

UNIVERSITÁ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÁ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA CIVILE E AMBIENTALE

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica (SIMAU)

"Valutazione della durabilità di armature in acciaio immerse in malte selfsensing esposte a cicli di bagnasciuga in una soluzione simulante l'acqua marina"

"Evaluation of the durability of steel reinforcements embedded in self-sensing mortars exposed to wet-dry cycles in a solution simulating sea water"

Relatore: Prof.ssa Francesca Tittarelli **Tesi di laurea di:** David Achilli

Correlatori: Ing. Alessandra Mobili Prof. Tiziano Bellezze

Anno Accademico A.A. 2019/2020

Sommario

1. Introduzione	7
1.1 Premessa	7
1.2 Stato dell'arte	
1.3 Il progetto EnDurCrete	
1.3.1 Introduzione	
1.3.2 Riguardo al progetto	9
1.3.3 Dimostratori	11
1.4 Obiettivo della tesi	12
2. Materiali	16
2.1 Introduzione	16
2.2 Cemento	16
2.3 Acqua	20
2.4 Aggregati	20
2.4.1 Sabbia	21
2.5 Additivi	
2.5.1 Additivi superfluidificanti	
2.6 Fibre	
2.6.1 Fibre di carbonio	
2.7 Filler carbonioso	29
2.7.1 Biochar	29
3. Malte con aggiunte conduttive: mix design e caratterizzazione meccanica	
3.1 Introduzione	
3.2 Impasti definitivi	
3.2.1 Mix-design delle malte	
3.2.2 Preparazione dei casseri	
3.2.3 Miscelazione degli ingredienti	
3.2.4 Esecuzione del getto	
3.3 Caratterizzazione meccanica delle malte	41
3.3.1 Introduzione	41
3.3.2 Resistenza meccanica a flessione	42
3.3.3 Resistenza meccanica a compressione	43
4. Analisi porosimetriche	47
4.1 Introduzione	47
4.2 Porosità	47
4.3 Porosità nelle malte cementizie	48

4.4 Analisi porosimetriche	50
4.4.1 Preparazione dei campioni	51
4.5 Elaborazione dei dati	51
4.6 Risultati della prova	52
4.6.1 Discussione dei risultati	54
5. Assorbimento d'acqua per capillarità	57
5.1 Introduzione	57
5.2 Prova di assorbimento - UNI EN 15801	58
5.3 Espressione dei risultati	62
5.3.1 Quantità d'acqua assorbita per capillarità Q _i e coefficiente di assorbimento capillare	CA 62
5.3.2 Risultati prova di assorbimento per capillarità – UNI EN 15801	65
5.3.3 Discussione dei risultati	66
5.4 Metodo di rilevazione della UNI EN 1015-18	68
5.5 Risultati prova di assorbimento per capillarità – UNI EN 1015-18	
5.5.1 Discussione dei risultati	
6. Prove di impedenza elettrica	
6.1 Introduzione	
6.2 Prove elettriche su malte in condizioni ambientali	
6.3 Prove elettriche su malte in presenza di cloruri	
6.4 Risultati delle prove elettriche	
6.4.1 Discussione dei risultati	
7. Corrosione delle armature metalliche	
7.1 Introduzione	85
7.2 Processo elettrochimico	
7.3 Metodi di analisi della corrosione	
7.3.1 Misura del potenziale di corrosione	
7.4 Misure elettrochimiche indirette	
7.4.1 Misure di polarizzazione lineare	
7.5 Prove di corrosione sulle malte	
7.5.1 Metodo di misurazione della corrosione in condizioni ambientali	
7.5.2 Risultati delle prove di corrosione in condizioni ambientali	
7.6 Discussione dei risultati	103
7.6.1 Risultati sul potenziale di corrosione (E _{corr})	103
7.6.2 Risultati sulla resistenza di polarizzazione (R _p)	103
7.7 Prove di corrosione in presenza di cloruri	104
7.7.1 Resinatura dei provini	104
7.7.2 Prove di corrosione	105
7.7.3 Risultati delle prove di corrosione in presenza di cloruri	107

7.7.4 Discussione dei risultati	
8. Analisi autoptica delle barre di armatura dopo degrado accelerato	
8.1 Introduzione	
8.2 Acciaio	
8.3 Prelievo dei ferri	
8.4 Analisi visiva dell'interfaccia malta-barra	
8.4.1 Descrizione dell'interfaccia malta-barra	
8.5 Analisi visiva delle barre	
9. Analisi sui cloruri	
9.1 Introduzione	
9.2 Permeabilità ai cloruri	
9.3 Contenuto di cloruri	
9.3.1 Cloruri liberi	
9.3.2 Risultati delle analisi svolte per determinare i cloruri liberi	
9.3.4 Discussione dei risultati	
9.4 Cloruri totali	
9.4.1 Risultati delle analisi svolte per determinare i cloruri totali	
9.4.2 Discussione dei risultati	
10. Analisi porosimetriche delle malte a seguito dell'esposizione ai cloruri	
10.1 Introduzione	
10.2 Risultati della prova	
10.2.1 Discussione dei risultati	
11. Conclusioni	

1. Introduzione

1.1 Premessa

Le opere e le componenti strutturali devono essere progettate, eseguite, collaudate e soggette a manutenzione in modo tale da consentirne la prevista utilizzazione, per tutta la vita utile di progetto, in forma economicamente sostenibile e con il livello di sicurezza previsto dalle presenti norme. La sicurezza e le prestazioni di una struttura o di una parte di essa devono essere valutate in relazione agli stati limite che si possono verificare durante la vita utile di progetto (§ 7.1). Si definisce stato limite una condizione superata la quale l'opera non soddisfa più le esigenze per le quali è stata progettata [1].

La durabilità, definita come conservazione delle caratteristiche fisiche e meccaniche dei materiali e delle strutture, proprietà essenziale affinché i livelli di sicurezza vengano mantenuti durante tutta la vita dell'opera, deve essere garantita attraverso un'opportuna scelta dei materiali e un opportuno dimensionamento delle strutture, comprese le eventuali procedure di manutenzione programmata.

Risulta quindi evidente che un efficace sistema di monitoraggio può dimostrarsi un valido mezzo per individuare, con sufficiente preavviso, l'insorgere di un pericolo.

Le misurazioni condotte per mezzo di trasduttori elettro-meccanici presentano un limite sostanziale dovuto alla necessità di applicare tali strumenti di misura in corrispondenza della frattura. Il monitoraggio di grandi strutture richiede, in aggiunta, un numero elevato di questi strumenti, con conseguente aumento dei costi [2].

Negli ultimi anni, proprio con lo scopo di superare tale limite, sono stati progettati i cosiddetti "Materiali Intelligenti" (Smart Materials). Sono materiali nati in laboratorio, dotati di una o più proprietà che possono essere cambiate o controllate tramite degli stimoli esterni, come la temperatura, l'umidità, il pH, il campo elettrico o magnetico. Per quanto riguarda i materiali cementizi, quelli in grado di autodiagnosticare il proprio stato di deformazione, prendono il nome di materiali "self-sensing".

La capacità di autodiagnosi di questi materiali viene ottenuta tramite l'aggiunta, all'interno della matrice cementizia, di micro o nano cariche conduttive (come fibre di carbonio e/o filler carboniosi), dotate di proprietà piezoresistive ed elettriche [3].

1.2 Stato dell'arte

I primi materiali cementizi self-sensing ottenuti con l'aggiunta di particolari particelle risalgono ai primi anni '90 [4]. Da allora, diverse ricerche presenti in letteratura si sono occupate degli studi di materiali a base cementizia con aggiunta di particelle di carbonio, come ad esempio micro e nanofibre di carbonio [5,6], nerofumo [7], nanotubi di carbonio [8,9], grafene [10], o una combinazione di diverse tipologie [11,12].

Uno dei primi utilizzi di fibre di carbonio in ambito edilizio risale al 1994, dove fibre di carbonio corte vennero impiegate per migliorare l'adesione all'interfaccia tra calcestruzzo nuovo ed esistente con finalità di ripristino.

Nello stesso anno, negli Stati Uniti, vennero utilizzate fibre di acciaio e carbonio con l'intento di realizzare un calcestruzzo con capacità auto-monitoranti. In particolare, fu studiata una nuova tecnologia di sensori sforzo/deformazione, basata sul concetto della variazione di conduzione elettrica durante l'estrazione della fibra che accompagna l'apertura di una fessura [13].

Con il passare degli anni, è aumentato l'interesse verso questi nuovi materiali autodiagnostici, con la realizzazione di diversi studi basati su nanoparticelle conduttive o combinazione di fibre-filler.

1.3 Il progetto EnDurCrete

1.3.1 Introduzione

La seguente sperimentazione fa parte del progetto europeo EnDurCrete "New Environmental friendly and Durable conCrete, integrating industrial by-products and hybrid systems, for civil, industrial and offshore application" (Figura 1.1).



Fig. 1.1 - Logo del progetto europeo EnDurCrete

Il progetto è iniziato il 1° gennaio 2018, ed ha una durata di 48 mesi. È guidato da HeidelbergCement AG e comprende 16 partner, tra cui l'Università Politecnica delle Marche con i dipartimenti DIISM e SIMAU.

1.3.2 Riguardo al progetto

Il cemento Portland ordinario è stato considerato per molti anni il materiale strutturale di riferimento per edifici e infrastrutture durevoli, nonché per gli ambienti marini. Tuttavia, il suo processo di produzione consuma notevoli risorse minerali (calcare e argilla di buona qualità), energia, carburante e crea emissioni di gas serra. Basti pensare che per produrre una tonnellata di cemento si emette nell'atmosfera circa una tonnellata di CO_2 con quantità minori di altri gas, quali ossidi di azoto (NO_x) e metano (CH_4).

A tal proposito, sono in corso diversi studi per migliorare la compatibilità ambientale del calcestruzzo integrando i materiali cementizi supplementari (SCM), come i sottoprodotti dei processi industriali.

Tuttavia, le attuali soluzioni sostenibili basate su un alto tasso di sostituzione del clinker di cemento Portland con SCM portano occasionalmente a prestazioni e durabilità limitate delle strutture in calcestruzzo, particolarmente critiche se applicate in condizioni difficili.

Per tal motivo, l'obiettivo principale del progetto EnDurCrete è sviluppare un nuovo calcestruzzo armato, sostenibile e dai costi contenuti per applicazioni di lunga durata e con valore aggiunto. Il concetto si basa sull'integrazione di un nuovo cemento a basso contenuto di clinker, includendo sottoprodotti industriali di alto valore, nuove nanotecnologie, microtecnologie e sistemi ibridi che garantiscono una maggiore

durabilità delle strutture in calcestruzzo sostenibili con elevate proprietà meccaniche, capacità di autorigenerazione e automonitoraggio [14].

Il progetto EnDurCrete si basa sull'utilizzo di queste nuove tecnologie e strumenti:

- Nuovi cementi, includendo materiali cementizi supplementari sostenibili e di alta qualità (ceneri leggere di combustione del carbone e scorie di altoforno granulate e macinate);
- Nuovi filler intelligenti, a base di argille nano-modificate e di micro-materiali a base di carbonio;
- Strumenti e procedure avanzate continue e non distruttive di monitoraggio, comprese le tecnologie ottimizzate per i sistemi di calcestruzzo self-sensing;
- Nuovi rivestimenti multifunzionali che consentono proprietà autorigeneranti del calcestruzzo basate sul micro-incapsulamento della resina, con l'obiettivo di proteggere sia il calcestruzzo sia le armature dagli agenti aggressivi;
- Sistemi di rinforzo multifunzionali non metallici per il calcestruzzo, basati su tessuti tecnici integrati con sensori in fibra ottica, che consentono sia il rinforzo strutturale sia il monitoraggio in continuo dello stato di salute della struttura;
- Approccio sperimentale e computazionale accoppiato per la comprensione teorica e sperimentale dei fattori che influenzano la durabilità [14].

Tutte queste nuove tecnologie sono riassunte in Figura 1.2 [14].



Fig. 1.2 - Concetti generali del progetto europeo EnDurCrete.

1.3.3 Dimostratori

I dimostratori saranno testati nei siti di lavoro di gallerie, porti e strutture offshore, al fine di dimostrare la maggiore durata (+40%, ovvero +30 anni) e la riduzione dei costi (-35%) dei nuovi sistemi di calcestruzzo in tali applicazioni critiche. Saranno condotti aspetti innovativi quali standardizzazione, valutazioni del ciclo di vita, salute e sicurezza e attività di formazione.

- Porto di Gijón "El Musel" in Spagna, esposto alle condizioni dell'acqua marina del Mar Cantabrico;
- 2. Tunnel minerario situato a Leon in Spagna;
- 3. Cantiere navale su una costa in Norvegia;
- Ponte di Krk in Croazia, caratterizzato da un ambiente marino molto aggressivo [14].

I dimostratori sono riportati in Figura 1.3.



Fig. 1.3 – Dimostratori.

1.4 Obiettivo della tesi

In questa sperimentazione i materiali analizzati sono stati ottenuti mediante l'aggiunta di fibre di carbonio riciclate e/o filler carboniosi (biochar prodotto dalla pirolisi delle biomasse) all'interno della matrice cementizia. La capacità di autodiagnosi si ottiene correlando la variazione dell'esposizione ambientale del composito con la variazione della sua resistenza elettrica.

Si riportano di seguito gli obiettivi della tesi:

 Poiché la sperimentazione è basata sulla valutazione della durabilità di barre d'acciaio immerse in malte, confezionate con aggiunte conduttive, esposte a cicli di bagnasciuga in una soluzione che simula l'acqua marina, il primo studio è stato determinare la porosità delle malte. Da essa, infatti, può essere stabilita l'attitudine del materiale nel veicolare sostanze aggressive, sia allo stato liquido sia in quello gassoso, per la matrice tramite assorbimento capillare. Nello specifico, la quantità di acqua assorbita per capillarità è stata definita in accordo con la normativa UNI EN 15801.

• La seconda parte dello studio, consiste nell'effettuare un'analisi dei cloruri permeati attraverso il copriferro delle malte, dopo che esse sono state esposte a cicli di bagnato-asciutto in una soluzione contenente il 3,5% di NaCl. I risultati ottenuti sono stati confrontati con l'andamento della corrosione delle barre immerse nelle varie matrici. Infatti, tale confronto è stato svolto poiché nelle strutture che alternano periodi di immersione/emersione (bagnato/asciutto) in soluzioni che contengono cloruri, il rischio di corrosione risulta molto elevato in quanto durante le fasi di immersione il cloruro può penetrare raggiungendo le armature e nella fase di emersione l'ossigeno può pervenire in prossimità delle barre alimentando il fenomeno di corrosione grazie anche alla bassa resistività elettrica del conglomerato ricco di ioni Cl⁻.

Bibliografia

[1] Norme Tecniche per le Costruzioni (NTC) 2018, Capitolo 2 p.39.

[2] "Usi di materiali autodiagnosticanti per la determinazione dello stato di danno di elementi strutturali". Tesi di Laurea Facoltà di Ingegneria, Università degli Studi di Pavia, A.A. 1999/2000.

[3] "Il Calcestruzzo Nanocomposito "Intelligente" per il monitoraggio delle costruzioni". Umbertini Filippo, Materazzi Annibale Luigi, D'Alessandro Antonella. Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale, Università degli studi di Perugia.

[4] Muto, N., Yanagida, H., Nakatsuji, T., Sugita, M., Ohtsuka, Y., & Arai, Y. (1992). Design of intelligent materials with self-diagnosing function for preventing fatal fracture. Smart Materials and Structures, 1(4), 324.

[5] Galao, O., Baeza, F. J., Zornoza, E., & Garcés, P. (2014). Strain and damage sensing properties on multifunctional cement composites with CNF admixture. Cement and concrete composites, 46, 90-98.

[6] Wen, S., & Chung, D. D. L. (2001). Cement-based controlled electrical resistivity materials. Journal of electronic materials, 30(11), 1448-1451.

[7] Li, H., Xiao, H. G., & Ou, J. P. (2006). Effect of compressive strain on electrical resistivity of carbon black-filled cement-based composites. Cement and Concrete Composites, 28(9), 824-828.

[8] Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S., & Shah, S. P. (2010). Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high-performance carbon nanotube/cement nanocomposites. Cement and Concrete Composites, 32(2), 110-115.

[9] Li, G. Y., Wang, P. M., & Zhao, X. (2007). Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. Cement and Concrete Composites, 29(5), 377-382.

[10] Chuah, S., Pan, Z., Sanjayan, J. G., Wang, C. M., & Duan, W. H. (2014). Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. Construction and Building Materials, 73, 113-124.

[11] Azhari, F., & Banthia, N. (2012). Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive sensing. Cement and Concrete Composites, 34 (7), 866-873.

[12] Cao, J., & Chung, D. D. L. (2004). Electric polarization and depolarization in cement-based materials, studied by apparent electrical resistance measurement. Cement and Concrete Research, 34(3), 481-485.

[13] "Misura dell'impedenza elettrica di malte self-sensing esposte a cicli di bagnasciuga in una soluzione simulante l'acqua marina", Tesi Mattia Gregori A.A 19/20.

[14] http://www.endurcrete.eu.

2. Materiali

2.1 Introduzione

Il calcestruzzo è un materiale tra i più utilizzati nel campo delle costruzioni. Come materiale da costruzione, offre diversi vantaggi, tra cui la flessibilità di progettazione poiché può essere gettato, l'economicità, la durabilità, la resistenza al fuoco, la possibilità di essere prodotto sul luogo di utilizzo e l'aspetto estetico. Tra gli svantaggi del calcestruzzo, dal punto di vista tecnologico, vi sono una bassa resistenza a trazione, una bassa durabilità e i fenomeni di ritiro.

Gli ingredienti principali per confezionare un calcestruzzo ordinario sono: acqua, legante idraulico (cemento) e aggregati con differente granulometria (sabbia e ghiaia). Il prodotto risultante dalla miscela degli stessi elementi, in assenza di aggregato grosso (ghiaia), prende il nome di malta.

Oltre agli ingredienti principali, (acqua, cemento, sabbia, aggregato grosso), nella produzione del calcestruzzo vengono impiegati altri ingredienti minori che includono additivi liquidi, aggiunte minerali in polvere, fibre metalliche e polimeriche, con l'obiettivo di migliorare le prestazioni rispetto a quelle del calcestruzzo ordinario o di produrre calcestruzzi speciali [1].

2.2 Cemento

Il cemento viene definito come il cuore del calcestruzzo. Nella sua essenza è una polvere generalmente grigia che, mescolata con acqua è in grado di produrre una massa (pasta) facilmente modellabile che nel giro di qualche ora si rapprende perdendo la sua iniziale plasticità (presa) e successivamente, nel giro di un giorno, assume la rigidità tipica di una pietra naturale ed è capace di resistere ad apprezzabili sollecitazioni (indurimento).

