



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di laurea in Ingegneria Civile e Ambientale

**VALUTAZIONE DELLA CORROSIONE DI ARMATURE IN
ACCIAIO NERO E ACCIAIO ZINCATO IN CONGLOMERATI A
BASE DI CEMENTO PORTLAND E CEMENTO CSA**

**EVALUATION OF THE CORROSION OF BLACK AND
GALVANIZED STEEL BARS IN CONGLOMERATES BASED ON
PORTLAND AND CSA CEMENT**

Relatore:

Prof.ssa Francesca Tittarelli

Tesi di laurea di:

Sebastiano Isidori

Correlatore:

Prof. Tiziano Bellezze

A.A 2022/2023

SOMMARIO

Capitolo 1: PREMESSA E OBIETTIVO DELLA TESI.....	4
1.1 Introduzione.....	4
Capitolo 2: MATERIALI.....	6
2.1 Malte/Betoncini.....	6
2.2 Cementi tradizionali.....	7
2.2.1 Idratazione degli alluminati.....	11
2.2.2 Idratazione dei silicati.....	12
2.3 Cementi solfoalluminosi.....	13
Capitolo 3: CORROSIONE DELLE BARRE DI ARMATURA.....	16
3.1 Introduzione e definizione di corrosione.....	16
3.1.1 Carbonatazione del calcestruzzo.....	19
3.1.2 Penetrazione del cloruro.....	20
3.2 Zincatura delle armature.....	21
3.2.1 Rivestimenti superficiali.....	21
3.2.2 La protezione elettrochimica.....	21
3.2.3 La zincatura a caldo.....	23
3.2.3.1 Fase metallurgica.....	24
3.2.3.2 Struttura della ricopertura.....	25
Capitolo 4: FASE SPERIMENTALE.....	27
4.1 Introduzione.....	27
4.2 Analisi interfaccia barra-conglomerato.....	27
4.3 Analisi visiva barre nere.....	30
4.3.1 Discussione dei risultati.....	33

4.4 Analisi metallografica.....	34
4.4.1 Discussione dei risultati.....	43
Capitolo 5: CONCLUSIONI.....	44
5.1 Correlazione dei risultati con studi precedenti.....	44
5.2 Epilogo.....	54
Capitolo 6: BIBLIOGRAFIA.....	55

Capitolo 1: PREMESSA E OBIETTIVO DELLA TESI

1.1 Introduzione:

É cresciuta, negli ultimi tempi, l'attenzione verso il tema dell'impatto ambientale; a questo proposito, l'ambito delle costruzioni è uno dei più inquinanti ed energivori del pianeta.

L'obiettivo della sostenibilità ambientale è raggiungibile riducendo i consumi energetici; infatti, la produzione di energia richiede l'utilizzo di combustibili fossili che emettono anidride carbonica (CO₂).

L'uso continuo del cemento Portland ordinario comporta un elevato consumo di energia ed emissioni di CO₂, che ha attirato grande attenzione nel campo delle costruzioni.

Le aziende del cemento, collaborando con la comunità scientifica, per ottenere risultati hanno provato diversi approcci, come:

- aumentare le miscele con contenuto inferiore di legante Portland;
- utilizzare fonti energetiche e materie prime alternative nella produzione di OPC (cemento Portland ordinario);
- Sviluppare cementi alternativi a basso contenuto di CO₂.

La costante necessità di trovare tecnologie ecosostenibili ha portato allo sviluppo di materiali a minore impatto ambientale, tra i quali il cemento a base di solfoalluminato di calcio (CSA) è la soluzione per maggiori benefici ambientali, minori emissioni di CO₂ e buone proprietà tecniche.

Questo materiale può essere impiegato rispettando l'ambiente e riuscendo a mantenere prestazioni elevate, con tempi di messa in servizio brevi e operando su strutture moderne e storiche con la stessa efficienza prestazionale.

Lo scopo di questo studio è confrontare un conglomerato a base di CSA e uno a base di cemento portland della stessa classe di resistenza valutando il comportamento alla corrosione di barre di acciaio immerse nei due diversi tipi di matrici dopo carbonatazione accelerata.

Verranno mostrati e documentati i risultati della relativa fase sperimentale in laboratorio. Questa ha comportato l'analisi visiva e metallografica delle barre di acciaio immerse in provini confezionati con un betoncino a base di CSA e uno a base di cemento Portland.

