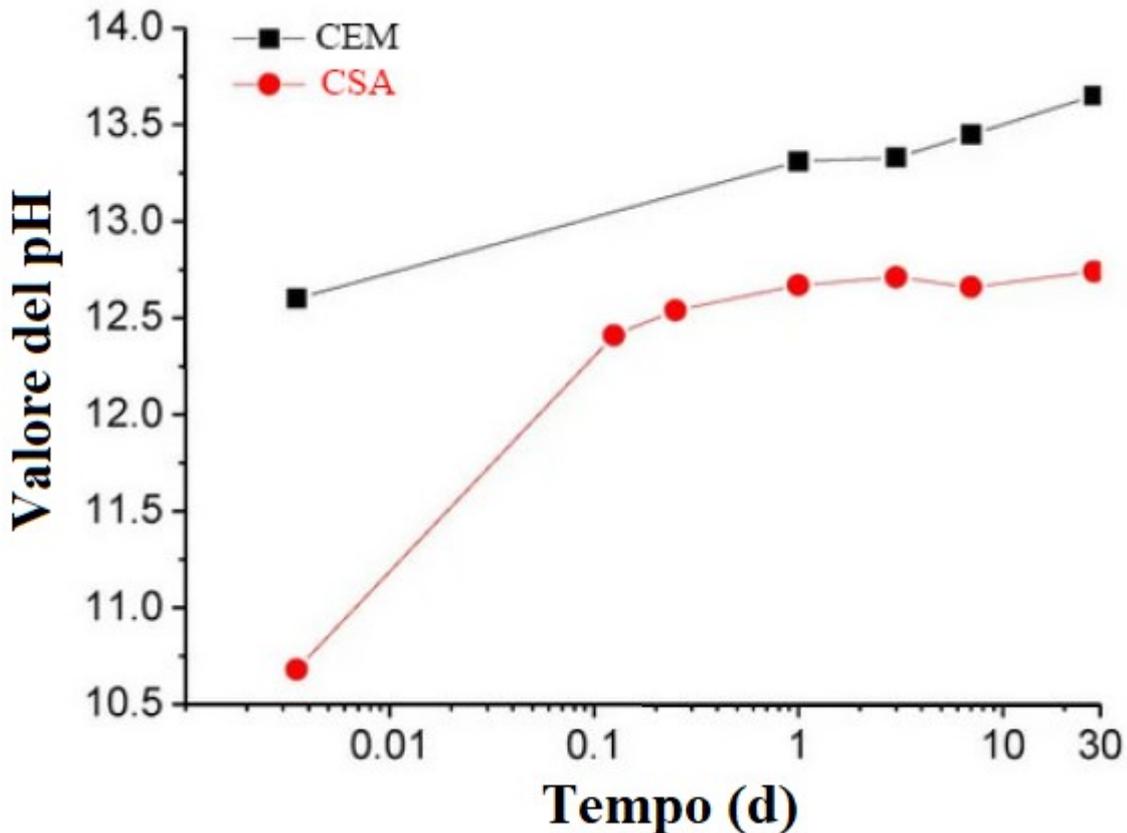


Figura 36: Andamento del pH nelle malte CSA e CEM

Inoltre, dopo 7 giorni dal getto le malte sono state scasserati e quindi l'ossigeno ha potuto gradualmente penetrare nella matrice e passivare le armature. Questo meccanismo risulta più accentuato nelle matrici R1 CSA poiché sono probabilmente le più porose. Anche per le barre immerse nelle matrici CSA, la resistenza di polarizzazione segue l'andamento della  $E_{corr}$  mostrando valori molto bassi durante i primi 7 giorni e valori via via crescenti fino alla fine dei 28 giorni di stagionatura (Figura 39).

Subito dopo il getto, la probabilità di corrosione delle barre in acciaio zincato immerse nelle matrici CEM è alta in quanto  $E_{\text{corr}} < -0,950 \text{ V/SCE}$  (Figura 38), pertanto i ferri risultano attivi poiché il pH della matrice è fortemente alcalino. Dopo un giorno di stagionatura, i ferri mostrano valori crescenti di  $E_{\text{corr}}$  poiché avviene la formazione prevalentemente di  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  che determina una passivazione delle armature in acciaio zincato. L'andamento di  $E_{\text{corr}}$  è rispecchiato dall'andamento di  $R_p$  in quanto quest'ultimo risulta crescente durante tutti i 28 giorni (Figura 40).

Al contrario, poiché la matrice CSA ha un pH meno alcalino della matrice CEM le barre di armatura risultano essere passive subito dopo il getto, però per la limitata disponibilità di  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{OH}^-$  dopo un giorno di stagionatura si attivano, infatti  $E_{\text{corr}}$  si abbassa e raggiunge valori intorno a  $-0,900 \text{ V/SCE}$  fino a 7 giorni dal getto (Figura 38). Dopo 7 giorni, poiché i provini sono stati scasserati, l'ingresso di ossigeno nella matrice permette la passivazione delle barre zincate, infatti come si vede dal grafico  $E_{\text{corr}}$  aumenta progressivamente fino alla fine della stagionatura. L'andamento di  $R_p$  rispecchia l'andamento di  $E_{\text{corr}}$ , anche se la resistenza alla polarizzazione delle barre in acciaio zincato immerse nei CSA è sempre inferiore a quella delle barre immerse nei CEM (Figura 40) indicando la presenza di un film di passivazione meno stabile.