Il cemento fondamentale, sul quale si basano quasi tutti i leganti idraulici moderni, è il cemento Portland. Esso è ottenuto dalla macinazione del clinker con piccole quantità di gesso, all'interno di forni rotanti a circa 1450 °C (Figura 2.1).



Fig. 2.1 – Processo di produzione del cemento Portland [2].

Nella sua essenza, il cemento Portland è prodotto cuocendo un'opportuna miscela di terre naturali e/o artificiali, come calcare, argilla, cenere di pirite, e macinando successivamente il prodotto della cottura (clinker di cemento Portland). Il clinker è un materiale a forma di sferette (\emptyset = 3-25 mm) ed è la componente di maggior rilievo sul cemento Portland (\geq 95%).

Poiché il clinker da solo presenterebbe dei limiti pratici di impiego nella miscelazione con acqua (presa rapida e difficoltà nel trasporto e nella messa in opera), esso viene comacinato con un determinato quantitativo di minerali solfatici (gesso o anidrite) nella misura del 4-8% sul cemento. Il gesso e l'anidrite fungono da regolatori della presa. La miscela di clinker e gesso (o anidrite) è quella che viene denominata cemento Portland. Oltre all'ingrediente principale (clinker di cemento Portland), i vari tipi di cemento si distinguono per la presenza di altri costituenti tutti di natura minerale, che includono pozzolana vulcanica naturale, pozzolana artificiale, loppa d'altoforno, cenere volante, fumo di silice e calcare [1].

Nella presente tesi è stato utilizzato un nuovo cemento, sviluppato nell'ambito del progetto EnDurCrete da Heidelberg-Cement AG, con composizione percentuale e caratteristiche riservate, che non rientra nella normativa UNI-EN 197-1 (Tab. 2.1 - Tab. 2.2) con la seguente denominazione:

• CEM II/C (S-LL) (EDC-D) cemento Portland di miscela a cui si sostituisce una percentuale di clinker, che sviluppa un forte calore di idratazione e presenta una bassa resistenza agli attacchi chimici, con la loppa di altoforno (S) e calcare (LL). La loppa di altoforno ha la caratteristica di indurire anche in assenza di calce e sviluppa minore calore di idratazione rispetto al clinker, mentre il calcare produce cementi di granulometria fine, riducendo anch'esso il calore di idratazione [3].

anis mi Manya Mis	Re	Tempo			
Classe	Resiste	enza e	Resisten: normalizz	presa	
	2 gg	7 gg	28	gg	
32,5 N - ≥1	≥ 16	> 22 5	< 52 5		
32,5 R	≥ 10	-	≥ 32,5 ≤ 52,5 ≥ 42,5 ≤ 62,5	≤ 32,5	> 60
42,5 N	≥ 10	4		≤ 00	
42,5 R	≥ 20				
52,5 N	≥ 20		N 50 5		> 45
52,5 R	≥ 30		2 52,5		≤ 45

Tab. 2.1 - Requisiti meccanici dei cementi (Norma UNI EN 197-1).

		Composition (percentage by mass *)												
			Main constituents							Minor additional constituents				
Main types	Main Notation of the 2 types (types of commo	Notation of the 27 products (types of common cement)	iotation of the 27 products types of common cement)		Blast- furnace	Silica fume	Pozz	rclana I	Fly	ash	Bumt shale	Lim	store]
				slag	0.0	natural	natural calcined	siliceous	calca- recus	₊				
CEMI	Portland cement	CEMI	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Putter distance	CEM I/A-S	80-94	6-20		-	-	_	-		_		0-5	
	Cement	CEM IVB-S	65.79	21-35		_	_	-	_	_	-		0-5	
	Portland-silica fume cement	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Portland-oczzolana	CEM II/B-P	65-79	-		21-35		-	-	-	-	-	0-5	
	cement	CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5	
CEM II	Portland-fly ash	CEM II/B-V	05-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5	
	cement	CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5	
F		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	(-	21-35	-	-	-	0-5	
	Portland-burnt shale	CEM II/A-T	£0-94	- 1	-	-	-	-		6-20	9 - 9-	-	0-5	
	cement	CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5	
		CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5	
	Portland-limestone	CEM II/B-L	65-79	-	-		-	-			21-35	-	0-5	
	cement	CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5	
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	I.	-	-	-	21-35	0-5	
	Portland-composite	CEM II/A-M	80-94	<				6-20				>	0-5	
	cement c	CEM II/B-M	65-79	<21-35					>	0-5				
		CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM III Blas	Blastfumace	CEM II /B	20-34	66-30	-	-	-	-	-	-	1 i i i i i	-	0-5	
	cement	CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-		-	0-5	
	Pozzolanic	CEM IV/A	65-89	-	<		- 11-35		>	-	-	-	0-5	
CEM IV	cement °	CEM IV/B	45-64	-	<		- 36-55		>		-	-	0-5	
	Composite	CEM V/A	40-64	18-30	-	<	- 18-30 -	·····>	-	-	-	-	0-5	
CEMV	cement °	CEM V/B	20-38	31-50	-	<	- 31-50 -	>	-	-	-	-	0-5	

Tab. 2.2 - Tipi di cementi previsti dalla normativa UNI EN 197-1 e composizione percentuale di massa.

a b c

The values in the table refer to the sum of the main and minor additional constituents. The proportion of silica fume is limited to 10 %. In Portland-composite cements CEM II/A-M and CEM II/B-M, in pozzolanic cements CEM IV/A and CEM IV/B and in composite cements CEM V/A and CEM V/B the main constituents other than clinker shall be declared by designation of the cement (for example see clause 8).

2.3 Acqua

L'acqua è uno dei tre protagonisti indispensabili, insieme al cemento e all'aggregato lapideo, nel processo produttivo del calcestruzzo. Senza l'acqua non si può produrre il calcestruzzo perché il cemento non si idrata e quindi non indurisce [1]. Le funzioni dell'acqua all'interno dell'impasto sono essenzialmente tre:

- Inizialmente rende plastica la miscela fresca, permettendo di modellarla;
- Reagisce con il legante ottenendo la resistenza meccanica prefissata;
- Svolge una funzione fillerizzante (chiude le porosità).

Siccome il contenuto d'acqua all'interno del composto cementizio influisce notevolmente sulle sue proprietà allo stato indurito, deve essere determinato con un adeguato mix-design (progetto della miscela), il quale poggia su due principi fondamentali (che potremmo identificare con la regola di Lyse e la legge di Abrams), entrambi in relazione con la quantità di acqua impiegata per confezionare il calcestruzzo.

Ma se si esagera con l'acqua si confeziona un calcestruzzo mediocre in termini di resistenza meccanica e di durabilità.

In realtà ciò che penalizza la resistenza meccanica e la durabilità del calcestruzzo non è un'eccessiva quantità di acqua in assoluto, ma piuttosto un eccessivo rapporto tra la quantità di acqua (a) e quella del cemento (c), definito rapporto a/c.

Per migliorare la lavorabilità del calcestruzzo, per esigenze di getto, si può aumentare la quantità di acqua, a patto che si aumenti in misura proporzionale la quantità di cemento in modo da lasciare immutato il rapporto acqua/cemento (a/c) [1].

2.4 Aggregati

Gli aggregati o inerti vengono definiti come quei materiali granulari che inizialmente 'sciolti' o alla 'rinfusa' vengono legati da un legante di varia natura, venendo a costituire dopo l'indurimento del legante stesso, dei conglomerati artificiali. L'inerte gioca un ruolo di primaria importanza in quanto occupa mediamente i due terzi del volume del calcestruzzo. La sua funzione è quella di conferire proprietà meccaniche, ridurre la quantità di legante e contrastare il ritiro della pasta legante.

La caratteristica più evidente dell'inerte è la sua granularità, cioè il fatto che si presenta sotto forma di granuli sciolti [1]. Quando la dimensione dei singoli granuli non supera i 4-5 mm l'inerte prende il nome di **sabbia**; se, invece, è formato da granuli più grossi di 4-5 mm è chiamato **ghiaia** (di origine alluvionale e di forma tondeggiante), **pietrisco** (proveniente dalla frantumazione della roccia e di forma irregolare), o più genericamente **inerte grosso**.

Non tutti gli inerti, sono necessariamente idonei alla produzione del calcestruzzo. Esistono alcuni requisiti fondamentali (criteri di idoneità o accettazione) in assenza dei quali il calcestruzzo rischia di essere degradato anche se esposto in ambienti non aggressivi. Questi requisiti prevedono l'assenza, innanzitutto, di sostanze nocive alla durabilità del calcestruzzo. La lista delle sostanze nocive include il cloruro, il solfato, la silice alcali-reattiva, i limi argillosi e le sostanze organiche. Inoltre, deve essere assente il comportamento gelivo degli inerti, cioè la caratteristica di frantumarsi quando, dopo essere stati saturati con acqua, sono esposti a temperature che favoriscono la formazione del ghiaccio [1].

2.4.1 Sabbia

Nella presente tesi, l'inerte utilizzato per la sperimentazione è la sabbia calcarea Esincalce 0/8, la cui densità è di 2,65 g/cm³ (Figura 2.2).



Fig. 2.2 - Sabbia Esincalce (0-8 mm).

Per la composizione delle malte la sabbia è stata considerata in condizioni di superficie satura asciutta (s.s.a.), considerando quindi i suoi pori all'interno saturi di acqua e la sua superficie asciutta, che si verifica quando la sabbia assorbe una quantità d'acqua pari al 2% in peso.

Di seguito sono riportati i dati relativi all'analisi granulometrica della sabbia (Tab. 2.3) e la corrispondente curva granulometrica (Figura 2.3).

Apertura setaccio (mm)	Passante (%)				
32	100				
16	100				
8	100				
4	87				
2	59				
1	37				
0,5	23				
0,25	12				
0,125	4				
0,063	1				

 Tab. 2.3 - Analisi granulometrica sabbia Esincalce 0/8.



Fig. 2.3 - Curva granulometrica Sabbia Esincalce 0/8.

2.5 Additivi

Gli additivi sono prodotti chimici, di natura organica o inorganica, aggiunti, solitamente, in piccole quantità, agli altri ingredienti al fine di migliorarne una o più prestazioni [1].

A seconda della funzione coinvolta nel miglioramento gli additivi possono essere classificati in vari tipi, i più importanti dei quali sono:

- Acceleranti;
- Ritardanti;
- Aeranti;
- Inibitori di corrosione;
- Battericidi;
- Idrofobizzanti;
- Anti-ritiro;
- Superfluidificanti (e fluidificanti).

2.5.1 Additivi superfluidificanti

La famiglia dei fluidificanti (a base di ligninsolfonato, un residuo dell'estrazione della cellulosa del legno) fu tecnicamente sovrastata da superfluidificanti per sintesi chimica, le cui prestazioni sono circa quattro volte più efficaci rispetto a quelle dei fluidificanti. Tutti i superfluidificanti sono basati su polimeri idrosolubili. Il ruolo svolto da tali additivi è quello di migliorare la lavorabilità del calcestruzzo a pari valore del rapporto a/c. Inoltre, poiché determinano una diminuzione della tensione superficiale dell'acqua d'impasto, consentono di ridurre il fabbisogno d'acqua per la data consistenza desiderata.

Pertanto, senza modificare il dosaggio di cemento ne risulta un aumento della resistenza meccanica a compressione (R_c) e una migliore durabilità.

I primi superfluidificanti ad essere immessi sul mercato erano basati su poli-naftalensolfonati (PNS) o su poli-melammin-solfonati (PMS). Più recentemente sono stati introdotti i poli-carbossilati (PC), caratterizzati dall'assenza dei gruppi solfonici.

La quantità di additivo impiegata, rispetto alla massa del cemento, si aggira sull'1-1,5%.

La proprietà principale dei fluidificanti è quella di deflocculare la pasta cementizia. L'effetto deflocculante dell'additivo sui granuli di cemento dispersi in un mezzo acquoso è illustrato in Figura 2.4.



Fig. 2.4 - Osservazione al microscopio ottico di una pasta di cemento flocculata (A) e dispersa (B) per la presenza di additivo superfluidificante [2].

Questo fenomeno, noto come flocculazione, deriva dall'attrazione di natura elettrostatica tra i vari granuli di cemento a seguito delle cariche superficiali di segno opposto che si sono formate sulle superfici dei granuli per effetto della macinazione durante il processo produttivo del cemento [1].

In presenza dei superfluidificanti, i diversi granuli sono deflocculati, cioè dispersi a seguito di uno dei due possibili meccanismi:

- Repulsione elettrostatica (Figura 2.5);
- Impedimento sterico (Figura 2.6).



Fig. 2.5 - Deflocculazione per repulsione elettrostatica [1].



Fig. 2.6 - Deflocculazione per impedimento sterico [1].

Nella presente sperimentazione è stato utilizzato un superfluidificante a base acrilica Dynamon SP1 Mapei, caratterizzato dalla presenza di ramificazione laterali che contribuiscono a fluidificare maggiormente il sistema tramite impedimento sterico.

2.6 Fibre

L'impiego di fibre in un sistema cementizio (calcestruzzo, malta o anche pasta) rappresenta la migliore prevenzione alla fessurazione, o meglio alla propagazione delle fessure, indotta dall'insorgere delle tensioni di trazione.

Il calcestruzzo fibro-rinforzato (FRC – *Fiber Reinforced Concrete*) rappresenta sicuramente una delle innovazioni più ragguardevoli nello sviluppo di questo materiale.

Le fibre sono caratterizzate, oltre che dal tipo di materiale, da parametri geometrici quali la lunghezza, il diametro equivalente, il rapporto d'aspetto (rapporto tra la lunghezza in proiezione della fibra e il diametro equivalente) e la forma (rettilinee, ondulate, uncinate, ecc.).

Attraverso le fibre è possibile modificare alcune proprietà del calcestruzzo (comportamento post-fessurativo, resistenza all'urto, tenacità, ecc.) ottenendo un materiale composito, cioè costituito da una matrice cementizia nella quale vengono distribuiti in maniera omogenea elementi fibrosi discontinui di rinforzo, con prestazioni maggiori dei calcestruzzi ordinari.

Un'altra funzione che possono avere le fibre all'interno della matrice cementizia è quella di rendere malte e calcestruzzi elettricamente conduttivi, così da permettere il monitoraggio del loro stato di salute [4].

In questa sperimentazione, sono state utilizzate fibre di carbonio proprio con lo scopo di rendere la matrice elettricamente conduttiva ed ottenere un materiale "self-sensing".

2.6.1 Fibre di carbonio

Le fibre di carbonio (FC) a struttura reticolare di grafite sono composte al 99,9% da carbonio grafitico chimicamente puro, avente una struttura cristallina esagonale, in cui i cristalli sono disposti in piani allineati parallelamente all'asse della fibra (Figura 2.7).



Fig. 2.7 – *Struttura grafitica delle fibre di carbonio: (a) reticolo esagonale degli atomi di carbonio nei diversi strati; (b) unità strutturale della fibra (insieme di piani paralleli all'asse della fibra).*

Le fibre di carbonio per i materiali compositi sono prodotte principalmente da due fonti: il poliacrilonitrile (PAN) e la pece/catrame (PITCH), che vengono detti precursori [5].

Generalmente le fibre di carbonio sono prodotte da fibre di precursore PAN attraverso tre fasi distinte:

- Stabilizzazione (le fibre PAN vengono stirate per allineare i reticoli parallelamente all'asse della fibra, poi vengono ossidate in aria a 200-220 °C e mantenute in tensione);
- Carbonizzazione (riscaldamento fino a 1000-1500 °C in atmosfera inerte per trasformare le fibre da PAN a carbonio con l'eliminazione di O, H e N);
- Grafitizzazione (necessaria per aumentare il modulo elastico a spese della resistenza a trazione grazie ad un aumento della cristallinità, viene condotta riscaldando il materiale sopra i 1800 °C incrementando l'orientamento preferenziale dei cristalliti grafitici).

Le fibre di carbonio sono disponibili in forma corta o continua. Le fibre corte si suddividono a loro volta in macinate (con dimensioni, in media, di 0,3 mm), corte (circa 6 mm di lunghezza), lunghe (10-15 mm di lunghezza).

Le fibre utilizzate in questa tesi, sono fibre di carbonio riciclate (RCF), provenienti da una miscela di fibre di carbonio e grafite ex-PAN di tutte le origini, tagliate corte ($6 \pm 0,5$ mm) e rivestite con glicerolo (Figura 2.8).

Le caratteristiche delle RCF sono riportate in Tabella 2.4.



Fig. 2.8 - Fibre di carbonio riciclate (sinistra) e analisi SEM (destra).

Resistenza a trazione media (MPa)	Resistenza a Modulo Elastico trazione media medio E (MPa) (MPa)		Allungamento a rottura %	Resistenza spec. (Ohm∙cm)
3500	230 000	1,7 < d < 2	1,5	0,0015

 Tab. 2.4 - Caratteristiche delle fibre RCF.

2.7 Filler carbonioso

2.7.1 Biochar

Il biochar è un carbone vegetale che si ottiene da legname o da biomassa tramite il processo conosciuto con il nome di pirolisi, nel quale avviene la decomposizione termochimica di materiali di natura organica in assenza di ossigeno. Dalla pirolisi si ottiene un prodotto liquido (catrame o olio di pirolisi), un prodotto gassoso composto sostanzialmente da CO_2 e H₂ (syngas) e un prodotto carbonioso solido (char).

Il biochar presenta un contenuto di carbonio fino al 90% e la sua struttura compatta lo rende non biodegradabile dai microrganismi del suolo, pertanto è in grado di immagazzinare carbonio invece di farlo tornare nell'atmosfera sotto forma di CO_2 .

Viene definito processo di pirolisi lenta, la conversione termica della biomassa per lento riscaldamento con temperatura di circa 400-600 °C ed in carenza/assenza di ossigeno (Figura 2.9).



Fig. 2.9 – Processo di pirolisi lenta che porta alla formazione di biochar [4].

Per poter utilizzare il biochar come filler, questo è stato macinato attraverso un mulino a biglie (100 g alla volta per 20 minuti) e successivamente setacciato a 74 μ m.

La macinazione del biochar è stata necessaria per ottenere una polvere fine in grado di distribuirsi in maniera uniforme all'interno della matrice cementizia. Il filler carbonioso utilizzato in questa tesi è il biochar.

Bibliografia

[1] Mario Collepardi, Silvia Collepardi e Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo. EncoSrl.2014.