Capitolo 2: MATERIALI

2.1 Malte e betoncini:

Malte e betoncini sono conglomerati composti da:

- legante (es. cemento e/o calce),
- acqua,
- inerti fini (es. sabbia)
- additivi

in proporzioni tali da conferire all'impasto bagnato lavorabilità e resistenza meccanica allo stato asciutto, dopo la presa e l'indurimento.

Possiamo classificare le malte/betoncini in:

Malta aerea: costituita da calce aerea, sabbia e acqua o anche da gesso e acqua. Non hanno un'elevata resistenza meccanica e la presenza di gesso comporta un'elevata igroscopicità. Per questo motivo è consigliata per la finitura.

Malta idraulica: costituita da calce idraulica, sabbia e acqua. Avendo una resistenza meccanica maggiore rispetto alla malta aerea, possono essere utilizzate anche nelle strutture edilizie purché leggere e non soggette a eccessive sollecitazioni.

Malte bastarde: composte da più leganti, sabbia e acqua. La più comune è costituita da cemento, calce, sabbia e acqua. Presenta maggiori resistenze meccaniche rispetto alle malte di sola calce e minori problemi di ritiro rispetto alle malte di solo cemento.

Il calcestruzzo differisce dalla malta/betoncino nella sua composizione, dato che nel mix design c'è un aggregato più grossolano (ghiaia, pietrisco) naturale o artificiale (grani da 5 a 30 mm).

L'attuale norma UNI EN 1504:2006 definisce le proprietà meccaniche a compressione delle malte attraverso quattro classi di resistenza:

Classe R1 $10 \text{ MPa} \leq R_c < 15 \text{ MPa}$

Classe R2 $15 \text{ MPa} \leq R_c < 25 \text{ MPa}$

Classe R3 $25 \text{ MPa} \leq R_c < 45 \text{ MPa}$

Classe R4 $R_c \geq 45 \text{ MPa}$.

2.2 Cementi tradizionali:

Il cemento Portland è una polvere finemente macinata costituita principalmente da silicato di calcio e in misura minore da alluminato di calcio. Mescolato con acqua forma una pasta e si indurisce a temperatura ambiente. La messa in opera è caratterizzata dal susseguirsi di due fasi dette:

Fase di presa, durante la quale l'impasto passa da una consistenza plastica a una consistenza rigida mantenendo la sua forma;

Fase di indurimento, in cui la forma realizzata acquista gradualmente resistenza meccanica ed è quindi resistente alle sollecitazioni.

In sostanza, il cemento è una polvere che, miscelata con acqua in un rapporto di circa 2:1, può formare una massa modellabile che indurisce nel giro di poche ore perdendo la sua originaria plasticità e quindi, entro un giorno, acquista la durezza tipica della pietra naturale e può sopportare notevoli sollecitazioni meccaniche.

Con l'entrata in vigore della normativa europea UNI EN 197/1, si sono riuniti tutti i tipi di cemento prodotti nei diversi Stati dell'Unione Europea sotto un'unica classificazione.

Questa norma prevede 25 tipi di cemento, 6 classi di resistenza per un totale di 150 teoricamente possibili. Le classi di resistenza del cemento non stabiliscono la resistenza a compressione con quel cemento, ma individuano una scala di potenzialità dei vari cementi. Le 6 classi di resistenza vengono stabilite dal produttore di cemento attraverso una procedura standardizzata:

- stesso rapporto acqua/cemento (0,5),
- stesso rapporto sabbia/cemento (3),
- stesso tipo di sabbia,
- stessa tipologia di provini (prismatici 4x4x16 cm),
- stessa stagionatura (U.R.>95%, T=25 °C).

Nel 2021 si è avuto un aggiornamento della norma, la UNI EN 197-5. Questa include 2 tipologie di cementi ternari, denominate Cemento Portland composito e Cemento composito, designate rispettivamente con le sigle CEMII/C-M e CEM VI. I primi rappresentano uno sviluppo dei cementi Portland composti CEM II/(A,B)-M della UNI EN 197-1. I secondi che contengono, oltre al clinker e alla loppa, un altro costituente scelto tra pozzolana naturale, cenere volante silicea e il calcare, rappresentano una novità. Un uso del calcare fino al limite del 20% rappresenta un aspetto importante della composizione di questi nuovi cementi. Questo è un utile strumento per migliorare le prestazioni meccaniche a breve termine conseguente all'azione attivante che questo componente, neutrale per quanto riguarda le proprietà meccaniche, svolge sui processi di idratazione del clinker e degli altri costituenti.