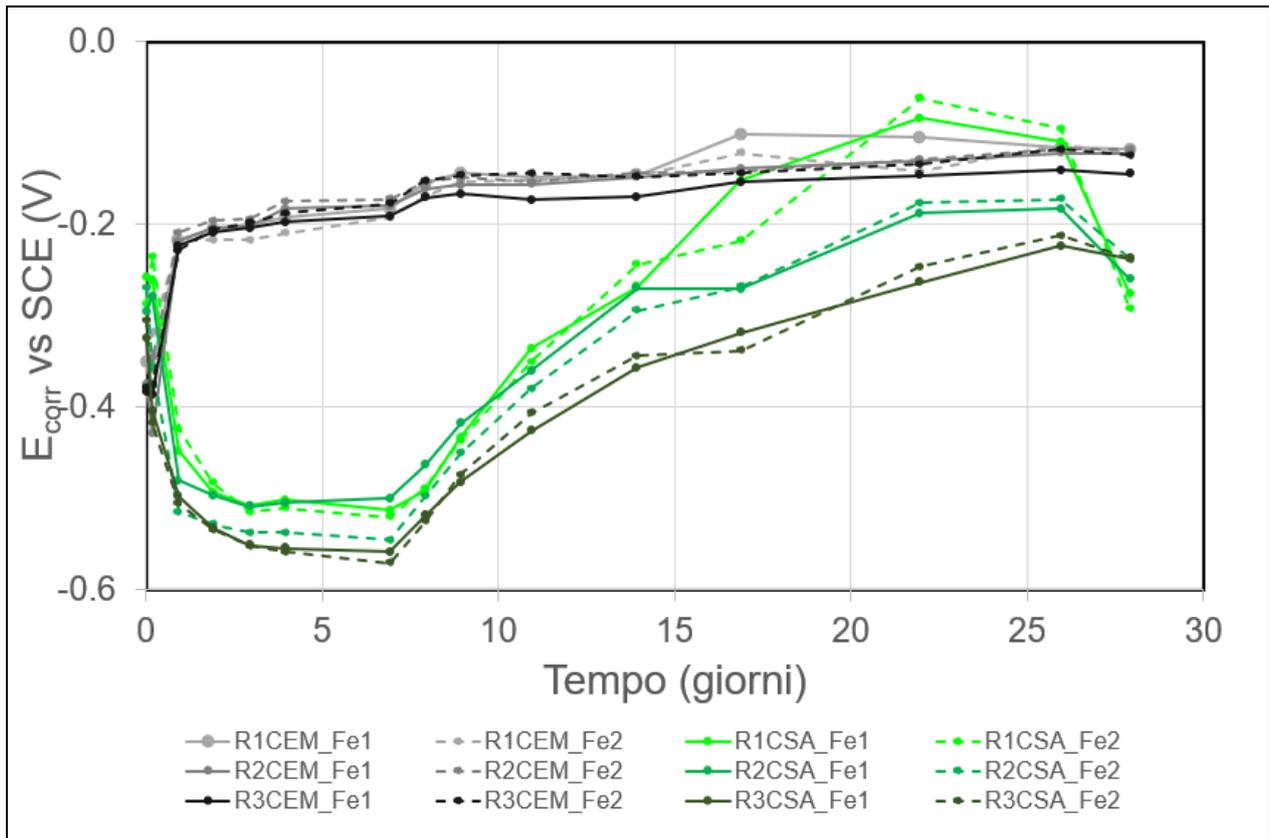


Figura 37: Grafici dell'andamento  $E_{corr}$ , nei primi 28 giorni di stagionatura, per armature Fe

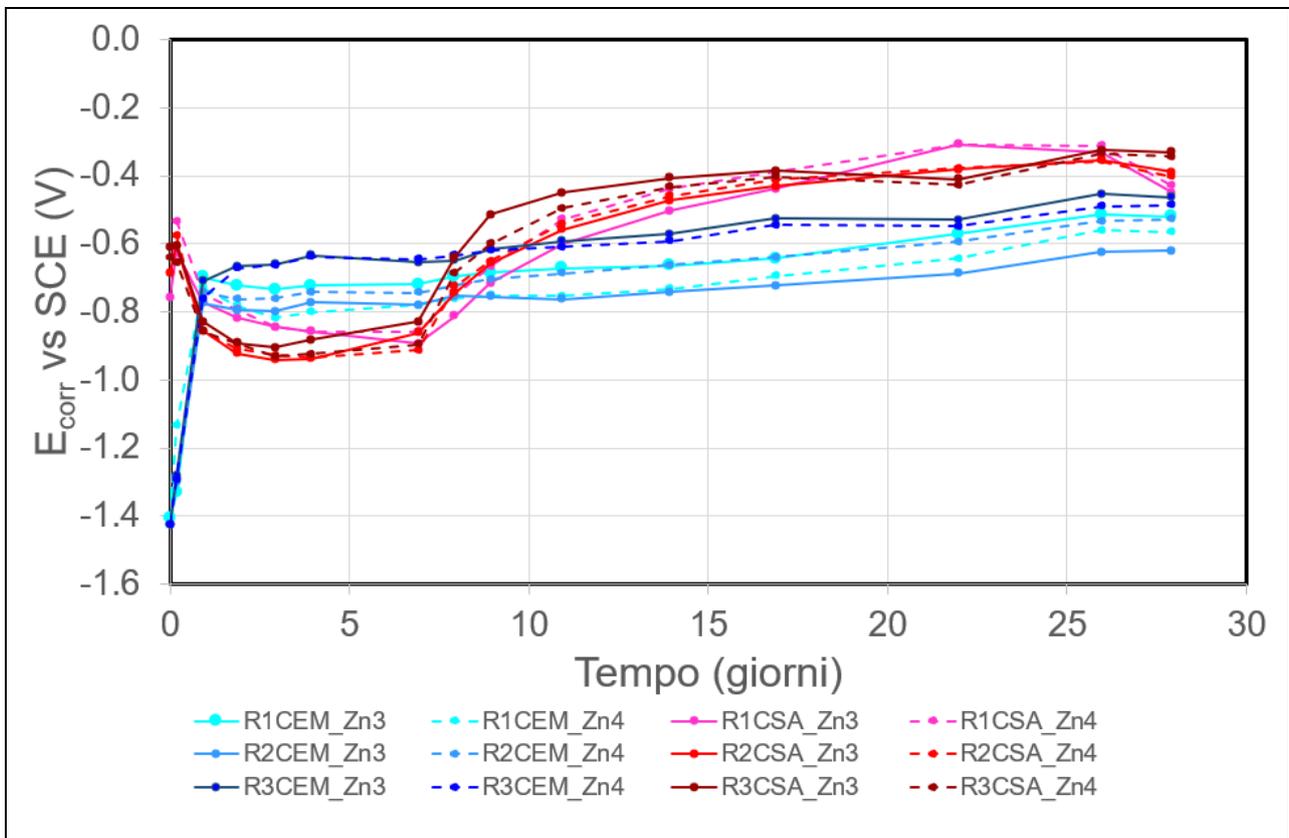


Figura 38: Grafici dell'andamento  $E_{corr}$ , nei primi 28 giorni di stagionatura, per armature Zn