[2] F. Tittarelli. Corso di Scienza e tecnologia dei materiali A.A 2019/2020.

[3] Zavanella, Lieti, Veggetti. Corso di progettazione, costruzione e impianti. Zanichelli editore S.p.A., Bologna. 2012.

[4] https://www.teasistemisrl.it/impianti-ecologici/cogenerazione-syngas/.

[5] William F. Smith, Javad Hashemi. Scienza e tecnologia dei materiali. Terza edizione McGraw-Hill.

3. Malte con aggiunte conduttive: mix design e caratterizzazione meccanica

3.1 Introduzione

All'inizio le prove di corrosione sono state eseguite in ambiente non aggressivo, sia durante il periodo di stagionatura, cioè nei primi 28 giorni, sia durante i successivi 28 giorni. Successivamente sono state eseguite con cicli settimanali di asciutto-bagnato in una soluzione simulante l'acqua marina (contenente 3,5% NaCl) per valutare lo stato di corrosione delle armature promosso dai cloruri.

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

- Uno di riferimento (REF);
- Uno con l'aggiunta di fibre di carbonio riciclate (RCF);
- Uno con l'aggiunta di biochar (BCH);
- Uno con l'aggiunta di fibre di carbonio riciclate e biochar (RCF + BCH).

3.2 Impasti definitivi

3.2.1 Mix-design delle malte

Mix-design è letteralmente il "progetto della miscela", più esattamente è il "calcolo della composizione del calcestruzzo a partire dalle prestazioni richieste (lavorabilità, resistenza meccanica, durabilità, ecc.) e delle caratteristiche delle materie prime disponibili (cemento, inerti, additivi)" [1].

Le malte utilizzate nella sperimentazione, sono state realizzate con un cemento CEM II/C-M (S-LL) (EDC-D), una sabbia Esincalce 0/8 in condizioni s.s.a. e un superfluidificante a base acrilica (Dynamon SP1, Mapei).

Il biochar, nel getto BCH e RCF + BCH, è stato aggiunto allo 0,5% in volume sul totale del getto, mentre le fibre, nel getto RCF e RCF + BCH, sono state aggiunte allo 0,05% in volume sul totale del getto.

Le malte sono state preparate con un rapporto a/c = 0,5 e un rapporto inerte/cemento (i/c) pari a 3, con classe di lavorabilità plastica.

Nella seguente tabella (Tab.3.1) vengono riportate le composizioni delle malte per le prove di corrosione.

Miscela	Cemento [kg/m³]	Acqua [kg/m³]	Sabbia Esincalce 0/8 [kg/m ³]	Dynamon SP1 [kg/m ³]	Biochar [kg/m³]	Fibre [kg/m³]
REF	510	255	1530	2,79	-	-
RCF	510	255	1529	2,79	-	0,922
ВСН	208	254	1523	2,78	10,17	-
RCF+BCH	208	254	1522	2,78	10,16	0,917

 Tab. 3.1 - Mix-design delle malte per le prove di corrosione [2].

3.2.2 Preparazione dei casseri

Per ogni tipologia di malta è stato realizzato un campione cilindrico rinforzato (lollipop) di diametro pari a 11,5 cm e altezza di 12,5 cm (Figura 3.1).



Fig. 3.1 - Dimensione dei provini cilindrici.

I campioni sono stati realizzati impiegando un tubo e due coperchi in PVC come cassaforma per il getto. Per realizzare la base del cassero, invece, sono stati uniti il coperchio e il tubo in PVC mediante il silicone per ottenere una cassaforma stagna, impedendo in questo modo la fuoriuscita della malta cementizia verso l'esterno durante e dopo il getto (Figura 3.2).



Fig. 3.2 - Tubo in PVC sigillato [2].

Sul coperchio superiore sono stati fatti dei fori per l'alloggiamento, durante il getto, delle quattro barre di armatura corrugate ($\emptyset = 8$ mm), per la barra in acciaio inossidabile AISI 316 (($\emptyset = 6$ mm), che funge da controelettrodo per la misurazione della resistenza alla polarizzazione (R_p) e per due ulteriori elettrodi di riferimento in titanio.



Fig. 3.3 - Elettrodo di riferimento al calomelano [2].

Sono stati creati due alloggiamenti per l'elettrodo SCE di riferimento (Figura 3.3) durante le prove di corrosione. In totale sono stati praticati nove fori, tutte le barre e gli elettrodi di riferimento sono stati fissati al coperchio superiore mediante degli anelli di elastomero, così da impedirne la mobilità. (Fig. 3.4). Per creare l'alloggiamento dell'elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE) sono state realizzate due provette.



Fig. 3.4 - Assemblaggio delle barre di armatura, degli elettrodi di riferimento e dei controelettrodi al coperchio superiore del campione [2].

Le barre di armatura, prima di essere inserite nei fori di alloggiamento, sono state isolate mediante una resina epossidica bicomponente in modo da delimitare su di esse un'area di misurazione di 16 cm² (Figura 3.5).



Fig. 3.5 - Barre di armatura resinate [2].
Sono stati aggiunti ulteriori fori per l'inserimento di ulteriori elettrodi di riferimento in titanio (Figura 3.6), con lo scopo di verificare se la differenza di misurazione con i due elettrodi di riferimento dipenda anche dalla caduta ohmica nella matrice cementizia.



Fig. 3.6 - Elettrodi di riferimento in titanio [2].

3.2.3 Miscelazione degli ingredienti

La miscelazione prevede il mescolamento dei vari ingredienti fino ad ottenere un composto omogeneo. Le attrezzature utilizzate sono riportate in Figura 3.7.



Fig. 3.7 - Attrezzatura utilizzata per la miscelazione [2].

La tecnica di impasto utilizzata è quella descritta nella normativa UNI EN 196-1. Inizialmente si mescolano la sabbia Esincalce con le fibre di carbonio e/o il biochar, se previsti, distribuendoli in modo uniforme. Si aggiungono poi il cemento, l'acqua e l'additivo mescolando il tutto utilizzando un trapano miscelatore per ogni aggiunta di materiale.

Gli impasti dopo l'aggiunta dell'additivo superfluidificante si presentano molto lavorabili (Figura 3.8).



Fig. 3.8 - Lavorabilità della malta di riferimento dopo l'aggiunta del superfluidificante [2].

3.2.4 Esecuzione del getto

Il composto ottenuto è stato versato negli appositi casseri e vibrato manualmente in modo da costipare la malta e ridurre la presenza di bolle d'aria al suo interno. Oltre al campione cilindrico utilizzato per le prove di corrosione, per ogni getto sono stati realizzati tre provini di dimensioni 4x4x16 cm per le prove di resistenza meccanica e altri tre provini, delle stesse dimensioni, dotati di piolini per le prove di impedenza elettrica (Figura 3.9).



Fig. 3.9 - Casseforme utilizzate per il getto delle malte [2].

In Tabella 3.2 sono riportati il numero e le dimensioni dei provini realizzati per ogni getto.

	Miscela				D: .	Numero
l ipo di cemento	REF	RCF	ВСН	RCF+BCH	Dimensione	totale di campioni
CEM II/C (S-LL)	6	6	6	6	(0,04x0,04x0,16) m	24
(EDC-D)	1	1	1	1	Diametro 0,115 m Altezza 0,125 m	4

 Tab. 3.2 - Campioni di malta per prove di corrosione (quantità e dimensioni) [2].

I casseri prima di accogliere l'impasto sono stati opportunatamente trattati con un disarmante in modo tale da semplificare la scasseratura. L'impasto è stato poi versato negli appositi casseri e la superficie è stata rasata per rimuovere il materiale in eccesso ed ottenere provini uniformi (Figura 3.10).



Fig. 3.10 - Rasatura della malta [2].

Dopo la rasatura, si inserisce il coperchio superiore al provino cilindrico (Figura 3.11).



Fig. 3.11 - Inserimento del coperchio superiore del campione cilindrico per le prove di corrosione [2].

Infine, i provini sono stati rivestiti con la pellicola trasparente in modo tale da permettere all'acqua contenuta nell'impasto di non evaporare e sono stati stagionati a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con UR = 100% per 7 giorni e poi lasciati in condizioni ambientali. La scasseratura dei provini è avvenuta 7 giorni dopo il getto (Figura 3.12).



Fig. 3.12 - Provini dopo la scasseratura [2].

3.3 Caratterizzazione meccanica delle malte

3.3.1 Introduzione

La resistenza meccanica (R) è il massimo sforzo σ che un materiale, in forma di una porzione geometricamente determinata (provino), è in grado di sopportare prima della rottura. A seconda che lo sforzo applicato sia a compressione (σ_c), a flessione (σ_f) o a trazione (σ_t), si parlerà di resistenza meccanica a compressione (R_c), a flessione (R_f) o a trazione (R_t) [1].

In questa sperimentazione sono state effettuate prove di flessione e compressione, in accordo con normativa UNI EN 1015-11, su provini prismatici di dimensioni 4x4x16 cm realizzate per tutte le miscele.

Le prove sono state eseguite a 1, 7 e 28 giorni dal getto.

3.3.2 Resistenza meccanica a flessione

Dalla prova si ottiene la tensione massima a flessione (F) del provino e si può ricavare la resistenza a flessione (R_f) mediante la seguente relazione:

$$R_f = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

dove:

- R_f è la resistenza a flessione [MPa];
- F è il carico massimo applicato [N];
- 1 è la distanza tra i due appoggi in metallo (100 mm);
- h è l'altezza del provino (40 mm);
- b è la larghezza del provino (40 mm).

In Figura 3.13 è riportata una schematizzazione del provino sottoposto ad una sollecitazione a flessione.



Fig. 3.13 - Provino sottoposto ad uno sforzo a flessione [3].

In Figura 3.14 sono riportati i valori dei risultati ottenuti attraverso la prova a flessione per ogni tipologia di malta.



Fig. 3.14 - Resistenza meccanica a flessione.

Dal grafico si può notare che la resistenza meccanica a flessione aumenta all'aumentare del tempo di stagionatura per ogni tipologia di miscela. Tutti i campioni contenenti aggiunte conduttive (RCF, BCH, RCF + BCH) presentano una resistenza a flessione maggiore rispetto la miscela di riferimento (REF). Tra le tre, quella che ha il valore più alto di resistenza a flessione è la miscela con l'aggiunta del biochar (BCH).

3.3.3 Resistenza meccanica a compressione

Conoscendo la forza di rottura applicata durante la prova e l'area su cui è applicato il carico, si può determinare la resistenza meccanica a compressione (R_c) grazie alla seguente formula:

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

dove:

- R_c è la resistenza meccanica a compressione [MPa];
- F_n è la forza massima applicata al provino [N];
- A è l'area della sezione trasversale di carico del provino, pari a 1600 mm².

In Figura 3.15 viene riportata una schematizzazione del provino sottoposto ad una prova di compressione.



Fig. 3.15 – Provino sottoposto ad uno sforzo a compressione [3].

In Figura 3.16 sono riportati i risultati ottenuti dalla prova a compressione per ogni provino.



Fig. 3.16 - Resistenza meccanica a compressione.

Anche da questa prova si nota che la resistenza meccanica a compressione aumenta all'aumentare del tempo di stagionatura per ogni miscela testata.

Contrariamente a quanto avviene per la resistenza meccanica a flessione, però, in questo caso è il provino di riferimento REF a registrare una resistenza a compressione maggiore, mentre tutti e tre i provini con aggiunte conduttive hanno dei valori inferiori ad esso.

Il minimo valore di resistenza a compressione è stato registrato nel provino realizzato con la combinazione di fibre e filler nella malta RCF + BCH, che comunque mostra una R_c superiore a 65 MPa.

Bibliografia

[1] Mario Collepardi, Silvia Collepardi e Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo. EncoSrl.2014.

[2] "Misura dell'impedenza elettrica di malte self-sensing esposte a cicli di bagnasciuga in una soluzione simulante l'acqua marina", Tesi Mattia Gregori A.A 19/20.

[3] F. Tittarelli. Corso di Scienza e tecnologia dei materiali A.A 2019/2020.

4. Analisi porosimetriche

4.1 Introduzione

Una delle caratteristiche fisiche che maggiormente influenzano le proprietà generali di un materiale da costruzione è la sua porosità. Da essa può essere individuata la presenza di proprietà traspiranti ovvero la tendenza del materiale alla permeabilità del vapore acqueo e l'attitudine del materiale nel veicolare elementi o composti nocivi per la matrice tramite assorbimento capillare. Lo studio della porosità di un materiale si effettua mediante porosimetria ad intrusione di mercurio.

Tale tecnica consente di analizzare la porosità specifica di un materiale, quantificandola in base al diametro dei pori, al volume totale dei pori, alla loro area superficiale, alla densità in mucchio ρ_m (rapporto tra la massa ed il volume di un campione considerando porosità tra granulo e granulo per materiali incoerenti, porosità aperte e porosità chiuse) e alla densità assoluta.

4.2 Porosità

Ogni materiale, anche quello che appare più compatto, è dotato di porosità, cioè una frazione del suo volume è occupato da piccole cavità presenti nel suo interno. Le cavità sono dovute o a gas intrappolato, o a fessure causate da fenomeni di ritiro, o a spazi intergranulari. Il loro volume rapportato al volume totale (volume apparente) costituisce la porosità del materiale e può essere descritta dalla seguente relazione:

$$\phi = \frac{V_P}{V_{Tot}}$$

Tali pori possono essere:

- Chiusi, quando sono delimitati da una superficie chiusa;
- Aperti, quando sono comunicanti con l'esterno [1].

La presenza di pori all'interno della malta cementizia influisce sull'ambito di utilizzo all'interno del settore delle costruzioni.

Un'elevata porosità è considerata favorevole per un ambito in cui sono richieste alte caratteristiche traspiranti ma penalizzante per la resistenza meccanica e per la durabilità. Al contrario una bassa porosità determina una matrice più duratura nel tempo e con caratteristiche meccaniche più elevate.

4.3 Porosità nelle malte cementizie

I materiali cementizi sono classificati come materiali porosi. In essi sono presenti micro-porosità, meso-porosità e macro-porosità.

Nel caso di malte cementizie, la porosità può essere distinta in diverse tipologie:

- Porosità del gel, con dimensioni di 1-10 nm, non visibile con il microscopio elettronico, ma determinabile indirettamente attraverso misure di adsorbimento di sostanze gassose come azoto, elio, o vapore acqueo. I pori appartenenti a tale categoria sono presenti all'interno dei prodotti idrati solidi, ed in particolare del C-S-H;
- Porosità capillare, con dimensione compresa tra 0,1 μm e 10 μm. Individua la porosità presente tra le particelle che compongono la pasta di cemento come pori di forma irregolare e visibili al microscopio elettronico. Questa tipologia è fortemente correlata con la composizione (rapporto acqua-cemento) e la stagionatura del calcestruzzo (grado di idratazione);
- Macro-porosità, dovuta alla insufficiente compattazione del conglomerato e quindi alla incompleta espulsione di aria intrappolata dalla miscela durante il getto. Si tratta di macro-vuoti visibili ad occhio nudo con dimensioni cha variano da circa 1 mm a qualche decina di mm;
- Porosità dell'inerte, di tipologia e dimensioni variabili a seconda dell'aggregato lapideo utilizzato.

In particolare, la porosità del gel è allocata dentro le particelle solide che formano la pasta di cemento, mentre la porosità capillare è presente tra queste particelle solide (Figura 4.1) [2].



Fig. 4.1 - Schematizzazione dei pori del gel dentro una particella di cemento idrato e dei pori capillari tra le particelle di cemento idrato [2].

4.4 Analisi porosimetriche

La tecnica della porosimetria a intrusione di mercurio prevede l'infiltrazione del mercurio liquido che non bagna il materiale soggetto a rilevazione attraverso l'uso del porosimetro (Figura 4.2).



Fig. 4.2 - Porosimetro al mercurio.

Visto che il mercurio non bagna la maggior parte delle sostanze e non penetra spontaneamente nei pori per capillarità, deve essere forzato ad entrare nei pori applicando una pressione esterna. La pressione richiesta è inversamente proporzionale alla dimensione dei pori, quindi per penetrare in pori grandi è richiesta solo una leggera pressione, mentre pressioni maggiori sono necessarie per forzare il mercurio in pori piccoli. In tal modo, la dimensione dei pori presenti nel materiale può essere determinata in base alla pressione esterna necessaria per forzare il liquido in un poro, contro la forza opposta della tensione superficiale del liquido stesso.

4.4.1 Preparazione dei campioni

Durante la rottura dei provini cilindrici, per il prelievo delle barre di armatura, sono stati selezionati dei campioni di malta della dimensione di circa 1 cm³ sui quali svolgere le prove porosimetriche dopo 28 giorni di stagionatura.

4.5 Elaborazione dei dati

La dimensione dei pori può essere determinata a partire dal valore di pressione del liquido, attraverso la cosiddetta equazione di Washburn, che rappresenta il bilancio delle forze per materiali aventi pori cilindrici [3]:

$$P_L - P_G = \frac{4\sigma\cos\theta}{D_P}$$

dove:

- P_L è la pressione del liquido [MPa];
- P_G è la pressione del gas presente all'interno dei pori, è approssimabile a 0 atm in quanto in genere prima di procedere all'introduzione del liquido, il campione da analizzare viene posto sottovuoto;
- σ è la tensione superficiale del liquido, pari a 480 Nm/m (per il mercurio sottovuoto);
- θ è l'angolo di contatto di intrusione del liquido, approssimato a 140° per il mercurio;
- $D_P \dot{e}$ il diametro dei pori, espresso in μm .

Effettuando delle sostituzioni e delle approssimazioni, l'equazione di calcolo del diametro dei pori D_P è data dalla seguente formula:

$$D_P = \frac{1470 \left[kPa \cdot \mu m\right]}{P_L}$$

Per ogni incremento di pressione del liquido intrusivo si rileva il Volume incrementale dei pori, in mm³/g e la dimensione dei pori D_P in base al loro diametro, in μ m. Viene redato un grafico che rappresenta la distribuzione porosimetrica caratteristica del materiale, così da stimare la quantità di pori di determinate dimensioni presenti nel composto, in base alla presenza di punti di flesso nella curva ottenuta nel grafico.

4.6 Risultati della prova

Di seguito, sono riportati i valori dei risultati dell'analisi porosimetrica per ogni tipologia di malta:



Fig. 4.3 - Volume dei pori in percentuale dopo 28 giorni di stagionatura.



Fig. 4.4 - Variazione del volume in funzione del diametro dei pori dopo 28 giorni di stagionatura.



Fig. 4.5 – Andamento volume cumulativo in funzione della dimensione dei pori dopo 28 giorni di stagionatura.