Le classi di resistenza del cemento sono le seguenti:

Classe di resistenza	Resistenza a compressione (Mpa) minima garantita a:		
	2 giorni	7 giorni	28 giorni
32,5 N	-	16	32,5
32,5 R	10	-	32,5
42,5 N	10	-	42,5
42,5 R	20	-	42,5
52,5 N	20	-	52,5
52,5 R	30	-	52,5

(Tabella 1- classi di resistenza del cemento)

I tempi di inizio presa per ogni classe di resistenza normalizzata sono i seguenti:

Classe 32.5: $t \geq 75$ min;

Classe 42.5: $t \geq 60$ min;

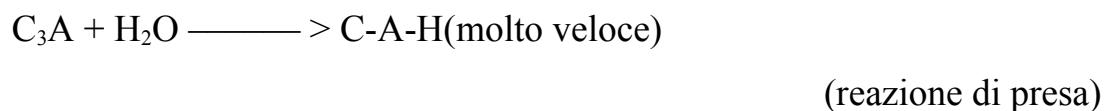
Classe 52.5: $t \geq 45$ min.

Il tipo di cemento maggiormente utilizzato è il cemento Portland. Questo viene usato come legante nella preparazione del calcestruzzo. L'inventore fu, nel 1824, il costruttore Joseph Aspdin, che gli ha dato lo stesso nome della pietra di Portland, un'isola nella contea di Dorset, in Inghilterra.

Viene prodotto portando ad alte temperature (circa 1450 gradi Celsius) un'opportuna miscela di terre naturali e/o artificiali (calcare, argilla, ceneri di pirite, ecc.) e successivamente macinando il prodotto della cottura (clinker di cemento Portland).

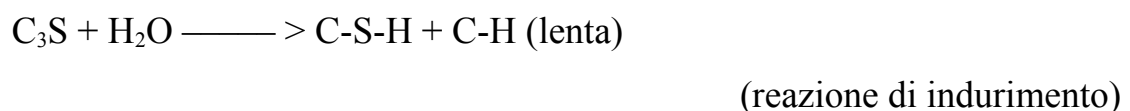
Poiché il clinker da solo presenta limitazioni pratiche quando miscelato con acqua (presa rapida e difficoltà di trasporto e posa), viene co-macinato con una certa quantità di minerale solfato (gesso o anidride) in misura del 4/8% in peso di cemento. Il clinker Portland è caratterizzato dall'80% di silicato (C_3S e C_2S), per il quale l'idratazione è responsabile dello sviluppo delle proprietà meccaniche, e dal 20% di alluminato (C_3A e C_4AF). Mescolando acqua e cemento Portland, inizia l'idratazione dei vari ingredienti.

L'impasto è inizialmente plastico e facilmente lavorabile, poi, man mano che avviene l'idratazione, la quantità di acqua libera diminuisce, l'impasto perde la sua plasticità e diventa sempre meno malleabile, fino a solidificarsi completamente; questa fase è chiamata fase di presa ed è descritta dalla seguente formula chimica:



Una volta avvenuta l'idratazione, continua, con velocità minore, un periodo noto come fase di indurimento, che può durare mesi o addirittura anni.

Durante questa fase avviene un processo di stagionatura durante il quale si sviluppa e continua a consolidarsi la resistenza meccanica della pasta di cemento ed è descritta dalla seguente formula chimica:



2.2.1 Idratazione degli alluminati:

Il ferrato alluminato tetracalcico (C_4AF) e soprattutto l'alluminato tricalcico (C_3A) reagiscono rapidamente con l'acqua senza contribuire in modo significativo allo sviluppo delle resistenze meccaniche se non per un rapido, ma debole incremento nelle prime ore. In sostanza, la rapida reazione dell'alluminato con l'acqua è accompagnata da un'immediata perdita di duttilità (presa rapida), senza un aumento significativo della resistenza meccanica. Dipende dalla morfologia dei cristalli C-A-H (alluminati di calcio idrato), principalmente a lamelle esagonali o cristalli cubici, ed è quindi poco favorevole allo sviluppo della resistenza meccanica.

Per ovviare allo svantaggio della presa rapida (< 60 minuti), che comporterebbe l'impossibilità di trasportare e gettare calcestruzzo fresco per tempi piuttosto lunghi, viene aggiunto del gesso ($CaSO_4 \times 2H_2O$), che ha la specifica funzione di rallentare la velocità di idratazione degli alluminati mediante la formazione di ettringite.