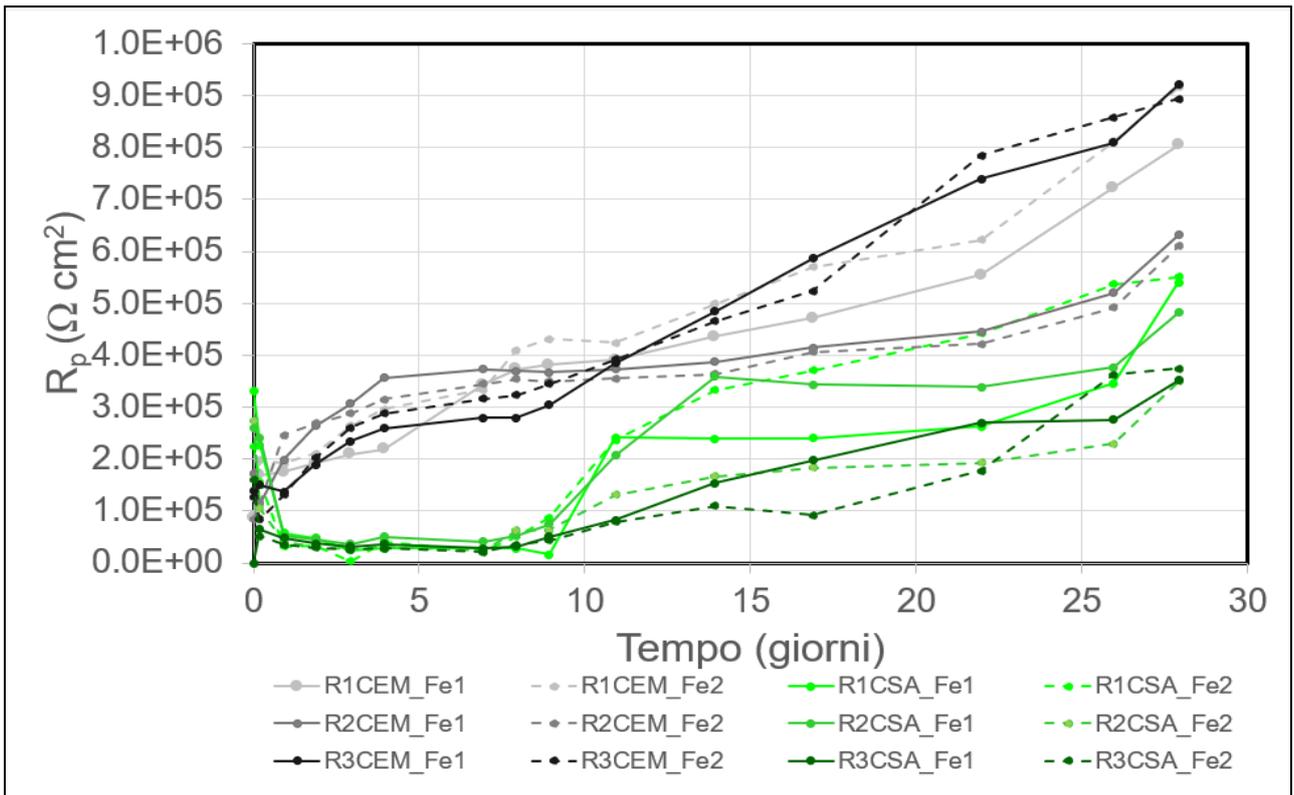


Figura 39: Grafici dell'andamento  $R_p$ , nei primi 28 giorni di stagionatura, per armatura Fe

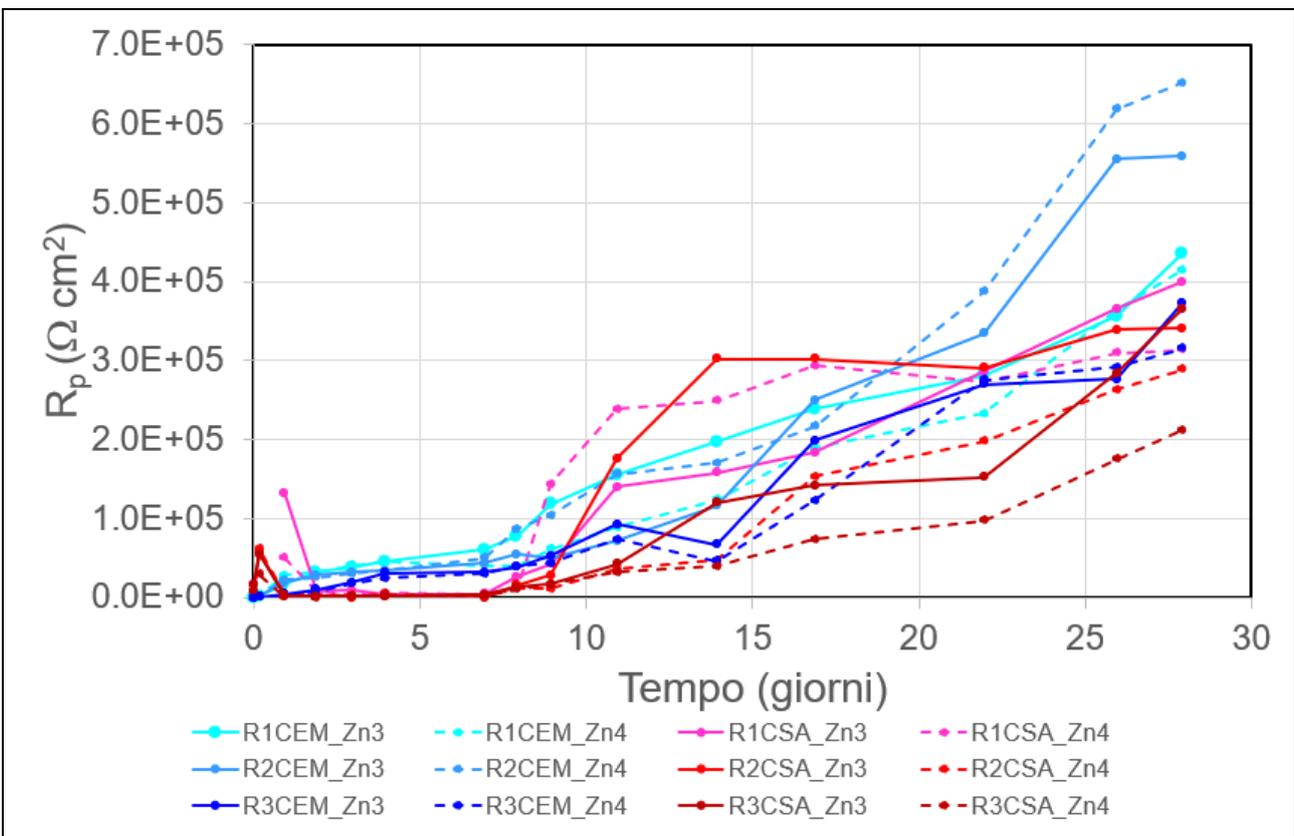


Figura 40: Grafici dell'andamento  $R_p$ , nei primi 28 giorni di stagionatura, per armature Zn

Confrontando i valori di  $R_p$  delle barre in acciaio nero (Figura 41) e in acciaio zincato (Figura 42) si nota che a parità di tipologia di matrice sia nelle malte in CEM che in quelle in CSA la resistenza di polarizzazione è sempre maggiore nelle barre in acciaio nero rispetto a quelle in acciaio zincato.