4.6.1 Discussione dei risultati

Come si può notare dai grafici dell'analisi porosimetrica, confrontando le malte, si può affermare che:

- La miscela realizzata con l'aggiunta di filler carboniosi (BCH), è caratterizzata da una porosità totale paragonabile alla malta di riferimento (REF). Il campione BCH presenta una percentuale di pori pari al 13,1%, mentre la percentuale di pori del campione di riferimento è pari al 13,6%;
- Le miscele realizzate rispettivamente con l'aggiunta di fibre di carbonio (RCF) e dalla combinazione di fibre e biochar (RCF + BCH), conferiscono alla malta una maggiore percentuale di pori rispetto alla malta di riferimento (REF). La percentuale di pori della miscela RCF è pari al 15,2%, mentre della miscela RCF + BCH è del 15,3%. Di conseguenza avendo dei valori molto simili la loro percentuale dei pori è superiore del 12% rispetto al riferimento;

la distribuzione dei pori per tutte le miscele è paragonabile, solo la miscela RCF
 + BCH è caratterizzata da una maggiore presenza di pori intorno a 0,4 μm e 2 μm.

In generale, dall'analisi porosimetrica si evince che l'aggiunta di fibre di carbonio e la combinazione di fibre e filler carboniosi aumenta la presenza di pori rispetto al riferimento e sposta leggermente il valore del diametro medio dei pori da 0,6 μ m a 0,7 μ m nel caso della malta RCF e 0,8 μ m nel caso della malta RCF + BCH, mentre la sola aggiunta di biochar porta ad avere valori paragonabili alla miscela di riferimento sia per quel che riguarda la porosità totale e la distribuzione dei pori.

Bibliografia

[1] F. Tittarelli. Corso di Scienza e tecnologia dei materiali A.A 2019/2020.

[2] Mario Collepardi, Silvia Collepardi e Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo. EncoSrl. 2014.

[3] A.B. Abell, K.L. Willis and D.A. Lange, "Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials", Journal of Colloid and Interface Science, 211, pp. 39-44 (1999).

5. Assorbimento d'acqua per capillarità

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 [1].

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 μ m. La risalita capillare interessa pori con dimensioni fino a 100 μ 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'integralità 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 (α) [1].

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 parallelepipeda, precedentemente essiccati fino al raggiungimento della massa costante, su strati di carta di spessore un centimetro.

I provini, trascorsi 28 giorni in cella di stagionatura alla temperatura di 20 ± 2 °C e umidità relativa di 50 \pm 5%, sono stati sottoposti a taglio centrale mediante sega circolare, così da ottenere campioni delle dimensioni di 40x40x80 mm.

I campioni, prima di essere sottoposti alla prova, sono stati essiccati in forno a ventilazione forzata alla temperatura di 60 ± 2 °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, "m₀".

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 μ 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 5.1).



Fig. 5.1 -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, 24 ore e 1 volta al giorno fino al tempo massimo di 8 giorni (Tabella 5.1 parte 1, parte 2).

Peso provini (g) in funzione del tempo							
	0	10 min	20 min	30 min	60 min	2 h	4 h
REF 1	273,2	273,89	274,17	274,4	274,96	275,73	276,75
REF 2	259,02	259,7	259,98	260,2	260,72	261,43	262,16
RCF 1	264,46	265,03	265,32	265,52	266	266,68	267,52
RCF 2	273,49	274,07	274,32	274,52	274,97	275,61	276,57
BCH 1	265,78	266,4	266,69	266,89	267,28	267,95	268,91
BCH 2	269,93	270,5	270,74	270,94	271,39	272,03	272,88
RCF+BCH 1	277,78	278,55	278,86	279,1	279,65	280,44	281,51
RCF+BCH 2	263,65	264,29	264,65	264,9	265,45	266,28	267,18

 Tab. 5.1 - Peso provini (g) in funzione del tempo (parte 1).

 Tab. 5.1 - Peso provini (g) in funzione del tempo (parte 2).

Peso provini (g) in funzione del tempo								
	6 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	168 h	192 h
REF 1	277,48	281,74	284,28	286,45	288,08	289,54	292	292,99
REF 2	262,69	266,46	268,51	270,22	271,87	273,46	276,11	277,11
RCF 1	268,07	272,17	275	277,09	278,68	280,14	282,46	283,38
RCF 2	277,12	280,94	283,52	285,69	287,22	288,78	291,25	292,2
BCH 1	269,53	273,55	276,44	278,53	280,07	281,41	283,41	284,26
BCH 2	273,51	277,49	280,15	282,22	283,71	284,94	287,07	287,86
RCF+BCH 1	282,28	285,54	288,39	290,77	292,43	293,98	296,57	297,63
RCF+BCH 2	267,85	272,04	274,43	276,29	277,94	279,38	281,73	282,72

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:

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

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 Espressione 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 mg/cm², attraverso la formula riportata in seguito:

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

dove:

- m₀ è la massa del provino essiccato al tempo t₀, 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 cm² (16 cm²).

I valori di Q_i sono stati calcolati per ogni singolo provino (8 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 Tabella 5.2.

Calcolo Q _i (media) (mg/cm ²) in funzione del tempo (Vs)						
Tempo (√s)	REF	RCF	ВСН	RCF+BCH		
0	0	0	0	0		
24,49	43	36	37	44		
34,64	60	53	54	65		
42,43	74	65	66	80		
60	108	94	93	115		
84,85	154	136	133	165		
120	209	192	190	227		
146,97	248	226	229	272		
293,94	499	474	479	505		
415,69	643	643	653	668		
509,12	764	776	783	801		
587,88	867	873	877	904		
657,27	962	968	958	998		
777,69	1122	1118	1087	1152		
831,38	1184	1176	1138	1216		

Tab. 5.2 - Valori di Q_i (media) in funzione del tempo (\sqrt{s}).

I valori ottenuti, sono stati riportati in un grafico in funzione della radice quadrata del tempo espresso in secondi (Figura 5.2).

Dall'andamento lineare, relativo ai primi punti del grafico (Figura 5.2), è possibile calcolare il coefficiente di assorbimento capillare CA, espresso in $(mg/cm^2 \cdot \sqrt{s})$. 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:

- Q₀ è la quantità di acqua assorbita dal provino, per unità di superficie, al tempo t₀;
- Q₃₀ è la quantità di acqua assorbita dal provino, per unità di superficie, al tempo t₃₀ (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 5.3).

Tab. 5.3 - Valori di CA $[mg/(cm^2 \cdot \sqrt{s})]$.

Calcolo CA (media) [mg/(cm ² ·Vs)]						
REF RCF BCH RCF+BCH						
CA [mg/(cm ² ·√s)]	1,75	1,54	1,56	1,89		

I dati presenti nella Tabella 5.3, sono stati riportati su di un istogramma come mostrato in Figura 5.3.

5.3.2 Risultati prova di assorbimento per capillarità – UNI EN 15801

Di seguito vengono riportati i grafici dell'assorbimento per capillarità delle malte oggetto della prova:



Fig. 5.2 - Quantità di acqua assorbita per capillarità.



Fig. 5.3 - Coefficiente di assorbimento capillare.

5.3.3 Discussione dei risultati

Osservando i grafici dell'assorbimento per capillarità, si può affermare che:

- La miscela realizzata con la combinazione di fibre di carbonio e biochar (RCF + BCH), è caratterizzata dal più alto assorbimento capillare;
- La miscela realizzata con solo aggiunte di biochar (BCH), è caratterizzata dal più basso assorbimento capillare;
- La miscela realizzata con la sola aggiunta di fibre di carbonio (RCF), presenta un comportamento simile al campione contenente biochar. Entrambi hanno un assorbimento capillare inferiore al riferimento (REF).

Il provino di riferimento presenta un valore del coefficiente di assorbimento capillare pari a 1,75 mg/(cm²· \sqrt{s}).

Il valore del coefficiente di assorbimento capillare, per la malta realizzata con solo aggiunte di fibre di carbonio, è pari a 1,54 mg/(cm²· \sqrt{s}). Questo sta ad indicare che il

valore di CA del provino RCF risulta inferiore del 12% rispetto al provino di riferimento.

Il coefficiente di assorbimento per capillarità del provino BCH (1,56 mg/ (cm²· \sqrt{s})), è inferiore dell'11% rispetto al provino di riferimento.

Mentre il coefficiente di assorbimento per capillarità del provino RCF + BCH (1,89 mg/ (cm²· \sqrt{s})), risulta essere superiore dell'8% rispetto al provino di riferimento.

Da tale confronto si evince che la miscela realizzata con la sola aggiunta di biochar (BCH) ha le caratteristiche migliori. Avendo un comportamento simile alla malta contenente le sole fibre di carbonio (RCF), anche quest'ultima presenta buone caratteristiche.

L'aggiunta di solo filler carbonioso (biochar) fa diminuire l'assorbimento capillare. L'aggiunta combinata di fibre di carbonio e biochar, al contrario, fa aumentare l'assorbimento capillare. Le miscele, quindi, che presentano la combinazione di filler carbonioso e fibre hanno caratteristiche migliori in quanto assorbimento capillare.

Paragonando i risultati ottenuti dalle prove porosimetriche con quelli della prova di assorbimento, si evince che la miscela confezionata con l'aggiunta di fibre di carbonio e biochar (RCF + BCH) è caratterizzata dalla più alta percentuale di pori, di conseguenza è quella che assorbe il maggior quantitativo d'acqua per capillarità, come si nota dalla Figura 5.2.

La malta RCF + BCH presentando il maggior numero di pori di grandi dimensioni (intorno a 1 μ m), assorbe l'acqua per capillarità più velocemente rispetto a tutte le altre, infatti, è quella con il valore del coefficiente di assorbimento capillare (CA) maggiore (1,89 mg/ (cm²·√s)).

Le malte RCF + BCH e RCF sono caratterizzate anche da tanti pori di piccole dimensioni (intorno a 10 nm). In funzione di questo aspetto, assorbono molta acqua per capillarità ma lentamente. Questa loro caratteristica viene evidenziata da un aumento della curva rappresentante Q_i (Figura 5.2) verso la fine della prova di assorbimento.

5.4 Metodo di rilevazione della UNI EN 1015-18

La norma UNI EN 1015-18 specifica un metodo di prova per determinare il Coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità di malte indurite. Tale coefficiente è stato misurato ponendo dei provini parallelepipedi di malta, precedentemente sottoposti ad essiccamento, fino al raggiungimento della massa costante, in semiimmersione in acqua distillata. Successivamente viene rilevato l'aumento della massa dei campioni in funzione del tempo d'immersione.

I provini impiegati nella seguente prova, di dimensioni 4x4x8 cm, sono gli stessi utilizzati nella determinazione dell'assorbimento per capillarità secondo la UNI EN 15801, sottoposti ad opportuna asciugatura.

Dopo aver sottoposto i provini ad essiccatura in forno a ventilazione forzata alla temperatura di 60 \pm 2 °C, fino al raggiungimento del peso costante, sono stati pesati per ottenere il peso secco (M₀).

La massa costante è stata considerata raggiunta nel momento in cui due pesate consecutive di 24 ore avevano una differenza $\leq 0,1\%$. I provini hanno raggiunto la massa costante dopo 19 giorni di essiccamento in forno.

Una volta raffreddati dopo l'essiccatura, i provini sono stati pesati e immersi in un recipiente, distaccati dal fondo del contenitore per mezzo di supporti in plastica cilindrici e di piccolo diametro. Tali supporti sono stati fissati al fondo del recipiente con del nastro adesivo in modo da evitare il galleggiamento durante l'esecuzione della prova.

L'immersione interessa 1 cm dell'altezza dei campioni. La superficie completamente immersa è quella ottenuta dal taglio descritto in precedenza, immersa mantenendo il campione inclinato, in modo da evitare la formazione di bolle d'aria causate dalla ruvidità della superficie (Figura 5.4).



Fig. 5.4 - Contenitore all'interno del quale sono immersi i provini.

Una volta che i provini sono stati pesati, al tempo t = 0, ed immersi, il recipiente viene chiuso con l'apposito coperchio per non far evaporare l'acqua. Nel momento in cui il primo provino viene immerso, si avvia il cronometro. Trascorsi 10 minuti i provini sono stati estratti dal recipiente, asciugati con un panno umidificato e nuovamente pesati per ottenere la massa M_{10} . Si è prestata attenzione nel non far cadere nessuna goccia d'acqua sopra gli altri campioni durante l'estrazione. Effettuata la pesata, i provini sono stati riposizionati all'interno del recipiente nelle stesse condizioni di immersione. Trascorsi 90 minuti, la prova è terminata con un'ulteriore misura del peso dei provini in modo da ottenere la massa M_{90} . Nella tabella che segue (Tabella 5.4) sono riportati i pesi dei provini misurati a 0, 10 e 90 minuti.

Peso dei provini (g) in funzione del tempo di immersione						
	t = 0	t = 10 min	t = 90 min			
REF 1	273,99	275,76	278,08			
REF 2	259,81	261,60	264,05			
RCF 1	264,89	266,55	268,86			
RCF 2	273,87	275,85	278,26			
BCH 1	266,41	268,39	270,82			
BCH 2	270,95	272,76	274,97			
RCF + BCH 1	278,90	280,75	282,95			
RCF + BCH 2	264,86	266,74	268,79			

Tab. 5.4 - Peso dei provini (g) in funzione del tempo di immersione.

Rilevate le tre misure di massa dei provini sottoposti a immersione è stato calcolato il coefficiente di assorbimento d'acqua (C), espresso in $g/(m^2 \cdot \sqrt{min})$, che equivale, per definizione, alla pendenza della retta che unisce i punti rappresentativi delle misurazioni a 10 e 90 minuti.

Il coefficiente angolare, secondo la normativa, viene approssimato tramite la seguente equazione:

$$C = 0.1 \cdot (M_{90} - M_{10})$$

dove:

- M₉₀ è la massa del provino rilevata dopo 90 minuti di immersione, misurata in g;
- M₁₀ è la massa del provino rilevata dopo 10 minuti di immersione, misurata in g.

5.5 Risultati prova di assorbimento per capillarità – UNI EN

1015-18

Di seguito sono riportati i risultati della prova di assorbimento per capillarità, per l'individuazione del coefficiente angolare C (Figura 5.5).

I valori riportati in tabella 5.5 sono stati calcolati rispettando l'equazione descritta nel paragrafo precedente. Successivamente è stata fatta la media dei risultati ottenuti per i provini appartenenti alla stessa categoria.

Valori del coefficiente angolare C						
	REFRCFBCHRCF + BCH					
C [g/(m²·√min)]	0,2385	0,236	0,232	0,2125		

Tab. 5.5 - Valori del coefficiente angolare C.



Fig. 5.5 - Coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità.

5.5.1 Discussione dei risultati

Dal grafico dell'assorbimento per capillarità – UNI EN 1015-18, si può affermare che:

- La miscela realizzata con la combinazione di fibre di carbonio e biochar (RCF + BCH) è caratterizzata dal più basso coefficiente d'assorbimento capillare, pari a 0,2125 g/(m²·√min);
- La malta di riferimento (REF) presenta il valore più alto del coefficiente d'assorbimento capillare ed equivale a 0,2385 g/(m²·√min);
- Le miscele realizzate con l'aggiunta di fibre di carbonio (RCF) e di solo biochar (BCH), presentano un comportamento simile alla malta di riferimento avendo però un coefficiente d'assorbimento capillare leggermente inferiore, rispettivamente pari 0,236 g/(m²·√min) e 0,232 g/(m²·√min).
Il coefficiente d'assorbimento d'acqua della malta RCF + BCH risulta essere inferiore del 12% rispetto al riferimento. Poiché i coefficienti d'assorbimento d'acqua delle malte RCF e BCH presentano una differenza minima rispetto al provino di riferimento possiamo affermare che assumono lo stesso valore.

In generale si evidenzia che l'aggiunta di fibre di carbonio, filler carboniosi o la combinazione di entrambi, conferisce alla miscela una diminuzione del coefficiente d'assorbimento capillare, con una maggiore efficacia nel caso della miscela RCF + BCH.

Bibliografia

[1] Mario Collepardi, Silvia Collepardi e Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo. EncoSrl.2014.

6. Prove di impedenza elettrica

6.1 Introduzione

In questo capitolo vengono riportate, per completezza, le prove elettriche svolte sulle malte, nel progetto di tesi precedente, sia in condizioni ambientali sia in condizioni dove la corrosione è favorita dalla presenza di cloruri.

La proprietà fondamentale che deve possedere un materiale cementizio "self-sensing" è la capacità di condurre energia elettrica. Tale proprietà si può ottenere aggiungendo, all'interno della matrice cementizia, materie prime conduttive con ottime proprietà elettriche [1].

Le prove elettriche possono essere svolte in diversi modi:

- corrente continua o corrente alternata (DC/AC);
- misurazione a 2 o 4 elettrodi: nella misura con 2 elettrodi, gli elettrodi utilizzati per la misurazione e per l'eccitazione sono gli stessi, mentre nella misura a 4 elettrodi hanno funzioni separate, cioè due sono utilizzati per l'eccitazione e gli altri due per la misurazione, in questo modo non ci sono problemi di polarizzazione tra gli elettrodi e l'interfaccia del materiale [1].

L'impedenza elettrica è una grandezza fisica che rappresenta la forza di opposizione di un circuito al passaggio di una corrente elettrica alternata, o, più in generale di una corrente variabile.

Comunemente l'impedenza si indica con Z, la sua unità di misura è l'ohm (Ω) ed è definita dalla seguente equazione:

$$Z = Z_{Re} + Z_{Im} \cdot i$$

dove:

- Z_{Re} è la parte reale dell'impedenza elettrica [Ω];
- Z_{Im} è la parte immaginaria dell'impedenza elettrica [Ω];
- i è l'unità immaginaria $(i^2 = -1)$.

Quando viene misurata l'impedenza elettrica, il materiale da testare viene eccitato e viene rilevata la corrispondente differenza/corrente di potenziale elettrico applicata sul campione.

6.2 Prove elettriche su malte in condizioni ambientali

Le prove elettriche sulle malte sono state eseguite mediante le misure di impedenza elettrica (metodo a 4 elettrodi) su 8 campioni (4x4x16 cm), 2 per composizione. Le misurazioni sono state eseguite a 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49 e 56 giorni dal getto. Le misurazioni sono state eseguite in modalità EIS, in un intervallo di frequenza da 1 kHz a 100 kHz, mentre per l'elaborazione dei dati sono stati considerati valori di singola frequenza (1 kHz, 10 kHz, 31,6 kHz, 50,2 kHz e 100 kHz).