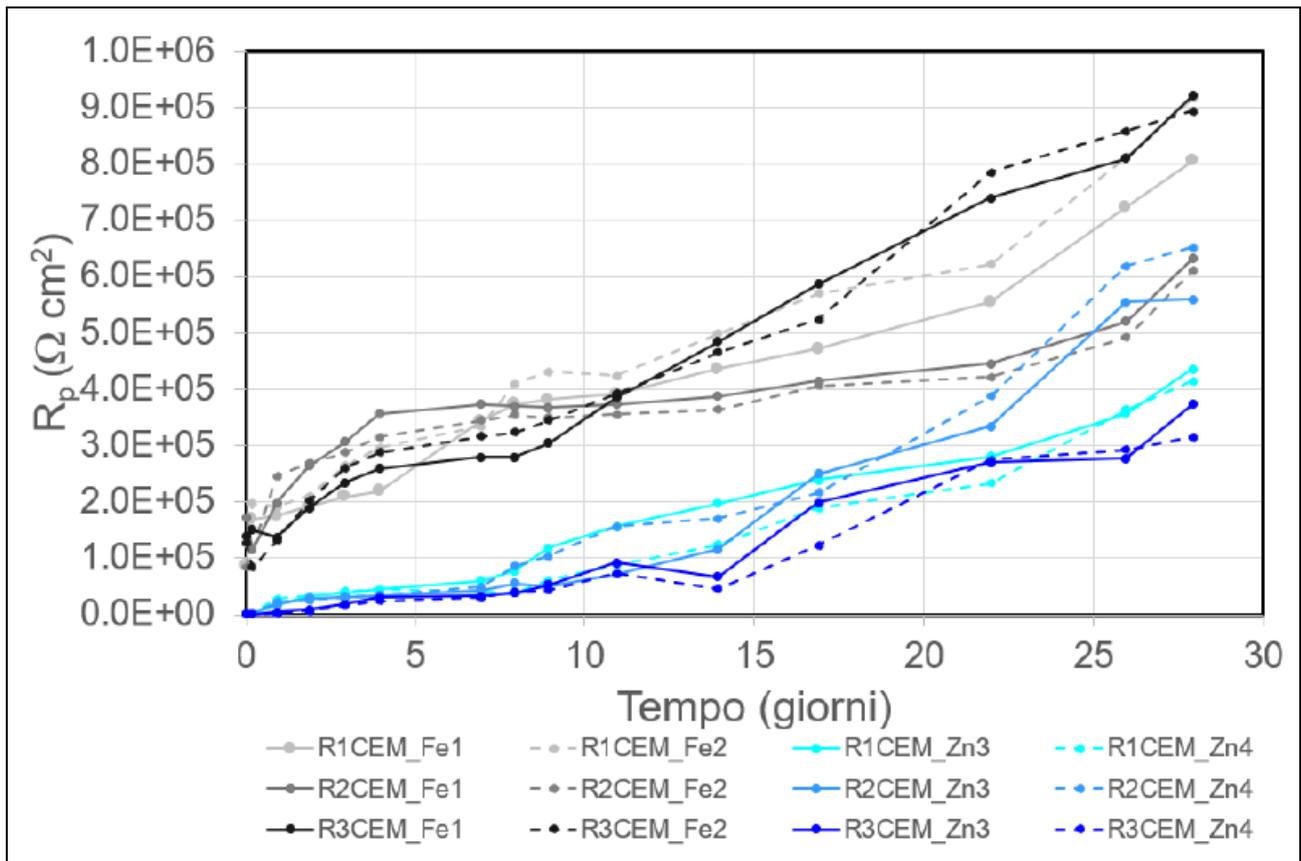


Figura 41: Grafico che confronta acciaio nero e acciaio zincato nella matrice CEM