Nel grafico di seguito riportato (Figura 6.1), è rappresentato l'andamento dell'impedenza elettrica solo a 10 kHz di frequenza (poiché l'andamento a ogni frequenza è paragonabile) per ogni tipologia di malta analizzata:



Fig. 6.1 - Impedenza elettrica (a 10kHz) misurata sui campioni di malta [1].

Dal grafico si osserva che in tutti e quattro i campioni, l'impedenza elettrica aumenta all'aumentare del tempo di stagionatura. Questo aspetto è dovuto alla progressiva idratazione delle malte e alla contemporanea evaporazione dell'acqua d'impasto.

Le miscele confezionate con l'aggiunta di fibre, biochar o dalla loro combinazione presentano un'impedenza minore rispetto alla miscela di riferimento, che quindi risulta quella con conducibilità elettrica minore.

Invece, il materiale migliore dal punto di vista elettrico risulta essere quello ottenuto dalla combinazione di fibre e biochar (RCF + BCH), poiché presenta, ad ogni misurazione, un valore di impedenza elettrica minore rispetto a tutte le altre malte analizzate.

6.3 Prove elettriche su malte in presenza di cloruri

Le prove elettriche sulle malte, nei cicli bagnato-asciutto, sono state eseguite mediante le misure di impedenza elettrica (metodo a 4 elettrodi) su 8 campioni (4x4x16 cm), 2 per composizione (Figura 6.2).

I provini sono immersi dentro una soluzione acquosa contenente il 3,5% di NaCl.

Le prove sono state eseguite due volte per ogni provino, una misura in bagnato (dopo 2 giorni di esposizione alla soluzione) e una misura in asciutto (dopo 5 giorni di asciugatura all'aria), per un totale di dieci cicli.

La prima misurazione, cioè quella a t = 0, è in asciutto.



Fig. 6.2 – Campioni utilizzati per l'impedenza elettrica semi-immersi in soluzione 3,5% NaCl [1].

Le misurazioni sono state eseguite in modalità EIS, in un intervallo di frequenza da 1 kHz a 100 kHz, mentre per l'elaborazione dei dati sono stati considerati valori di singola frequenza (1 kHz, 10 kHz, 31,6 kHz, 50,2 kHz e 100 kHz).

6.4 Risultati delle prove elettriche

In Figura 6.3, viene riportato l'andamento dell'impedenza elettrica solo a 10 kHz di frequenza (poiché l'andamento ad ogni frequenza è paragonabile) per ogni tipologia di malta analizzata, ottenuto dalle prove elettriche svolte sui vari provini prismatici.



Fig. 6.3 - Media dell'impedenza elettrica (a 10kHz) misurata sui campioni prismatici 4x4x16 cm [1].

In aggiunta, nel grafico successivo (Figura 6.4), è riportato l'ingrandimento del grafico in Figura 6.3 per il confronto dei dati tra i diversi provini.

I relativi valori dell'impedenza elettrica sono riportati in Tabella 6.1.

10 kHz MEDIA	REF	RCF	BCH	RCF+BCH
Tempo (giorni)	Z _{Re} (Ω)	Z _{Re} (Ω)	Z _{Re} (Ω)	Z _{Re} (Ω)
0	74508.65	47125.10	62921.62	39193.22
2	352.22	267.06	338.45	248.67
7	2678.82	1544.36	2502.65	1411.67
9	359.54	281.47	353.31	273.85
14	2405.21	1441.88	2288.58	1278.54
16	318.77	286.69	350.61	289.47
21	2500.37	1521.19	2339.08	1353.60
23	341.26	282.14	330.09	276.37
28	2882.46	1703.68	2667.55	1498.95
30	345.33	302.89	351.00	289.87
35	2611.40	1613.00	2352.09	1345.86
37	289.87	249.56	302.24	251.01
42	2504.15	1562.86	2350.15	1344.91
44	307.34	265.08	318.30	273.29
49	2562.05	1640.03	2337.91	1366.28
51	311.48	266.07	323.18	272.17
56	2295.46	1601.94	2368.77	1256.33
58	309.97	268.43	309.21	256.89
63	2137.61	1441.41	2116.95	1205.57
65	278.35	248.60	288.34	245.93

Tab. 6.1 - Media dei risultati delle prove di impedenza elettrica (a 10 kHz) durante esposizione alla soluzione di 3,5% NaCl [1].



Fig. 6.4 - Media dell'impedenza elettrica (a 10 kHz) misurata sui campioni prismatici (INGRANDIMENTO) [1].

6.4.1 Discussione dei risultati

Si evince, osservando la figura 6.3, che la misura dell'impedenza elettrica effettuata sui quattro provini al tempo t = 0, se messa a confronto con tutti gli altri, ci restituisce valori molto diversi tra loro.

Il discostarsi del valore dell'impedenza elettrica misurata al tempo 0 è dovuto al fatto che tale misurazione è la prima svolta in asciutto, subito prima di immergere i provini nella soluzione contenente NaCl ed iniziare i vari cicli asciutto-bagnato.

Al tempo t = 0 si può notare che:

• Il valore più alto dell'impedenza elettrica è registrato dal provino di riferimento (REF) (senza aggiunte conduttive);

- Le altre tre malte, tutte caratterizzate dalla presenza di aggiunte conduttive, presentano un valore dell'impedenza elettrica inferiore ad esso (in ordine BCH, RCF, RCF + BCH);
- La malta confezionata con fibre di carbonio (RCF) presenta una conducibilità elettrica maggiore rispetto alla malta con aggiunta di biochar (BCH);
- Il provino confezionato con l'aggiunta di fibre e filler carboniosi (RCF + BCH) mostra il miglior comportamento dal punto di vista conduttivo, cioè è quello che possiede il valore più basso di impedenza elettrica.

Durante i cicli asciutto-bagnato, i valori di impedenza elettrica maggiori sono stati registrati nelle misure in asciutto, mentre nelle misure in bagnato la conducibilità elettrica aumenta.

Dal grafico in figura 6.4, si può osservare che il valore maggiore di impedenza elettrica è registrato dal provino di riferimento REF (2882,46 Ω a t = 28 gg), che in generale mostra i valori più alti di impedenza elettrica per tutta la durata dell'esposizione. Subito sotto di esso, abbiamo il provino BCH, che registra dei valori leggermente più bassi, ma comunque molto simili.

Al contrario, i provini RCF e RCF + BCH mostrano una maggiore conducibilità elettrica (cioè hanno un'impedenza elettrica minore) e tra i due il provino RCF + BCH è quello che ha registrato i valori più bassi.

Il valore dell'impedenza elettrica, a t = 63 (fine prova in condizioni asciutte), della malta contenente fibre di carbonio (RCF) è del 33% inferiore rispetto al provino di riferimento, mentre la malta contenente fibre di carbonio e biochar (RCF + BCH) assume un valore del 44 % inferiore rispetto al riferimento (REF). Poiché la differenza dell'impedenza elettrica della malta contenente biochar (BCH) è minima, possiamo affermare che assume un valore simile al riferimento (REF).

Al contrario se valutiamo l'impedenza elettrica a t = 65 (fine prova in condizioni bagnate), i provini RCF e RCF + BCH presentano un valore inferiore, rispettivamente, dell'11% e del 12% rispetto al riferimento; mentre l'impedenza elettrica della malta realizzata con l'aggiunta di filler carbonioso (BCH) è del 4% maggiore rispetto alla

malta di riferimento. In ogni caso, le differenze nell'impedenza elettrica tra le diverse malte risultano essere più evidenti in asciutto piuttosto che in bagnato, dove invece i provini registrano dei valori pressoché uguali [1].

Bibliografia

[1] "Misura dell'impedenza elettrica di malte self-sensing esposte a cicli di bagnasciuga in una soluzione simulante l'acqua marina", Tesi Mattia Gregori A.A 19/20.

7. Corrosione delle armature metalliche

7.1 Introduzione

Le Norme Tecniche per le Costruzioni definiscono la vita utile di progetto come il periodo di tempo durante il quale la struttura, purché soggetta a manutenzione ordinaria, deve poter essere usata per lo scopo al quale essa è destinata. La vita utile di progetto, che deve essere dichiarata dal progettista, può variare a seconda della tipologia della struttura (importanza civile e sociale) come riportato in Tabella 7.1.

<u>Vita utile di</u> progetto	<u>Tipologia strutturale</u>				
10	Strutture provvisorie				
≥ 10	Componenti sostituibili				
50	Opere ordinarie, ponti infrastrutture e dighe di dimensioni contenute o importanza normale				
100	Grandi opere, ponti, infrastrutture e dighe di grandi dimensioni o importanza strategica				

 Tab. 7.1 - Valori minimi della vita utile di progetto per diverse tipologie di strutture [1].

La vita utile di progetto è strettamente collegata con la durabilità della struttura.

La durabilità di una struttura è la capacità dell'opera di conservare la propria funzionalità per la vita utile di progetto, senza interventi di manutenzioni straordinari [2].

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), per ciascuna delle quali, ad eccezione della XO, esistono più sottoclassi (Tabella 7.2).

Classe di esposizione	Ambiente	Tipo di struttura	Numero di sottoclassi
XO	Nessun rischio di corrosione (interni di edifici con UR molto bassa)	Non armata e armata	1
XC	Corrosione delle armature promossa dalla carbonatazione	Armata	4
XD	Corrosione delle armature promossa dai cloruri esclusi quelli presenti in acqua di mare	Armata	3
XS	Corrosione delle armature promossa dai cloruri dell'acqua di mare	Armata	3
XF	Degrado del calcestruzzo per cicli di gelo-disgelo	Non armata e armata	4
XA	Attacco chimico del calcestruzzo (incluso quello promosso dall'acqua di mare)	Non armata e armata	3

 Tab. 7.2 - Classi di esposizione secondo la UNI-EN 206 [2].

Un calcestruzzo "sano", cioè correttamente confezionato e messo in opera, presenta un pH maggiore di 13, e quindi rappresenta un ambiente a forte basicità favorevole alla buona conservazione delle armature metalliche. In questa condizione sui ferri di armatura si crea un film di ossido ferrico passivo che li rende impermeabili al passaggio di ossigeno e umidità. Questo fenomeno prende il nome di passivazione (Figura 7.1).



Fig. 7.1 - Film protettivo passivante formatosi in condizioni di pH>13 [2].

Con il trascorrere del tempo, il calcestruzzo può perdere le sue caratteristiche protettive.

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:

 $\begin{array}{ccc} & O_2, H_2O \\ \hline Fe & \longrightarrow & Fe(OH)_2 \\ (acciaio) & (aria umida) & (ruggine) \end{array}$

Tuttavia, perché possa decorrere in modo apprezzabilmente pericoloso, il processo corrosivo deve essere attivato da uno dei due seguenti meccanismi:

- Carbonatazione del calcestruzzo;
- Penetrazione del cloruro.

La carbonatazione è dovuta alla penetrazione della CO_2 nel calcestruzzo. Il fenomeno consiste nella trasformazione della calce, che si genera a seguito dell'idratazione del cemento, in carbonato di calcio a causa della presenza di anidride carbonica, il cui contenuto dipende dall'ambiente in cui ci si trova.

Se la struttura è carbonatata il pH del calcestruzzo si abbassa passando a valori che possono essere anche inferiori a 9, creando così un ambiente poco alcalino per le armature. In presenza di pH inferiori a 11, il film passivante viene neutralizzato lasciando così i ferri esposti all'aggressione dell'ossigeno e dell'umidità presenti nell'aria. In queste condizioni si innesca la corrosione delle armature, generando un'espansione. Il copriferro in questo modo si distacca dall'armatura fino ad arrivare alla completa espulsione. Una volta che il calcestruzzo è fessurato il deterioramento dei ferri sarà sempre più veloce in quanto si creeranno vie di accesso più facili per l'ossigeno e l'umidità.

La depassivazione delle armature metalliche, cioè la perdita del carattere protettivo da parte del film di ossido ferrico nei confronti del substrato metallico, 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 [2].

Le applicazioni della termodinamica alla corrosione sono state generalizzate, diagrammate e semplificate nei grafici potenziale/pH di Pourbaix.

Tali grafici riportano lungo l'asse dell'ordinate il potenziale redox E (V) del sistema e lungo l'asse dell'ascisse la scala del pH. Inoltre, sono presenti due rette tratteggiate denominate a e b. La riduzione dell'H₂ dell'acqua può avvenire solo a valori di E e pH al di sotto della retta a. la riduzione dell'O₂ può avvenire solo a valori di E e pH al di sotto della retta b.

Il diagramma di Pourbaix esiste per ogni metallo della tavola periodica ed è di fondamentale importanza in quanto definisce i valori di E e pH per i quali la specie è stabile termodinamicamente (immunità), si corrode o si passiva.

All'interno dei diagrammi si possono individuare tre diverse zone, le quali variano in funzione del metallo:

- Immunità, valori di E e pH in cui il metallo è stabile (protezione catodica);
- Passività, prodotti di corrosione insolubili, spesso voluti;
- Corrosione, prodotti di corrosione solubili non voluti (es. ruggine).

Di seguito, in Figura 7.2, si riporta il diagramma di Pourboix per il ferro:



Fig. 7.2 - Diagramma di Pourboix per il ferro.

Come si può notare, la corrosione è possibile in 2 regioni: per bassi ed alti valori del pH, con la formazione rispettivamente di Fe^{2+} (o di Fe^{3+} a più alti potenziali) e $HFeO_2^-$ (Figura 7.3).

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 Fe_3O_4 e Fe_2O_3 rispettivamente a bassi e ad alti potenziali [3].



Fig. 7.3 - Diagramma potenziale/pH per il ferro in forma semplificata.

7.2 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 (Figura 7.4).



Fig. 7.4 - Processi complementari nel fenomeno della corrosione.

I quattro processi complementari sono:

- Una semi reazione anodica (ossidazione) all'interfaccia metallo soluzione, in cui avviene l'ossidazione del metallo che forma i prodotti della corrosione e libera elettroni nel metallo, secondo la formula: Fe → Fe⁺² + 2e⁻;
- Il passaggio di elettroni attraverso il materiale metallico fino a raggiungere la superficie dove avviene la reazione catodica;
- Una semi reazione catodica (riduzione) che utilizza gli elettroni generati dall'ossidazione del metallo che si corrode. Generalmente riduzione dell'ossigeno o dell'idrogeno dell'acqua, secondo la formula: O₂ + 2H₂O + 4e⁻ → 4OH⁻⁻;
- La chiusura del circuito mediante il passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso il calcestruzzo (elettrolita).

La reazione globale del processo di corrosione è la seguente: $Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 4OH^2$.

7.3 Metodi di analisi della corrosione

Le analisi elettrochimiche consistono nella misura di parametri direttamente legati allo svolgimento del processo corrosivo. I metodi più utilizzati sono:

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

7.3.1 Misura del potenziale di corrosione

La misura del potenziale di corrosione è un metodo elettrochimico che consente di monitorare il potenziale cui volge spontaneamente un metallo in contatto con una soluzione. Per svolgere questa analisi si utilizza un voltometro in grado di misurare la differenza di potenziale tra due punti di un circuito [4].

In modo complementare al voltmetro, viene utilizzato anche un elettrodo di riferimento, appoggiato sulla superficie del calcestruzzo ed immerso in un'opportuna soluzione compatibile con l'elettrolita.

Il metallo, cui si vuole misurare il potenziale, è collegato al polo positivo di un voltmetro ad alta impedenza, mentre l'elettrodo di riferimento è collegato al polo negativo. Il circuito si chiude attraverso l'ambiente. La tensione letta dal voltmetro rappresenta il potenziale del metallo misurato rispetto all'elettrodo di riferimento (Figura 7.5).



Fig. 7.5 - Strumenti per la misura del potenziale di corrosione [1].

Il potenziale di libera corrosione E_{corr} è un indice della probabilità di corrosione.

Solitamente la misura è eseguita un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE), il cui potenziale è +241 mV rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno (SHE, Standard Hydrogen Electrode).

Tale tecnica consente di individuare, prima che il danno diventi evidente, le zone in cui le armature sono prossime al fenomeno di innesco della corrosione, o hanno già iniziato il processo di degrado e quelle invece in cui l'attacco è da escludere.

Spesso, insieme alla misura del potenziale di corrosione, è eseguita una "mappatura del potenziale" che consiste nel rilevare il valore del potenziale delle barre lungo la loro estensione longitudinale e nella rappresentazione dei valori secondo scale cromatiche in relazione al valore rilevato.

7.4 Misure elettrochimiche indirette

7.4.1 Misure di polarizzazione lineare

La misura del potenziale di corrosione è una grandezza qualitativa non essendoci alcuna relazione diretta tra il potenziale di corrosione e la 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.

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 7.6).



Fig. 7.6 - Schema di un potenziostato e di una cella chimica [1].

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

Il metodo elettrochimico per determinare la velocità di corrosione è il 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 7.7 – Figura 7.8).



Fig. 7.7 - Curve di polarizzazione in scala logaritmica.



Fig. 7.8 - Curva di polarizzazione lineare.

La prova prevede di polarizzare il metallo in un intervallo molto piccolo (±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 Fig. 7.8 [5]. 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/m²], 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

Lo strumento utilizzato per le prove di corrosione è il potenziostato/galvanostato Autolab PGSTAT 204 [6]. Esso è stato collegato al provino mediante tre morsetti:

- Uno collegato all'elettrodo di riferimento;
- Uno collegato al contro elettrodo;
- Il restante collegato alla barra in acciaio sottoposta ad analisi (Figura 7.9).



Fig. 7.9 - Strumentazione utilizzata per le prove di corrosione e collegamenti con il provino da testare [7].

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_{corr}), usando come riferimento un elettrodo 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 $Ca(OH)_2$ (Figura 7.10) [7].



Fig. 7.10 - Soluzione satura di Ca(OH)₂[7].

La R_p è stata misurata con il metodo della polarizzazione lineare [8], in cui il potenziale è stato variato da -10 mV a +10 mV rispetto a E_{corr} (velocità di scansione = 0,167 mV se potenziale di passo 0,244 mV).

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 due mesi, quindi sia durante il periodo di stagionatura (28 giorni dal getto) sia per il mese successivo. I campioni sono stati sottoposti ad un UR = 100% e T = 20 ± 1 °C per i primi 7 giorni, poi sono stati lasciati in condizioni ambientali [7].

7.5.2 Risultati delle prove di corrosione in condizioni ambientali

Le misurazioni svolte forniscono, per ogni campione e per ogni periodo temporale, quattro misure relative ai test effettuati per ogni barra d'acciaio. Calcolando la media si ottengono i valori riportati nelle Tabelle 7.3-7.6.