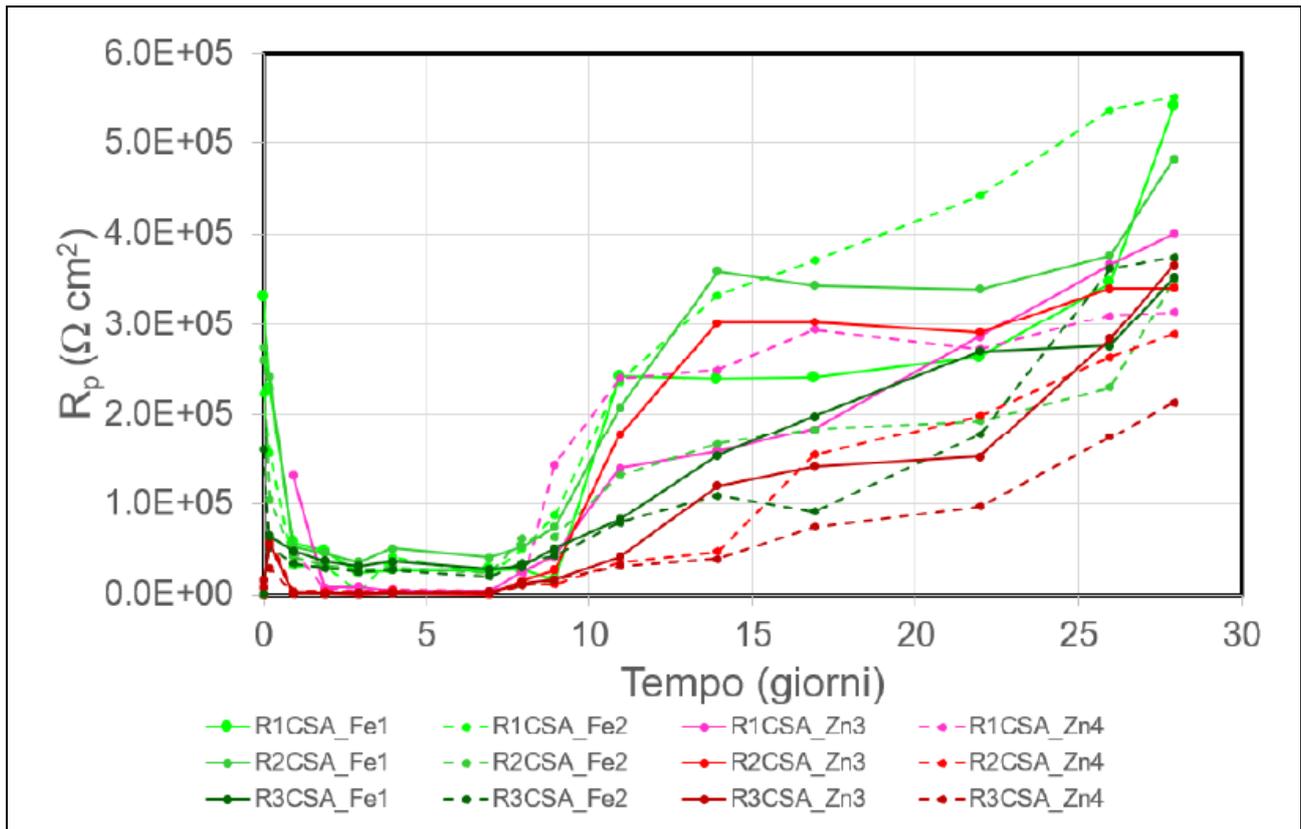


Figura 42: Grafico che confronta acciaio nero e acciaio zincato nella matrice CSA

## 7.6 Prove di corrosione in presenza di cloruri

### 7.6.1 Resinatura dei provini

Per la preparazione dei provini cilindrici alle prove a corrosione, è stata applicata sulle basi una resina epossidica bicomponente, in questo modo è stato possibile limitare l'ingresso della soluzione contenente cloruri solo dalla superficie laterale dei campioni (penetrazione unidirezionale).

Le quattro barre di acciaio sono state inserite all'interno dei provini garantendo un copriferro pari a 1,5 cm.



Figura 43: Provini dopo la resinatura

### 7.6.2 Prove di corrosione

Le prove di corrosione sono state eseguite su sei provini cilindrici (Lollipop), al cui interno sono presenti le barre di armatura in acciaio.

Per analizzare al meglio la corrosione dovuta alla presenza dei cloruri, sono stati effettuati diversi cicli ai provini secondo le seguenti modalità:

- Inizialmente sono state eseguite misurazioni in asciutto (Figura 44)
- Successivamente i provini sono stati immersi in una soluzione acquosa al 3,5% di NaCl (Figura 46)
- La misurazione successiva è stata eseguita due giorni dopo l'immersione;
- Infine, i provini sono stati tolti dalla soluzione e lasciati in asciutto per cinque giorni consecutivi.

Al fine di garantire un'adeguata concentrazione stabile nel tempo, si è cercato di non variare il livello della soluzione all'interno dei contenitori, aggiungendo adeguate quantità di soluzione.

Due volte durante ogni ciclo sono state eseguite le misurazioni del potenziale di corrosione ( $E_{corr}$ ) e della resistenza di polarizzazione ( $R_p$ ).



Figura 44: Misurazioni del potenziale in asciutto

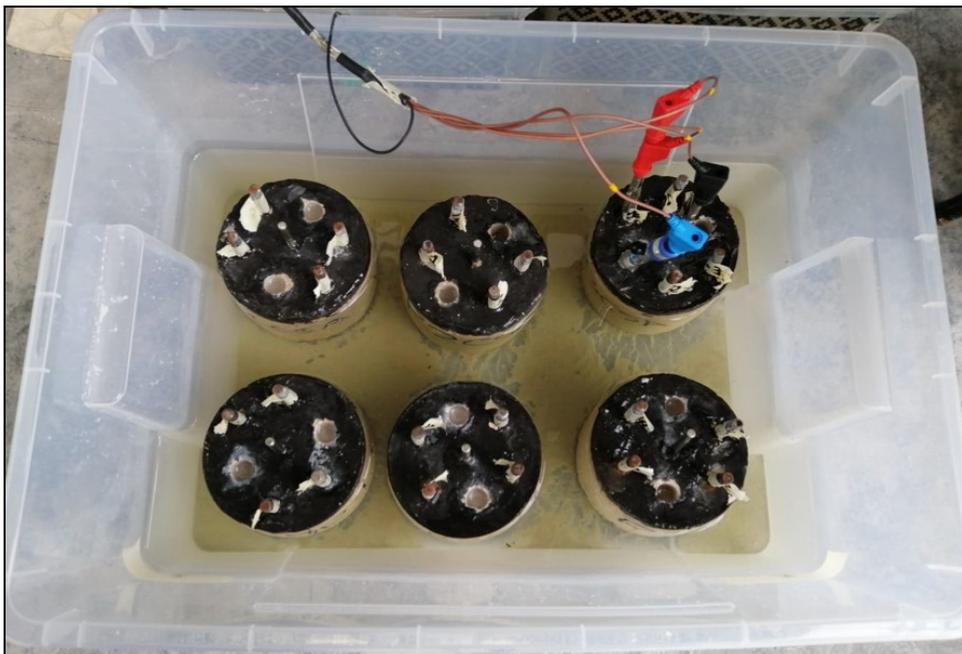


Figura 45: Misurazioni del potenziale in bagnato



Figura 46: Provini in soluzione acquosa al 3,5% di NaCl

### 7.6.3 Risultati delle prove di corrosione in presenza di cloruri

I grafici da Figura 43 a Figura 46 mostrano il comportamento elettrochimico delle barre di armature durante i cicli in asciutto-bagnato.

Le misure, come già detto in precedenza, sono state effettuate alternando valori dopo 5 giorni di asciutto e dopo 2 giorni in bagnato; la prima misurazione è stata effettuata dopo due giorni in bagnato.

In entrambe le tipologie di matrice, le barre di armatura in acciaio nero risultano subito attive in quanto i valori di  $E_{\text{corr}}$  sono inferiori al valore  $-0,275 \text{ V/SCE}$  e sono tanto più negativi quanto più bassa è la classe di resistenza delle matrici in cui esse sono immerse (Figura 47). Questo effetto è dovuto probabilmente alla porosità delle malte che è maggiore quanto minore è la classe di resistenza, cioè aumenta da R3 a R1. Inoltre, per le barre immerse nelle matrici CSA i valori di  $E_{\text{corr}}$  sono sempre più bassi rispetto a quelli delle barre immerse nelle matrici CEM. L'andamento dei valori di  $E_{\text{corr}}$  mostra un abbassamento dopo due cicli di esposizione.

Per ciò che riguarda le armature in acciaio zincato (Figura 48), dai risultati si nota che quelle immerse nelle matrici CSA si attivano immediatamente durante la prima

misura in bagnato, mentre quelle nelle matrici in CEM si attivano dopo 3 cicli di esposizione. Durante l'esposizione si nota comunque sia che le barre immerse nelle malte in CSA tendono a passivarsi col susseguirsi dei cicli di asciutto-bagnato, mentre quelle immerse nei CEM individuano valori di  $E_{corr}$  via via decrescenti.

Per quanto riguarda la resistenza alla polarizzazione, le barre immerse nelle matrici CSA mostrano valori molto più bassi delle barre immerse nei CEM (Figura 49). In generale, le differenze dei valori tra le misurazioni in asciutto e in bagnato sono molto meno evidenti nelle barre immerse nei CSA rispetto a quelle nei CEM, probabilmente perché la matrice CSA è più compatta rispetto alla matrice CEM. A parità di tipologia di matrice, le armature di acciaio nero immerse nelle malte in CEM risentono meno dei cicli se immerse nella classe R3 rispetto alle classi R2 e R1, poiché anche in questo caso la matrice è più compatta. Al contrario, nelle malte in CSA l'andamento risulta inaspettatamente opposto.

I valori di  $R_p$  delle armature zincate del CSA però si mantengono molto più bassi rispetto di quelle del CEM (Figura 50) questo fenomeno di verifica durante tutta l'esposizione. Inoltre, Le barre zincate immerse nei CEM mostrano un abbassamento considerevole dei valori di  $R_p$  dopo tre cicli di esposizione (da quel punto in poi l'andamento del grafico non subirà sbalzi di valori così accentuati fino alla fine dei cicli di bagnasciuga).

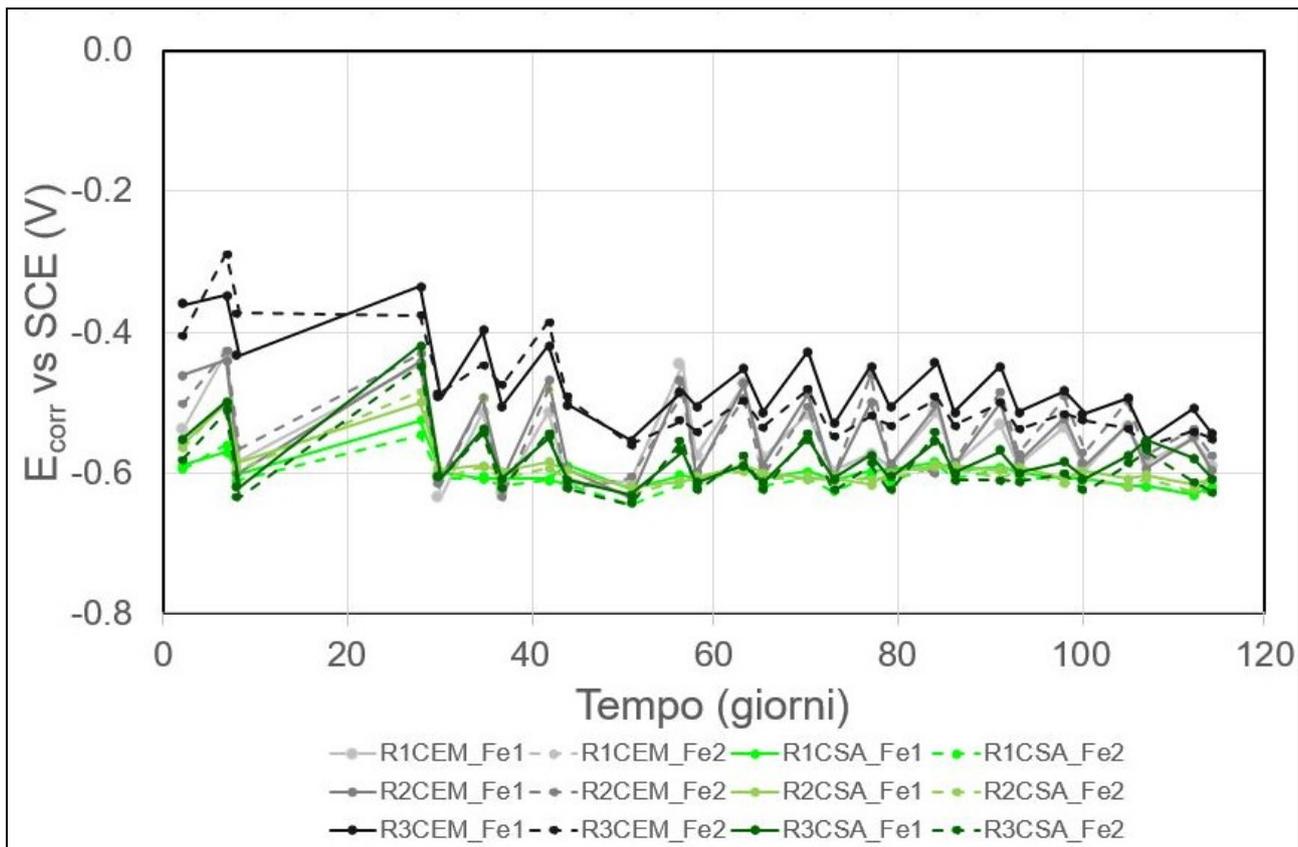


Figura 47: Grafici dell'andamento  $E_{corr}$ , durante i cicli di bagnasciuga, per armature Fe;