				REF			
Tempo (gg)	Ecorr (mV)	Ζ(Ω)	Raut. (Ω)	R ₀ (Ω)	Rp ₀ (Ω*cm²)	Ranod. (Ω)	Rpanod. (Ω*cm²)
1	-281.350	53.000	5174.825	5969.915	95518.640	10279.308	164468.920
2	-456.200	67.500	2552.000	3185.208	50963.320	4690.305	75044.880
6	-438.103	172.500	2447.600	2614.068	41825.080	4587.949	73407.191
10	-262.000	301.750	5581.275	5675.658	90810.520	7893.680	126298.880
14	-192.250	403.750	6478.225	7110.250	113764.000	10994.250	175908.000
18	-156.250	508.500	8401.000	9255.000	148080.000	16942.500	271080.000
22	-147.041	629.250	11373.125	10998.856	175981.689	24808.740	396939.842
29	-144.287	750.000	19611.489	_*	326217.183	42549.151	680786.423
36	-137.276	870.000	18688.000	20754.224	332067.580	56085.117	897361.880
45	-124.817	997.500	24025.175	20771.087	332337.388	85423.071	1366769.144
50	-112.701	1090.000	20595.100	33800.919	540814.707	89782.705	1436523.274
56	-117.996	1302.500	16203.250	32348.830	517581.278	115920.296	1854724.734

Tab. 7.3 - Risultati delle prove di corrosione sul campione REF [7].

* Errore di valutazione

Tab. 7.4 -	Risultati dell	e prove di	corrosione su	campione	RCF [7].
					L J

				RCF			
Tempo (gg)	Ecorr (mV)	Ζ(Ω)	Raut. (Ω)	R _o (Ω)	Rp _o (Ω*cm²)	Ranod. (Ω)	Rpanod. (Ω*cm ²)
1	-229.500	46.000	4115.500	4289.750	68636.000	8703.750	139260.000
2	-314.500	67.500	4130.500	5375.250	86004.000	7810.750	124972.000
6	-233.750	175.500	4478.750	5150.750	82412.000	8251.250	132020.000
10	-180.000	292.000	7715.750	8539.250	136628.000	14510.750	232172.000
14	-137.500	306.000	10196.000	10766.250	172260.000	26709.250	427348.000
18	-131.750	348.000	12971.750	18623.750	297980.000	40789.500	652632.000
22	-116.005	431.250	13689.800	20321.399	325142.384	53494.299	855908.784
29	-119.926	504.750	8787.225	19863.509	317816.147	72669.505	1162712.088
36	-105.743	580.000	13075.148	_*	341158.572	90755.642	1452090.274
45	-89.676	712.500	4908.275	19494.563	311913.007	108730.707	1739691.305
50	-75.842	752.500	5670.350	18808.358	300933.728	117727.904	1883646.468
56	-55.651	860.000	5279.250	22582.889	361326.232	125742.868	2011885.881

* Errore di valutazione

				BCH			
Tempo(gg)	Ecorr(mV)	Ζ(Ω)	Raut. (Ω)	R _o (Ω)	$Rp_0 (\Omega^* cm^2)$	Ranod. (Ω)	Rpanod. (Ω*cm ²)
1	-205.000	45.250	6109.750	7394.000	118304.000	10859.750	173756.000
2	-202.250	62.500	6584.500	8221.500	131544.000	11642.000	186272.000
6	-174.500	159.250	8445.750	9553.750	152860.000	17505.500	280088.000
9	-157.500	235.250	11448.750	13493.750	215900.000	28754.250	460068.000
13	-116.000	336.750	18858.500	21350.750	341612.000	47419.250	758708.000
17	-104.500	431.250	23527.000	26877.750	430044.000	74145.500	1186328.000
21	-79.857	547.250	20821.125	31014.802	496236.838	92115.801	1473852.824
28	-93.430	653.750	11495.600	57521.668	920346.695	114696.674	1835146.778
35	-81.795	766.250	9970.750	32093.137	513490.198	127471.732	2039547.706
44	-72.304	970.000	7660.250	29173.186	466770.981	153579.312	2457268.985
49	-61.592	1015.000	6720.425	27729.123	443665.966	160405.277	2566484.427
56	-50.945	1147.500	7167.250	31534.714	504555.429	180337.429	2885398.866

 Tab. 7.5 - Risultati delle prove di corrosione sul campione BCH [7].

 Tab. 7.6 - Risultati delle prove di corrosione sul campione RCF + BCH [7].

				RCF+BCH			
Tempo(gg)	Ecorr(mV)	Ζ(Ω)	Raut. (Ω)	R _o (Ω)	$Rp_0(\Omega^* cm^2)$	Ranod. (Ω)	Rpanod.(Ω*cm ²)
1	-209.500	48.000	5244.750	6558.500	104936.000	9833.500	157336.000
2	-225.000	67.000	6137.000	7401.000	118416.000	11414.000	182624.000
6	-197.000	163.250	7348.000	7893.500	126296.000	12694.750	203116.000
9	-163.250	258.750	9585.500	11149.000	178384.000	19512.000	312192.000
13	-128.500	367.250	15833.750	18697.000	299152.000	38719.000	619504.000
17	-110.029	319.250	19083.000	27771.500	444344.000	65963.878	1055422.055
21	-90.752	411.500	18587.275	27632.367	442117.873	81526.974	1304431.577
28	-96.581	472.500	_*	31512.245	504195.916	114732.590	1835721.443
35	-83.954	545.000	8481.475	26948.332	431173.318	126680.185	2026882.963
44	-76.736	682.500	6960.250	30884.390	494150.248	169182.081	2706913.289
49	-64.178	700.000	5469.600	19880.225	318083.592	171415.425	2742646.802
56	-38.760	812.500	6085.000	29335.048	469360.772	196548.779	3144780.469

* Errore di valutazione



Fig. 7.11 - Curva di polarizzazione ottenuta dal foglio di calcolo Excel [7].

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 dall'intorno di zero:

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

La resistenza di polarizzazione è stata ottenuta moltiplicando la resistenza R per la superficie della barra esposta a corrosione (16 cm²):

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

Di seguito vengono riportati gli andamenti dei potenziali di corrosione (Figura 7.12) e delle resistenze di polarizzazione (Figura 7.13) per ogni campione di malta [7].



Fig. 7.12 - Andamento del potenziale di corrosione (E_{corr}) delle armature di acciaio incorporate nella malta [7].



Fig. 7.13 - Andamento della resistenza di polarizzazione (R_p) delle armature di acciaio incorporate nella malta [7].

7.6 Discussione dei risultati

7.6.1 Risultati sul potenziale di corrosione (Ecorr)

Dai risultati ottenuti dalle prove di corrosione, si evince che i valori del potenziale di corrosione delle barre d'acciaio all'interno del campione di riferimento (REF) mostrano una diminuzione dopo i primi due giorni dal getto, passando da -281,3 mV/SCE a -456 mV/SCE. Lo stesso andamento è stato rilevato anche nelle armature presenti all'interno dei provini RCF e RCF + BCH, in cui E_{corr} va rispettivamente da -230 mV/SCE a -315 mV/SCE e da -210 mV/SCE a -225 mV/SCE. Solo le armature presenti all'interno della malta BCH presentano un andamento crescente dopo i primi giorni.

Nella prima settimana sono stati registrati valori di E_{corr} molto bassi nel campione di riferimento (REF). Come è noto, ad un valore di E_{corr} molto basso è correlato un alto rischio di corrosione, tuttavia dopo 10 giorni dal getto, il potenziale di corrosione inizia ad aumentare, raggiungendo un valore pari a -120 mV/SCE a 56 giorni. Al contrario, le armature presenti all'interno di miscele realizzate con aggiunte conduttive sono caratterizzate da valori di E_{corr} che aumentano fino a -50 mV /SCE dopo 56 giorni.

Dai dati ricavati si deduce che la probabilità di corrosione rimane sempre bassa per le armature inserite nelle matrici cementizie con aggiunte conduttive (RCF, BCH, RCF + BCH), mentre la probabilità di corrosione risulta elevata soprattutto nei primi dieci giorni di stagionatura per le armature immerse nel provino di riferimento (REF) che non contiene aggiunte conduttive, dove si registra $E_{corr} < -275$ mV/SCE (secondo la normativa ASTM C876 [3] quando E_{corr} risulta inferiore a questo valore il rischio di corrosione è elevato) [7].

7.6.2 Risultati sulla resistenza di polarizzazione (R_p)

L'andamento della resistenza alla polarizzazione è molto simile a quello del potenziale di corrosione, infatti si ottengono valori più bassi di R_p nelle armature di acciaio presenti all'interno del provino di riferimento (REF).

Le barre inserite nella malta RCF sembrano più protette dalla corrosione e i valori di R_p più alti sono calcolati per le armature in RCF + BCH e in BCH. Dopo 56 giorni dal getto, le armature del campione RCF + BCH mostrano la più alta resistenza di polarizzazione, pari a 469360,7 Ω ·cm².

Analizzando i risultati si evince che le aggiunte conduttive forniscono valori più elevati di E_{corr} e R_p rispetto la matrice di riferimento. Le aggiunte conduttive hanno un effetto positivo di protezione contro la corrosione delle armature anche se aumentano la conducibilità elettrica della matrice [7].

7.7 Prove di corrosione in presenza di cloruri

7.7.1 Resinatura dei provini

Prima di iniziare con le prove di corrosione in presenza di cloruri, sulle basi dei provini cilindrici è stata applicata una resina epossidica bicomponente, come mostrato in figura 7.14, in modo tale che l'ingresso della soluzione contenete cloruri fosse possibile solo dalla superficie laterale del campione (penetrazione unidirezionale).

Le quattro barre di acciaio sono state inserite all'interno dei provini garantendo un copriferro pari a 1,5 cm [7].



Fig. 7.14 - Provino dopo la resinatura.

7.7.2 Prove di corrosione

Le prove di corrosione sono state eseguite sui quattro provini cilindrici (lollipop), al cui interno sono presenti le barre di armatura in acciaio.

Per studiare la corrosione promossa dai cloruri, i quattro provini sono stati sottoposti a cicli settimanali di bagnato-asciutto, così strutturati: la prima misurazione del ciclo è avvenuta in asciutto, dopodiché i provini sono stati immersi dentro la soluzione acquosa contenente 3,5% di NaCl e la seconda misurazione è stata effettuata dopo che sono trascorsi due giorni dall'immersione. Una volta finita, i provini sono stati tolti dalla soluzione e lasciati in asciutto per cinque giorni consecutivi (Figura 7.15). In totale sono stati effettuati dieci cicli. Per garantire che la concentrazione dei cloruri non variasse nel tempo, è stata prestata particolare attenzione a mantenere sempre il livello della soluzione costante, effettuando delle aggiunte di soluzione ogni qual volta fosse necessario.



Fig. 7.15 - Provini in condizioni asciutte e in condizioni bagnate [7].

Poi sono state eseguite le misurazioni del potenziale di corrosione (E_{corr}) e della resistenza di polarizzazione (R_p) due volte per ogni ciclo [7]. In figura 7.16 è riportato un esempio di misurazione in bagnato effettuata per ogni campione e per ogni barra d'acciaio in esso contenuta.



Fig. 7.16 - Esempio di prova di corrosione in bagnato [7].

7.7.3 Risultati delle prove di corrosione in presenza di cloruri

Le misure eseguite forniscono per ogni campione e per ogni periodo temporale, quattro misure relative ai test svolti su ogni barra di acciaio.

Calcolando la media si ottengono i valori riportati nelle Tabelle 7.7-7.10.

REF							
DATA	TEMPO in giorni	E _{corr} (mV)	R _p (Ω·cm²)				
25/05/2020	0	-102	2409628				
27/05/2020	2	-200	622912				
01/06/2020	7	-122	879356				
03/06/2020	9	-174	629916				
08/06/2020	14	-135	782032				
10/06/2020	16	-163	641016				
15/06/2020	21	-124	821692				
17/06/2020	23	-167	649940				
22/06/2020	28	-124	800180				
24/06/2020	30	-187	544452				
29/06/2020	35	-114	733708				
01/07/2020	37	-192	487320				
06/07/2020	42	-131	766564				
08/07/2020	44	-172	593821				
13/07/2020	49	-119	785880				
15/07/2020	51	-159	685439				
20/07/2020	56	-126	878480				
22/07/2020	58	-147	698965				
27/07/2020	63	-172	569144				

 Tab. 7.7 - Risultati delle prove di corrosione sul campione REF [7].

RCF							
DATA	TEMPO in giorni	E _{corr} (mV)	R _p (Ω·cm²)				
25/05/2020	0	-40	1706156				
27/05/2020	2	-234	688588				
01/06/2020	7	-202	673176				
03/06/2020	9	-239	533532				
08/06/2020	14	-175	584788				
10/06/2020	16	-206	515644				
15/06/2020	21	-192	539540				
17/06/2020	23	-215	495468				
22/06/2020	28	-184	514652				
24/06/2020	30	-210	454772				
29/06/2020	35	-164	476892				
01/07/2020	37	-221	422592				
06/07/2020	42	-183	516740				
08/07/2020	44	-227	471840				
13/07/2020	49	-194	449452				
15/07/2020	51	-237	482152				
20/07/2020	56	-170	325168				
22/07/2020	58	-258	455256				
27/07/2020	63	-117	415212				

 Tab. 7.8 - Risultati delle prove di corrosione sul campione RCF [7].
BCH							
DATA	TEMPO in giorni	E _{corr} (mV)	R _p (Ω·cm²)				
25/05/2020	0	-53	2790060				
27/05/2020	2	-147	1489484				
01/06/2020	7	-125	1401256				
03/06/2020	9	-150	1156572				
08/06/2020	14	-170	988188				
10/06/2020	16	-176	831456				
15/06/2020	21	-170	803216				
17/06/2020	23	-184	788180				
22/06/2020	28	-150	896388				
24/06/2020	30	-189	611840				
29/06/2020	35	-155	720000				
01/07/2020	37	-201	551084				
06/07/2020	42	-170	626724				
08/07/2020	44	-180	623823				
13/07/2020	49	-182	589900				
15/07/2020	51	-206	641144				
20/07/2020	56	-162	522056				
22/07/2020	58	-214	692918				
27/07/2020	63	-178	509412				

 Tab. 7.9 - Risultati delle prove di corrosione del provino BCH [7].

RCF + BCH							
DATA	TEMPO in giorni	E _{corr} (mV)	R _p (Ω·cm²)				
25/05/2020	0	-47	2392284				
27/05/2020	2	-217	1059788				
01/06/2020	7	-209	1031544				
03/06/2020	9	-238	869556				
08/06/2020	14	-193	872396				
10/06/2020	16	-227	811416				
15/06/2020	21	-176	810164				
17/06/2020	23	-197	781200				
22/06/2020	28	-157	762500				
24/06/2020	30	-190	747860				
29/06/2020	35	-148	711660				
01/07/2020	37	-195	693136				
06/07/2020	42	-131	435780				
08/07/2020	44	-211	820332				
13/07/2020	49	-134	799020				
15/07/2020	51	-210	865724				
20/07/2020	56	-169	559996				
22/07/2020	58	-230	844392				
27/07/2020	63	-180	430860				

 Tab. 7.10 - Risultati delle prove di corrosione del provino RCF+BCH [7].

Nei grafici riportati di seguito (Figura 7.17 e 7.18) sono illustrati gli andamenti dei potenziali di corrosione e delle resistenze di polarizzazione per ogni campione di malta realizzato [7].



Fig. 7.17 - Andamento del potenziale di corrosione (Ecorr) delle armature di acciaio immerse nella malta [7].



Fig. 7.18 – Andamento della resistenza di polarizzazione (R_p) delle armature di acciaio immerse nella malta [7].

7.7.4 Discussione dei risultati

Osservando la figura 7.17, si evince che i valori più elevati del potenziale di corrosione sono stati registrati nella prima misurazione eseguita a t = 0 per ogni provino, risultato giustificato dal fatto che è la misura eseguita subito prima di iniziare i cicli di bagnato-asciutto.

In generale, i potenziali di corrosione hanno la tendenza a registrare valori più elevati nella misurazione in asciutto e valori più bassi in bagnato.

Questa tendenza si può notare in tutti i provini tranne che nel provino BCH, che dalla misurazione effettuata a t = 14 mostra un andamento più smussato fino alla misura a t = 21, dopo la quale riprende il normale andamento.

Le armature che hanno registrato valori del potenziale di corrosione maggiore sono quelle che si trovano nel provino di riferimento (REF), mentre quelle che hanno dato i valori più bassi sono le barre presenti nel provino RCF. Le armature immerse nei provini BCH e RCF + BCH hanno valori di E_{corr} intermedi.

Le misure eseguite in bagnato al tempo t = 30 e t = 37 hanno fatto registrare valori molto simili del potenziale di corrosione per le armature immerse nella malta di riferimento (REF), nella malta contenente biochar (BCH) e nel provino ottenuto tramite la combinazione di biochar e fibre di carbonio riciclate (RCF + BCH). Questi valori di E_{corr} non sono proprio confermati dalle misure di resistenza alla polarizzazione, infatti durante tutto il periodo di prova, i valori più elevati di R_p sono stati registrati dalle barre del provino di riferimento (REF) e da quello contenente biochar e fibre di carbonio (RCF + BCH), mentre i valori più bassi sono stati registrati dalle armature immerse nel provino contenente fibre di carbonio (RCF)

Nell'ultima misurazione, cioè quella a t = 63, le malte mostrano valori simili di R_p .

Lo stesso si può affermare per il potenziale di corrosione, infatti tutte le malte hanno registrato valori simili di E_{corr} a t = 63, tranne il provino RCF (ciò è dovuto probabilmente ad un errore di misurazione).

Il rischio di corrosione risulta più elevato (anche se basso in termini assoluti visto che E_{corr} è sempre < -275 mV/SCE secondo la normativa ASTM C876 [3]) per le armature immerse nella malta contenente le sole fibre di carbonio (RCF).

La maggiore resistenza alla polarizzazione è stata registrata per le barre presenti all'interno della malta di riferimento (REF) e per quelle contenute all'interno della malta confezionata con sia filler carboniosi sia fibre di carbonio riciclate (RCF + BCH) [7].

Bibliografia

[1] F. Tittarelli. Corso di Scienza e tecnologia dei materiali A.A 2019/2020.

[2] Mario Collepardi, Silvia Collepardi and Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo. EncoSrl. 2014.

[3] Corrosione e protezione dei materiali Pietro Pedeferri, Anno Accademico 2004-05- Corso di laurea in 'Ingegneria dei Materiali'.

[4] Pietro Pedeferri e Luca Bertolini. La corrosione nel calcestruzzo e negli ambienti naturali. Città Studi Edizioni.