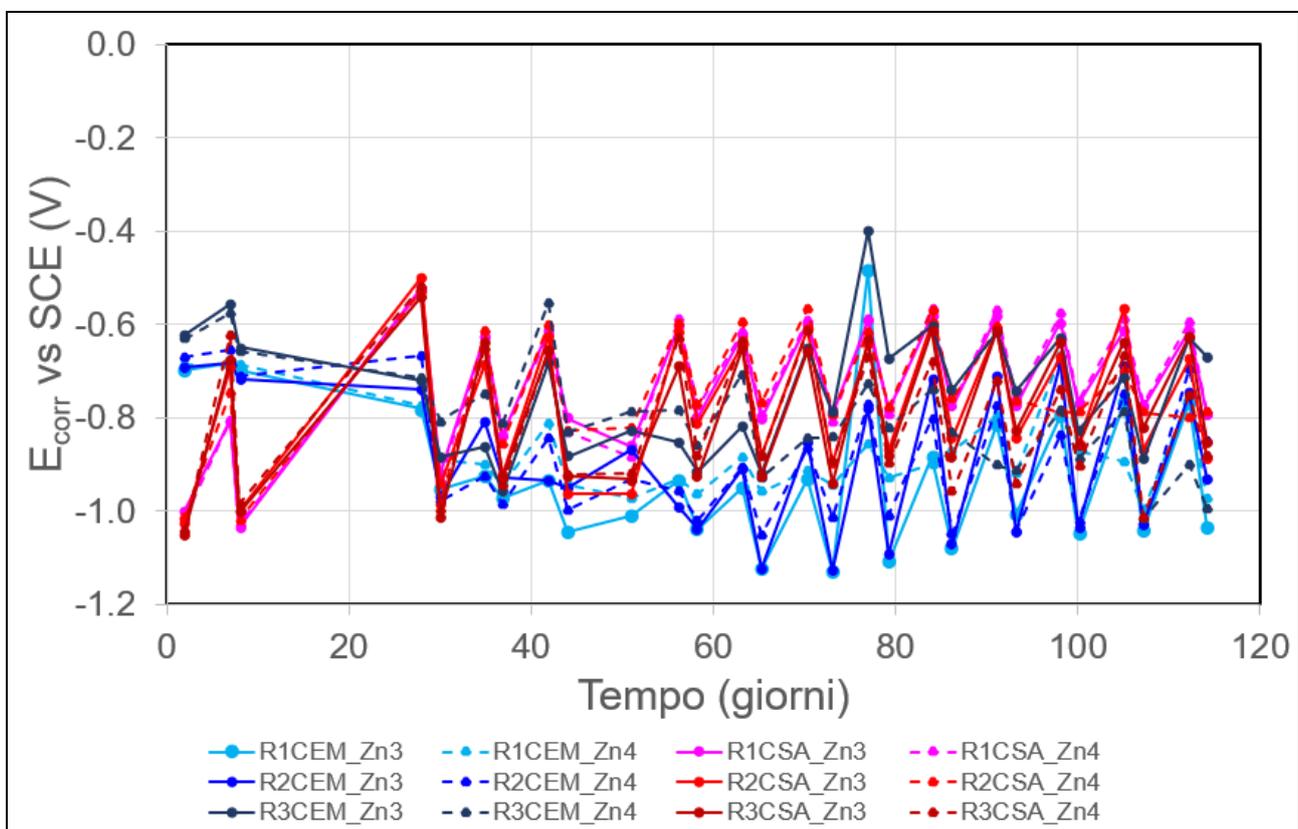


Figura 48: Grafici dell'andamento  $E_{corr}$ , nei cicli di bagnasciuga, per armature Zn

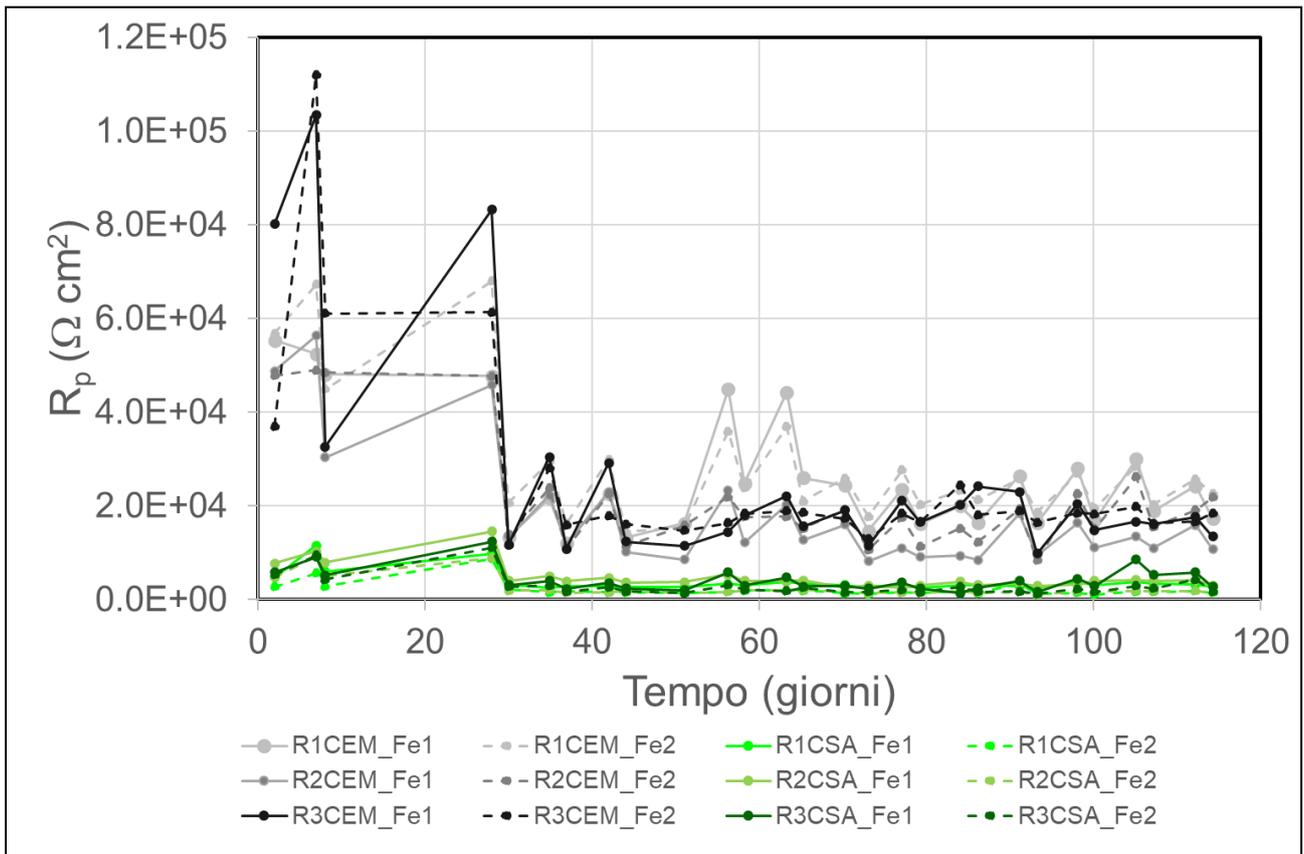


Figura 49: Grafici dell'andamento  $R_p$ , nei cicli di bagnasciuga, per armature Fe