[5] Stearn M., Geary A. L. "Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curve", Electrochimical Polarization No.1, Journal of Electrochimical Society, Vol. 104, pp. 56-63, 1957.

[6] 'Autolab PGSTAT204'. [Online]. Available: https://www.metrohmautolab.com/Products/Echem/CompactNonModular/PGSTAT204.html.

[7] "Misura dell'impedenza elettrica di malte self-sensing esposte a cicli di bagnasciuga in una soluzione simulante l'acqua marina", Tesi Mattia Gregori A.A 19/20.

[8] S. Mundra, M. Criado, S. Bernal, and J. Provis, 'Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes', Cem. Concr. Res., vol. 100, pp. 385–397, 2017.

[9] Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.

8. Analisi autoptica delle barre di armatura dopo degrado accelerato

8.1 Introduzione

La corrosione delle armature nelle strutture in calcestruzzo è la causa primaria del loro degrado in seguito all'esposizione delle stesse in ambienti aggressivi.

In questo capitolo si riporta l'analisi visiva delle barre di armatura, presenti all'interno dei provini cilindrici di malta e dell'interfaccia malta-barra.

Per quanto banale possa sembrare, la documentazione fotografica può essere intesa come una prova non-distruttiva che dovrebbe sempre accompagnare una diagnosi, anche e soprattutto se seguita da prove distruttive in laboratorio [1].

8.2 Acciaio

L'acciaio è una lega di ferro e carbonio. Per il calcestruzzo armato ordinario si usano acciai di tipo dolce, ossia con una percentuale di carbonio molto bassa (circa la 0,2%) con l'aggiunta, durante la fase produttiva, di piccole quantità di altri elementi, entro limiti massimi precisi, al fine di migliorarne le proprietà meccaniche.

La produzione degli acciai avviene prevalentemente in forni elettrici ad arco, che utilizzano come materia prima rottami ferrosi. L'acciaio fuso viene colato e fatto solidificare sottoforma di billette.

L'acciaio può essere lavorato per ottenere: barre, rotoli, reti e tralicci.

La Normativa prevede l'impiego di due tipi di acciaio per il calcestruzzo armato:

- B450C;
- B450A;

i quali devono essere saldabili e a aderenza migliorata, ovvero dotati di nervature o indentature trasversali, uniformemente distribuite sull'intera lunghezza, atte ad aumentare l'aderenza al conglomerato cementizio [1].

In questa sperimentazione, come già descritto nei capitoli precedenti, all'interno dei provini di malta (quattro in totale) sono state inserite 4 barre di armatura corrugate (\emptyset = 8 mm), aventi all'incirca una lunghezza di 12 cm.

Come si nota dalla Figura 8.1, rappresentante i campioni, ogni barra è affiancata da un'apposita numerazione al fine di facilitarne il riconoscimento.



Fig. 8.1 - Provini di malta usati per la sperimentazione (dopo perforazione mediante trapano a colonna).

8.3 Prelievo dei ferri

Dopo l'esposizione a dieci cicli di bagnato-asciutto, in una soluzione acquosa contenente il 3,5% di NaCl, le barre di acciaio presenti all'interno dei quattro provini di malta sono state estratte ed analizzate visivamente.

Il prelievo dei ferri consiste sostanzialmente nel rompere i provini presi in esame mediante l'utilizzo di un martello, ed estrarre le barre al loro interno.

Oltre alle barre, sono stati estratti anche gli elettrodi di riferimento in titanio e la barra in acciaio inossidabile AISI 316, la quale fungeva da contro elettrodo.

Dopo aver pulito la superficie delle barre da possibili rimasugli di malta si è proceduto all'analisi visiva dell'interfaccia malta-barra e della barra stessa.

8.4 Analisi visiva dell'interfaccia malta-barra

L'analisi dell'interfaccia malta-barra è stata effettuata per valutare l'aderenza dei ferri stessi alla malta.

Si riportano successivamente le foto, con riferimento metrico, che mostrano porzioni in corrispondenza delle barre di acciaio dei campioni rotti (Figure 8.2 - 8.5).



Fig. 8.2 - Interfaccia barra-malta REF.



Fig. 8.3 - Interfaccia barra-malta RCF.



Fig. 8.4 - Interfaccia barra-malta BCH.



Fig. 8.5 - Interfaccia barra-malta RCF + BCH.

8.4.1 Descrizione dell'interfaccia malta-barra

Dalle foto precedentemente riportate (Figure 8.2-8.5), si può notare che nel complesso, l'interfaccia malta-barra, per i quattro campioni analizzati, appare buona. Infatti, non si riscontrano punti con porosità elevate o vuoti. Questo ci indica che le barre di armatura hanno aderito in modo ottimale alla malta. In questa sperimentazione, le barre d'acciaio impiegate all'interno dei quattro provini sono a aderenza migliorata, cioè non lisce (ormai cadute in disuso) ma caratterizzate dalla presenza di nervature, che impediscono lo scorrimento reciproco fra l'acciaio e la malta.

In tutte e quattro le immagini si possono notare dei residui di ruggine rossastra, in particolare nei campioni ottenuti dal provino RCF + BCH (Figura 8.5).

Le rimanenze di ruggine, presenti nei vari campioni, stanno ad indicare che alcune barre di acciaio si sono corrose a seguito dell'esposizione dei provini nella soluzione acquosa contenente il 3,5% di NaCl.

8.5 Analisi visiva delle barre

Tale analisi è stata svolta per valutare la possibile presenza di corrosioni sulla superficie delle barre. La corrosione delle armature metalliche consiste nella trasformazione dell'acciaio in ruggine. Con il termine ruggine si indica lo strato superficiale di ossidi ferrici idrati che si forma sul ferro esposto all'azione dell'aria umida. La formula chimica della reazione che vede coinvolti Fe e H_2O è la seguente:

$$2 Fe + 3 H_2 O \rightarrow Fe_2 O_3 + 3H_2$$

Tale composto spontaneo presenta un aspetto bruno-rossiccio.

Di seguito sono vengono riportate le foto, rappresentanti le quattro barre di acciaio presenti all'interno di ogni provino (Figura 8.6-8.9), le quali sono affiancate da un'apposita numerazione e da un riferimento metrico.



Fig. 8.6 - Barre di acciaio nella malta REF.



Fig. 8.7 - Barre di acciaio nella malta RCF.



Fig. 8.8 - Barre di acciaio nella malta BCH.



Fig. 8.9 - Barre di acciaio nella malta RCF + BCH.

Dalle figure precedenti si osserva che:

- nella malta di riferimento (REF) si ha un accenno di corrosione nella parte centrale della barra numero 2 (Figura 8.6);
- nella malta contenente fibre di carbonio (RCF) la corrosione risulta essere marcata nella barra numero 1, nella numero 2 e nella numero 3. Inoltre, la corrosione è presente, ma in modo più leggero nell'estremità della barra numero 4 (Figura 8.7);
- nella malta ottenuta con l'aggiunta di filler carbonioso (biochar) (BCH) la ruggine è presente in maniera più accentuata nella parte centrale della barra numero 2 e nella barra numero 3, mentre in modo meno marcato nella sommità della barra numero 4 (Figura 8.8);
- nella malta ottenuta con la combinazione di fibre e biochar (RCF + BCH) la corrosione è abbastanza visibile nella parte centrale della barra numero 3 e nella barra numero 4 (Figura 8.9).

Osservando le varie barre di armatura e confrontando le foto scattate con i valori e gli andamenti dei potenziali di corrosione (E_{corr}) e le resistenze di polarizzazione (R_p), possiamo dedurre che: le barre immerse all'interno della malta di riferimento (REF), mostrano un lieve attacco corrosivo da parte dei cloruri. Infatti, le armature nel provino di riferimento, sono quelle che hanno registrato i valori del potenziale di corrosione e della resistenza alla polarizzazione maggiori ($R_p = 569144 \ \Omega \cdot cm^2$ a t = 65 giorni) [2]. Lo stesso non si può affermare per il provino confezionato con l'aggiunta di fibre di carbonio. Le armature immerse all'interno del campione RCF, sono state quelle più soggette a corrosione. Queste presentano i più bassi valori di $E_{corr} \in R_p$, quindi risultano essere molto suscettibili a corrosione ($R_p = 415212 \ \Omega \cdot cm^2$ a t = 65 giorni) [2].

Le armature presenti all'interno del provino, ottenuto con aggiunta di biochar, presentano valori della resistenza alla polarizzazione, a fine prova, leggermente inferiori rispetto a quelli registrati dal provino di riferimento ($R_p = 509412 \ \Omega \cdot cm^2$ a t = 65 giorni) [2]. Infatti, l'attacco corrosivo è visibile ma non eccessivo.

Invece le barre di acciaio presenti all'interno della malta confezionata con la combinazione di fibre e filler hanno registrato valori della R_p bassi, ma comunque superiori a quelli del provino RCF ($R_p = 415212 \ \Omega \cdot cm^2$ a t = 65 giorni) [2]. L'attacco corrosivo è comunque inferiore rispetto a quello avvenuto nel provino ottenuto con l'aggiunta di fibre (RCF). Questo forse è dovuto ad una maggiore porosità del provino RCF.

Da quanto descritto le barre in cui è meno visibile l'attacco corrosivo sono quelle immerse nella malta di riferimento e nella malta ottenuta con l'aggiunta di biochar. Al contrario le barre avvolte nelle restanti malte (RCF + BCH e RCF) mostrano i maggiori segni di corrosione.

Bibliografia

[1] F. Tittarelli. Corso di Scienza e tecnologia dei materiali A.A 2019/2020.

[2] "Misura dell'impedenza elettrica di malte self-sensing esposte a cicli di bagnasciuga in una soluzione simulante l'acqua marina", Tesi Mattia Gregori A.A 19/20.

9. Analisi sui cloruri

9.1 Introduzione

L'attacco dei cloruri sul calcestruzzo armato è probabilmente l'aspetto più importante e ampiamente osservato per la valutazione della durabilità del calcestruzzo. I cloruri, di solito, non danneggiano in modo significativo la matrice cementizia, ma promuovono la corrosione delle barre di acciaio incorporate, attraverso il processo di depassivazione, che porta ad una riduzione della capacità di carico del calcestruzzo e potenzialmente il suo conseguente collasso strutturale [1,2].

Anche in questo caso, oltre alla depassivazione provocata dal cloruro, è necessario che il processo di corrosione sia alimentato da ossigeno ed acqua.

Nelle strutture semi-immerse l'alternanza di bagnato-asciutto, dovuta al moto ondoso o alle maree, accelera fortemente la corrosione perché sia l'ossigeno (nei periodi asciutti) sia l'acqua (nei periodi di bagnatura) possono accedere ai ferri di armatura [3].

9.2 Permeabilità ai cloruri

La penetrazione del cloruro dall'ambiente esterno attraverso il copriferro può avvenire con due distinti meccanismi:

- Assorbimento per suzione capillare, dove l'acqua funge da veicolo di trasporto per i sali (incluso il cloruro) in essa eventualmente dissolti;
- Diffusione del cloruro attraverso il calcestruzzo nei pori capillari saturi di acqua. In questo caso l'acqua ristagna nei pori e il cloruro si muove lungo la direzione ortogonale alla superficie del calcestruzzo, sotto la spinta di un gradiente di concentrazione. Tale fenomeno segue la Legge di Fick [3]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

dove:

- D è il coefficiente di diffusione dei cloruri, il cui valore dipende dal rapporto a/c, dal tempo di stagionatura e dalla tipologia di cemento;
- t è il tempo di diffusione;
- c è la concentrazione del cloruro;
- x è lo spessore di calcestruzzo penetrato per diffusione dai cloruri.

I cloruri che sono penetrati nelle malte o nei calcestruzzi possono esistere come ioni cloruro liberi o legati. Il contenuto totale dei cloruri è determinato come frazione del cloruro solubile in acido. I cloruri liberi, presenti in soluzione nella fase interstiziale dei pori capillari della matrice cementizia, sono solubili in acqua e possono muoversi liberamente per innescare il processo di corrosione.

I cloruri legati sono definiti come la differenza tra cloruri totali e cloruri liberi. I cloruri legati possono essere combinati chimicamente con i prodotti di idratazione e gran parte di loro non sono disponibili a promuovere il processo di corrosione delle armature metalliche [4]. Essendo il legame parzialmente reversibile, alcuni cloruri legati possono essere rilasciati nei pori interstiziali ed avere lo stesso comportamento e le identiche conseguenze dei cloruri liberi [1].

9.3 Contenuto di cloruri

9.3.1 Cloruri liberi

La permeazione dei cloruri, in grado di innescare il processo di corrosione nelle armature metalliche poste all'interno di malte e calcestruzzi, dipende dalla resistenza del legante al trasporto degli ioni di cloro [5,6,7].

Per determinare la concentrazione di cloruri liberi nelle diverse malte abbiamo seguito la procedura descritta nella norma UNI 9944, la quale ci permette di rilevare il profilo di penetrazione degli ioni cloruro. Le determinazioni possono essere eseguite sia per indagare sulle cause di un fenomeno di corrosione già avvenuto, sia per ricavare elementi di giudizio sul comportamento nel tempo dell'armatura.

Per stabilire la concentrazione dei cloruri liberi, i quattro campioni cilindrici di malta sottoposti ad analisi (REF, RCF, BCH e RCF + BCH) sono stati perforati attraverso l'utilizzo di un trapano a colonna, come raffigurato in Figura 9.1, alle profondità di 0-10 mm, 10-20 mm, 20-30 mm e 30-40 mm.



Fig. 9.1 - Trapano a colonna utilizzato per perforare i provini di malta.

Per evitare la contaminazione dei diversi campioni di polvere, raccolti alle diverse profondità di penetrazione, prima di procedere con le successive penetrazioni, abbiamo pulito la punta del trapano con un panno umido di carta e i fori con dell'aria compressa. Le polveri così ottenute sono state raccolte in una busta contrassegnata con la sigla del provino a cui corrispondevano (Figura 9.2).



Fig. 9.2 - Polveri raccolte da ogni foratura.

In figura 9.3 sono raffigurati i 4 provini di malta, sui quali è stato praticato il foro.



Fig. 9.3 - Provini di malta forati.

Ciascun campione di polvere, riversato all'interno di un contenitore di dimensioni ridotte, è stato pesato attraverso una bilancia di precisione (5 cifre decimali). Precedentemente ogni barattolo era stato anch'esso pesato rimuovendo tappo e controtappo. Una volta noto il peso delle polveri è stata aggiunta dell'acqua distillata seguendo un rapporto polvere/acqua pari a 1:4 in peso.

Di seguito (Tabella 9.1, 9.2, 9.3, 9.4) sono riportati i pesi dei provini e dell'acqua in funzione delle diverse profondità di penetrazione.

REF							
Profondità (mm)	Contenitore (g)	Polvere (g)	Acqua distillata (ml)				
0-10	11,93220	3,11889	12,51420				
10-20	14,47244	5,45920	21,91323				
20-30	14,42973	5,69198	22,82131				
30-40	14,90633	4,57442	18,32685				

 Tab 9.1 - Peso delle polveri del campione REF.

RCF							
Profondità (mm)	ndità (mm) Contenitore (g) Polvere (g)		Acqua distillata (ml)				
0-10	14,45664	3,68056	14,72412				
10-20	14,80909	6,19085	24,81940				
20-30	12,00915	5,26524	21,06950				
30-40	14,42300	4,42008	17,71186				

 Tab. 9.2 - Peso polveri del campione RCF.

 Tab. 9.3 - Peso polveri del campione BCH.

BCH							
Profondità (mm)	dità (mm) Contenitore (g) Polvere (g)		Acqua distillata (ml)				
0-10	14,46033	4,50483	18,07337				
10-20	14,46696	5,55996	22,25232				
20-30	14,79863	5,27807	21,13604				
30-40	14,83681	4,47015	17,93741				

RCF + BCH						
Profondità (mm)	Contenitore (g)	Polvere (g)	Acqua distillata (ml)			
0-10	11,91622	4,38071	17,55330			
10-20	11,94036	5,60093	22,43515			
20-30	11,93461	5,61254	22,46975			
30-40	11,80315	5,19277	20,81170			

 Tab. 9.4 - Peso polveri del campione RCF + BCH.

Le sospensioni ottenute (16 in totale) sono state miscelate all'interno di un agitatore per 24 ore al fine di sciogliere i cloruri liberi dai campioni solidi. Le varie sospensioni prima di essere inserite nel miscelatore sono state agitate manualmente in modo tale da rimuovere la posa depositata sul fondo di ogni barattolo. L'agitatore in questione è in grado di compiere quattro giri al minuto (Figura 9.4).

Le sospensioni, sopra menzionate, sono poi state filtrate, diluite con acqua distillata ed analizzate per determinare il contenuto di ioni cloruro liberi espressi come percentuale in peso sul cemento.



Fig. 9.4 - Agitatore al cui interno sono poste le diverse tipologie di sospensioni.

9.3.2 Risultati delle analisi svolte per determinare i cloruri liberi

Nella tabella che segue (Tabella 9.5), vengono riportate le concentrazioni di cloruro libero e la percentuale di cloruro rispetto alla quantità di cemento, per ogni tipologia di malta alla fine dei cicli bagnato-asciutto.

Campioni	Profondità	Polvere	Acqua	Cl	Cl ⁻ in acqua	Cl ⁻ sul peso della polvere	Cl ⁻ sul peso del cemento	Cl ⁻ sul peso del cemento
	[mm]	[g]	[ml]	[mg/L]	[mgCl ⁻]	[mgCl ⁻ /g polvere]	[mgCl ⁻ /g cemento]	[%]
	0-10	3,11889	12,51420	1523,8	19,070	6,114	27,547	2,8
DEE	10-20	5,45920	21,91323	982,9	21,539	3,945	17,776	1,8
KEF	20-30	5,69198	22,82131	163,4	3,728	0,655	2,951	0,3
	30-40	4,57442	18,32685	105,7	1,938	0,424	1,909	0,2
	0-10	3,68056	14,72412	1031,0	15,181	4,125	18,583	1,9
RCF	10-20	6,19085	24,81940	1113,9	27,647	4,466	20,120	2,0
	20-30	5,26524	21,06950	169,3	3,568	0,678	3,053	0,3
	30-40	4,42008	17,71186	50,4	0,892	0,202	0,909	0,1
	0-10	4,50483	18,07337	1468,5	26,541	5,892	26,651	2,7
BCU	10-20	5,55996	22,25232	823,9	18,334	3,297	14,916	1,5
всп	20-30	5,27807	21,13604	334,7	7,074	1,340	6,063	0,6
	30-40	4,47015	17,93741	44,4	0,796	0,178	0,805	0,1
	0-10	4,38071	17,55330	1390,0	24,399	5,570	25,194	2,5
	10-20	5,60093	22,43515	978,2	21,947	3,918	17,724	1,8
RCF+BCH	20-30	5,61254	22,46975	107,6	2,417	0,431	1,948	0,2
	30-40	5,19277	20,81170	121,8	2,536	0,488	2,209	0,2

 Tab. 9.5 - Valori delle concentrazioni di cloruri liberi.