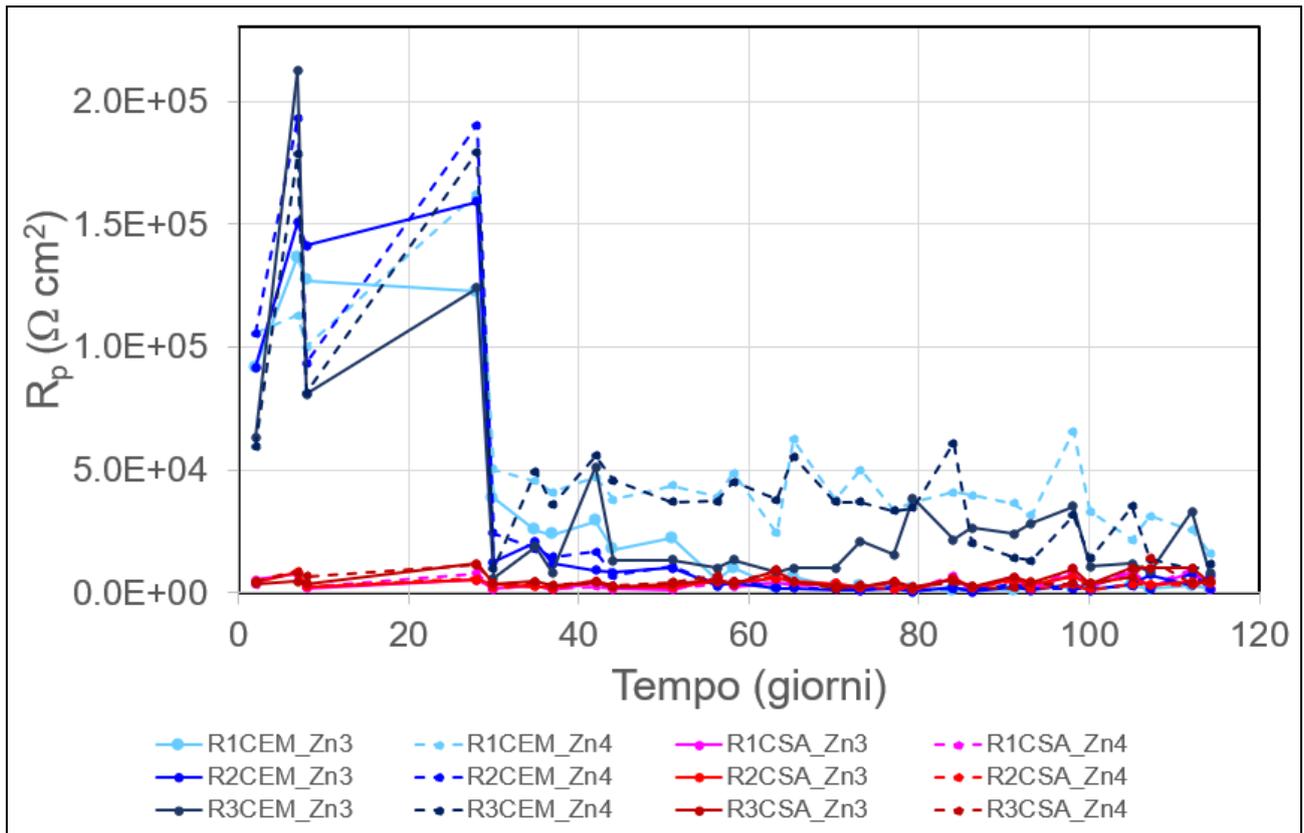


Figura 50: Grafici dell'andamento  $R_p$ , nei cicli bagno asciuga, per armature Zn

#### 7.6.4 Conclusione

Durante la stagionatura, mettendo a confronto le barre di armatura in acciaio nero immerse nelle matrici CEM e CSA, si evidenzia che, indipendentemente dalle classi di resistenza meccanica, le matrici in cemento favoriscono una maggiore passivazione dei ferri d'armature, poiché sono più alcaline.

Durante i cicli di asciutto-bagnato, nonostante le barre si portino a valori attivi in entrambe le matrici, la maggiore protezione dall'attacco di cloruri è data dalle matrici CEM.

Così come per le barre in acciaio nere, anche quelle in acciaio zincato risultano più protette dalla corrosione quando vengono immerse nella matrice cementizia CEM, indipendentemente dalle classi di resistenza.

Nel periodo della stagionatura le barre in acciaio nero sono caratterizzate da valori di  $R_p$  sempre maggiori delle barre zincate, a parità di tipologie di matrice.

A fine esposizione dei cicli le barre in acciaio nero mostrano  $R_p$  maggiori di quelle zincate quando sono immerse nelle matrici CEM.

Questo risultato si inverte per le armature immerse nelle malte CSA, infatti le barre in acciaio nero mostrano  $R_p$  minori di quelle zincate.

## Bibliografia

- F. Tittarelli. Corso di Scienza e tecnologia dei materiali A.A 2019/2020
- Corrosion behaviour of bare and galvanized steel in geopolymer and Ordinary Portland Cement based mortars with the same strength class exposed to chlorides.  
Francesca Tittarellia, Alessandra Mobili, Chiara Giosuè, Alberto Belli, Tiziano Bellezze.
- <https://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/CompactNonModular/PGSTAT204.html>
- Calcium sulfoaluminate and alkali-activated fly ash cements as alternative to Portland cement: study on chemical, physical-mechanical, and durability properties of mortars with the same strength class.  
Alessandra Mobili, Antonio Telesca, Milena Marroccoli, Francesca Tittarelli.
- AITEC 2016, AITEC 2017, Nanni et al. 2014).
- <https://www.unicalcestruzzi.it/documents/87676/0/Guida+alla+prescrizione.pdf/8c84a361-abf5-8d7c-8933-30dfc8d6f323>
- Mario Collepari, Silvia Collepari e Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo. EncoSrl. 2014.
- <http://store.uni.com/catalogo/uni-en-12620-2013>
- <http://store.uni.com/catalogo/uni-en-196-1-2005>
- PROVE SPERIMENTALI DI RESISTENZA DI CALCESTRUZZI IN OPERA  
M.T. Cristofaro, S. Barducci; R. Nudo, M. Tanganelli, A. D'Ambrisi, M. De Stefano, R. Pucinotti.