In figura 9.5 sono stati rappresentati, su di un grafico Excel, i valori dei cloruri liberi, espressi come percentuale sul peso del cemento, in funzione delle varie profondità di penetrazione (espresse in mm).



Fig. 9.5 - Andamento dei cloruri liberi espressi in % sul peso del cemento.

9.3.4 Discussione dei risultati

Osservando la figura 9.5, si può notare che in tutte le diverse tipologie di malta, la concentrazione di cloruri liberi, espressi come percentuale sul peso del cemento, tende a diminuire all'aumentare della profondità di penetrazione. Questa tendenza però non viene rispecchiata dalla malta ottenuta con l'aggiunta di fibre di carbonio (RCF). Infatti, la percentuale di cloruri passa dall'1,9%, alla profondità di 0-10 mm, al 2,0% alla profondità di 10-20 mm. Tale aumento della concentrazione dei cloruri liberi nella malta RCF, potrebbe essere dovuto dal fatto che essendo più porosa delle altre, i cloruri penetrati nello strato più esterno (0-10 mm) siano poi usciti fuori.

Se ci soffermiamo nell'analizzare i cloruri liberi, presenti nelle diverse miscele, alla profondità di 10-20 mm, cioè in corrispondenza dello spessore del copriferro di rinforzo, possiamo notare che, al termine dei dieci cicli di bagnato-asciutto, la

percentuale di cloruri liberi in peso sul cemento è dell'1,8% per i provini REF e RCF + BCH, del 2% per il provino RCF e dell'1,5% per il provino BCH.

Da questo, si evince che la concentrazione dei cloruri liberi nella malta BCH è inferiore del 16% rispetto alla malta di riferimento (REF).

Al contrario la concentrazione di cloruri liberi nella malta ottenuta con l'aggiunta di fibre di carbonio (RCF) risulta essere superiore del 13% rispetto alla malta di riferimento (REF). La miscela ottenuta dalla combinazione di fibre di carbonio e biochar (RCF + BCH) presenta una percentuale di cloruri liberi paragonabile con quella di riferimento (REF).

Le concentrazioni di cloruri liberi nelle diverse tipologie di malta sono anche correlate alla loro rispettiva porosità. La malta ottenuta con la sola aggiunta di filler carboniosi (BCH), dalle analisi porosimetriche registrava la più bassa percentuale dei pori (13,1%), infatti risulta essere quella caratterizzata dalla più bassa percentuale di cloruri sul peso di cemento. Al contrario le malte RCF e RCF + BCH essendo caratterizzate dalla più alta percentuale di pori (rispettivamente 15,2% e 15,3%) sono anche quelle con la maggior percentuale di cloruri liberi.

Osservando i valori ottenuti dalle prove per determinare la resistenza alla polarizzazione (R_p), si evince che i valori più bassi di R_p sono stati registrati dalla malta ottenuta con l'aggiunta di fibre di carbonio (RCF) e da quella confezionata con la combinazione di fibre e filler carboniosi (RCF + BCH). Infatti, le armature immerse in queste due miscele, dato che danno i valori di R_p più bassi, sono quelle più suscettibili alla corrosione. L'elevata porosità di queste due malte permette un elevato ingresso di cloruri, registrando infatti le percentuali maggiori, che in generale determinano il processo di corrosione.

9.4 Cloruri totali

Come già descritto nel paragrafo 9.2, il contenuto totale dei cloruri è determinato come frazione del cloruro solubile in acido e può essere indentificato come la somma tra cloruri liberi e cloruri legati.

La concentrazione totale dei cloruri nelle diverse malte è stata determinata alla profondità di 10-20 mm, dopo dieci cicli bagnato-asciutto, su campioni di polvere. Tali campioni, provenienti dai quattro provini cilindrici di malta, precedentemente selezionati, sono stati tagliati tramite martello e scalpello verso l'interfaccia esterna in modo da ottenere dei residui con un peso compreso tra i 2 e i 5 grammi (Figura 9.6-9.9).



Fig. 9.6 - Campioni del provino REF selezionati per le analisi.



Fig. 9.7 - Campioni del provino RCF selezionati per le analisi.



Fig. 9.8 - Campioni del provino BCH selezionati per le analisi.



Fig. 9.9 - Campioni del provino RCF + BCH selezionati per le analisi.

Di seguito questi campioni sono stati sminuzzati e macinati attraverso l'utilizzo di un pestello e un mortaio in modo da ottenere delle polveri finissime. Abbiamo verificato che le polveri non venissero trattenute da un setaccio con apertura delle maglie corrispondente a 150 μ m (Figura 9.10).



Fig. 9.10 - Pestello, mortaio e setaccio con apertura delle maglie pari a 150 µm.

Le polveri così ottenute sono state riversate all'interno di quattro contenitori (uno per ogni tipologia di malta) come mostrato in figura 9.11.



Fig. 9.11 – Peso delle polveri dopo essere state macinate.

Successivamente, conoscendo già il peso dei quattro contenitori, abbiamo determinato, mediante l'utilizzo di una bilancia di precisione (cinque cifre decimali), il peso delle polveri, come mostrato in Tabella 9.6.

Peso delle polveri delle malte							
Campioni REF RCF BCH RCF + BCH							
Peso [g]	3,74510	3,06652	3,84822	3,28365			

Tab. 9.6 - Peso dei campioni in polvere soggetti ad analisi.

Così come per i cloruri liberi, la concentrazione totale di cloruro, espressa come percentuale rispetto al peso totale del cemento, è stata determinata seguendo la procedura descritta nella normativa UNI EN 14629. Ogni campione di polvere (5 grammi circa) è stato posto all'interno di un becher, avente una capienza di 250 ml, con 50 ml di acqua distillata e 50 ml di acido nitrico con rapporto 1:1.

La sospensione così ottenuta è stata riscaldata fino all'ebollizione e lasciata in questa condizione per un minuto.

In seguito, è stata filtrata su della carta filtro da 20 μ m e lavata con 50 ml di acqua calda distillata. Infine, la soluzione filtrata è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente e successivamente analizzata per determinare il contenuto di ioni cloruro totali espresso come percentuale sul peso del cemento [5].

9.4.1 Risultati delle analisi svolte per determinare i cloruri totali

Nella tabella di seguito (Tabella 9.7), sono riportate le concentrazioni dei cloruri totali e la percentuale di cloruri rispetto alla quantità di cemento, per ogni tipologia di malta.

Campioni	Profondità	Polvere [g]	Acido + acqua [ml]	Cl ⁻ [mg/L]	Cl ⁻ in acqua	Cl ⁻ sul peso della polvere	Cl ⁻ sul peso del cemento	Cl ⁻ sul peso del
	[mm]	[g]	[ml]	[mg/L]	[mgCl ⁻]	[mgCl ⁻ /g polvere]	[mgCl ⁻ /g cemento]	[%]
REF	10-20	3,74510	100,0	67,9083	6,791	1,813	8,170	0,8
RCF	10-20	3,06652	100,0	121,7301	12,173	3,970	17,885	1,8
ВСН	10-20	3,84822	100,0	86,7639	8,676	2,255	10,199	1,0
RCF+BCH	10-20	3,28365	100,0	188,0694	18,807	5,727	25,907	2,6

 Tab. 9.7 – Valori delle concentrazioni dei cloruri totali.

Di seguito, è stato riportato su di un grafico Excel, i valori dei cloruri totali, espressi come percentuale sul peso del cemento, in funzione della profondità (10-20 mm) (Figura 9.12).



Fig. 9.12 - Andamento dei cloruri totali espressi in % sul peso del cemento.

9.4.2 Discussione dei risultati

Osservando la Figura 9.12, possiamo notare che la malta realizzata con la combinazione di fibre di carbonio e filler carboniosi (RCF + BCH) presenta la maggior percentuale di cloruri totali sul peso del cemento, pari al 2,6%.

Al contrario la malta di riferimento (REF) è quella caratterizzata dalla minor percentuale di cloruri totali, pari allo 0,8%.

Le malte confezionate con la sola aggiunta di fibre di carbonio (RCF) e biochar (BCH) mostrano una percentuale dei cloruri totali rispettivamente pari all'1,8% e all'1%.

Da questo si evince che, la percentuale dei cloruri totali del provino BCH è maggiore del 25% rispetto al riferimento. Nelle malte RCF e RCF + BCH la percentuale dei cloruri è di gran lunga superiore alla malta di riferimento (rispettivamente del 119% e del 217%).

Per definizione, i cloruri totali sono ottenuti dalla somma dei cloruri liberi e dei cloruri legati. Paragonando i risultati ricavati dalla prova per la determinazione dei cloruri liberi, alla profondità di 10-20 mm, con quelli ottenuti dai cloruri totali, si può notare che i valori di quest'ultimi sono inferiori, il che non è possibile. Questo errore, probabilmente, è dovuto al diverso metodo di campionamento utilizzato per le due procedure. Infatti, abbiamo utilizzato il trapano a colonna a profondità controllata per il prelievo dei cloruri liberi, mentre martello e scalpello per il prelievo dei cloruri totali nell'intorno delle barre di armatura.

Soltanto nella malta ottenuta dalla combinazione di fibre e filler (RCF + BCH), alla profondità di 10-20 mm la percentuale dei cloruri totali risulta essere superiore rispetto a quella dei cloruri liberi.

Bibliografia

[1] "Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes"; Idawati Ismail, Susan A. Bernal, John L. Provis, Rackel San Nicolas, David G. Brice, Adam R. Kilcullen, Sinin Hamdan, Jannie S.J. van Deventer.
[2] Neville A. Chloride attack of reinforced concrete: an overview. Mater Struct 1995; 28:63–70.

[3] Mario Collepardi, Silvia Collepardi e Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo. EncoSrl.2014.

[4] Arya C, Buenfeld NR, Newman JB. Factors influencing chloride-binding in concrete. Cem Concr Res 1990;20(2):291–300.

[5] Tittarelli F, Mobili A, Giosuè C, Belli A, Bellezze T. Corrosion behaviour of bare and galvanized steel in geopolymer and Ordinary Portland Cement based mortars with the same strength class exposed to chlorides. Corros. Sci. 2018; 134 64-77.

[6] S. Mundra, M. Criado, S.A. Bernal, J.L. Provis, Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes, Cem. Concr. Res. 100 (2017) 385–397, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.006.

[7] S. Mundra, S.A. Bernal, J.L. Provis, Chloride-induced corrosion of steel in alkaliactivated cements: a review, 71 St RILEM Annu Week ICACMS 2017, Chennai, India, 2017, pp. 147–154.
10. Analisi porosimetriche delle malte a seguito dell'esposizione ai cloruri

10.1 Introduzione

I quattro provini di malta analizzati sono stati soggetti ad un'ulteriore analisi porosimetrica, svoltasi dopo l'esposizione dei campioni con una soluzione acquosa contenente 3,5% di NaCl.

Anche in questo caso, lo studio è stato effettuato seguendo la tecnica della porosimetria a intrusione di mercurio, che prevede l'infiltrazione del mercurio liquido che non bagna il materiale soggetto all'analisi, mediante l'utilizzo del porosimetro (§ 4.4).

10.2 Risultati della prova

Di seguito, sono riportati i risultati dell'analisi porosimetrica per ogni tipologia di malta:

Volume dei pori in percentuale dopo l'esposizione ai cloruri				
Campioni	REF	RCF	BCH	RCF + BCH
V _p (%)	10,4	12,0	11,8	12,6

 Tab. 10.1 - Volume dei pori in percentuale dopo l'esposizione ai cloruri.



Fig. 10.1 - Volume dei pori in percentuale dopo l'esposizione ai cloruri.



Fig. 10.2 - Variazione del volume in funzione del diametro dei pori dopo l'esposizione ai cloruri.



Fig. 10.3 - Andamento volume cumulativo in funzione della dimensione dei pori dopo l'esposizione ai cloruri.

10.2.1 Discussione dei risultati

Come si può notare dai grafici dell'analisi porosimetrica, confrontando le malte, si può affermare che:

 Tutte le malte che presentano delle aggiunte conduttive sono caratterizzate da una maggior percentuale di pori rispetto alla malta di riferimento (REF). Nello specifico, la malta con l'aggiunta di fibre (RCF) presenta una percentuale dei pori maggiore del 15%, quella con l'aggiunta di biochar (BCH) maggiore del 13%, mentre quella ottenuta con la combinazione di fibre e filler carboniosi (RCF + BCH) maggiore del 20% rispetto al provino di riferimento.

In generale possiamo affermare che tutti i campioni mostrano una porosità ridotta a fine prova rispetto ai valori ottenuti dopo i 28 giorni di stagionatura. Questo aspetto era prevedibile, poiché più si va avanti nel tempo, più l'idratazione prosegue e come conseguenza si ha una diminuzione della porosità.

Come espresso in precedenza, il provino di riferimento (REF) presenta la minor porosità totale ed è anche quello con i pori più spostati verso diametri più piccoli $(0,02-0,04 \ \mu m)$.

Le altre malte confezionate con aggiunte conduttive (RCF e BCH) hanno porosità paragonabili, mentre soltanto quella realizzata con la combinazione di fibre e filler (RCF + BCH) mostra la presenza di pori di grandi dimensioni nell'intorno compreso tra 0,5 e 5 µm.

11. Conclusioni

La seguente sperimentazione, che rientra all'interno del progetto europeo EnDurCrete, è incentrata sullo studio di una nuova classe di materiali cementizi, denominati "selfsensing", cioè in grado di autodiagnosticare il proprio stato di salute.

Questa proprietà deriva dall'aggiunta, all'interno della matrice cementizia, di materiali conduttivi con buone proprietà elettriche.

In particolare, le aggiunte conduttive utilizzate all'interno delle varie malte sono essenzialmente due: fibre di carbonio riciclate e filler carboniosi (biochar).

Sono state realizzate quattro malte cementizie:

- Una di riferimento (REF), caratterizzata dall'assenza di aggiunte conduttive;
- Una confezionata con le solo fibre di carbonio riciclate (RCF);
- Una confezionata con l'aggiunta di solo filler carbonioso (BCH);
- Infine, una realizzata con la combinazione di fibre di carbonio e biochar (RCF + BCH).

Gli obiettivi della tesi erano di analizzare, in uno primo stadio, la porosità delle varie malte e determinare l'assorbimento d'acqua per capillarità. In un secondo momento, valutare l'andamento della corrosione, per verificare se l'aggiunta di questi materiali conduttivi potesse influire o meno sul rischio di corrosione delle armature immerse, in funzione sia dell'impedenza elettrica (determinata nell'elaborato di tesi precedente), sia delle analisi svolte per la determinazione dei cloruri permeati durante l'esposizione dei provini a cicli di bagnato-asciutto in una soluzione acquosa contenente il 3,5% di NaCl.

I risultati ottenuti mostrano che:

Le malte realizzate con l'aggiunta di fibre di carbonio (RCF) e con la combinazione di fibre e filler carboniosi (RCF + BCH), presentano un aumento dei pori rispetto alla malta di riferimento, spostando leggermente il diametro medio di pori verso valori compresi tra 0,6 e 0,8 μm. Di conseguenza questo aspetto favorisce un maggior assorbimento del quantitativo d'acqua per

capillarità. Avendo svolto un'ulteriore analisi porosimetrica, dopo l'esposizione ai cloruri, gli stessi provini mostrano una porosità ridotta a fine prova rispetto ai valori ottenuti dopo 28 giorni di stagionatura. Ci aspettavamo tale risultato poiché all'aumentare del tempo, aumenta l'idratazione, diminuisce la porosità e il cloruro depositato può chiudere i pori.

- Nell'elaborato di tesi precedente, è stato osservato che prima di iniziare i cicli, il valore più alto di impedenza elettrica è stato registrato dalla malta di riferimento (REF), mentre le altre presentano dei valori inferiori. Il materiale migliore, dal punto di vista dell'impedenza elettrica, poiché più conduttivo, è stato quello realizzato con la combinazione di fibre e filler carboniosi (RCF + BCH). Le prove svolte hanno mostrato che i valori di impedenza elettrica maggiori si sono registrati, come aspettato, in asciutto.
- L'andamento della corrosione delle barre di armatura è influenzato dal tipo di aggiunta conduttiva utilizzata nel confezionare le varie malte. Come aspettato, i potenziali di corrosione e la resistenza alla tendono a registrare valori più elevati nelle misurazioni in asciutto e valori più bassi nelle misurazioni in bagnato. Le analisi svolte nella tesi precedente hanno mostrato che il provino di riferimento (REF) presentava i valori di potenziale di corrosione maggiori, mentre la malta confezionata con l'aggiunta di fibre di carbonio (RCF) ha registrato il valore più basso. Tali valori però non sono stati del tutto confermati dalle misure di resistenza alla polarizzazione in cui si nota che mentre i valori più bassi di resistenza di polarizzazione sono stati registrati dal provino contenente fibre di carbonio (RCF), i valori di R_p maggiori sono stati registrati dalla malta di riferimento senza aggiunte conduttive (REF) e dalla malta contenente biochar e fibre di carbonio (RCF + BCH), per tutto il tempo di prova.
- Le analisi svolte per determinare la concentrazione di cloruri liberi, hanno mostrato che in tutte le malte, ad eccezione del provino RCF, la concentrazione dei cloruri tende a diminuire all'aumentare della profondità di penetrazione. La concentrazione dei cloruri liberi è correlata alla porosità delle diverse tipologie

di malta. Le malte RCF e RCH + BCH essendo caratterizzate dalla più alta percentuale dei pori, sono anche quelle con la maggior percentuale di cloruri liberi. Oltretutto, le due miscele registrano i più bassi valori della resistenza alla polarizzazione. Questo fa sì che le armature immerse all'interno di queste due malte siano più suscettibili alla corrosione (aspetto verificato anche nelle analisi autoptiche svolte sulle barre di armatura). Al contrario, le analisi svolte per determina la concentrazione dei cloruri totali mostrano un errore dovuto, probabilmente, al diverso metodo di campionamento utilizzato per le due procedure.

Comunque sia possiamo affermare che il rischio di corrosione, promosso dai cloruri delle armature aumenta, anche se solo leggermente, se queste si trovano immerse in malte preparate con l'unione di fibre di carbonio e biochar (RCF + BCH).