2.2.2 Idratazione dei silicati:

L'idratazione del silicato è caratteristica della fase di indurimento del cemento Portland. Il silicato tricalcico (C_3S), rispetto al silicato bicalcico (C_2S), reagisce con l'acqua e sviluppa una corrispondente resistenza meccanica più velocemente. Ad ogni modo, per entrambi i silicati, la reazione di idratazione e la resistenza meccanica sono trascurabili nelle prime ore, così come l'elevata resistenza meccanica che si sviluppa è quasi identica anche a quella osservata alle lunghe stagionature.

Il prodotto di questi silicati, chiamato silicato di calcio idrato (C-S-H), è responsabile della resistenza meccanica della pasta cementizia; è formato da prodotti fibrosi costituiti da piccole particelle solide sotto forma di lamine molto sottili, tra le quali ci sono spazi della stessa grandezza, detti pori di gel.

Immediatamente dopo la miscelazione, la reazione non è ancora iniziata in modo marcato e il sistema è relativamente liquido. La presa ha inizio quando le fibre iniziano a toccarsi e il sistema perde la sua originaria plasticità; L'indurimento avviene quando le fibre, già allungate dalla graduale idratazione del silicato, si intersecano provocando la solidificazione del sistema.

2.3 Cementi solfoalluminosi:

Questo cemento contiene alluminato di calcio in quantità variabili. Di conseguenza si può ottenere un'elevata resistenza anche dopo una breve stagionatura; infatti, lo sviluppo della resistenza è molto più rapido che con altri cementi. Il vantaggio del suo utilizzo deriva dalla possibilità di confezionarlo con scarti delle centrali elettriche o dell'industria metallurgica (ceneri volanti, scorie d'altoforno o fumi di silicio) con due vantaggi significativi:

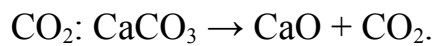
La riduzione del clinker limiterà le emissioni di anidride carbonica;

Riciclare gli scarti.

La produzione del cemento solfoluminoso, nato negli anni '30, è diventata rilevante solamente a partire dagli anni '70 e '80. A differenza dei più diffusi e conosciuti cementi Portland, la fase mineralogica idraulicamente attiva non è silicato di calcio, ma una fase costituita da solfoalluminato di calcio sintetizzato con materie prime quali bauxite, calcare e gesso. La produzione di clinker CSA avviene in un forno rotante a 1300°C, che presenta un vantaggio ambientale rispetto alla produzione di clinker Portland, perché la temperatura di cottura della materia prima è inferiore (1300°C contro i circa 1500°C del clinker Portland), ma anche per la minore generazione di CO₂ legata al fatto che il contenuto di calcare è significativamente inferiore a quello del clinker Portland.

Per quanto riguarda l'ecosostenibilità possiamo dire che il processo di estrazione delle materie prime, confezionamento e trasporto della miscela in cantiere, richiede una piccola quantità di energia ed emette una quantità minore di anidride carbonica.

La quota maggiore di emissioni e consumi è legata alla produzione di cemento. Questo ciclo di produzione del legante influisce sull'ambiente attraverso emissioni dirette e indirette di gas serra. Infatti, il processo di calcinazione, ovvero cottura del calcare per produrre ossido di calcio, rilascia direttamente



Questa reazione rappresenta circa il 50% di tutte le emissioni derivanti dalla produzione di cemento e contribuisce a circa il 4% delle emissioni globali, più di 4 miliardi di tonnellate di cemento prodotte ogni anno. Inoltre, vi è un rilascio indiretto di CO_2 per riscaldare il forno utilizzando petrolio, carbone o gas naturale. Ciò rappresenta circa il 40% delle emissioni nel ciclo di produzione del cemento.

I cementi a base di solfoalluminato di calcio (CSA) rappresentano un buon compromesso tra il ridotto impatto ambientale che generano e le buone prestazioni meccaniche che sviluppano.

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

Inoltre, permette di ottenere una riduzione del 62% circa dell'emissione di CO_2 nell'ambiente, grazie alla contenuta presenza di carbonato di calcio (CaCO_3) tra le materie prime e il minor consumo di combustibile fossile durante la fase di cottura.

Il cemento solfoalluminato, a differenza del cemento tradizionale, indurisce rapidamente e sviluppa un'elevata resistenza iniziale.

Questo comportamento è principalmente regolato dall'ettringite ($C_6AS.3H_{32}$), prodotta dall'idratazione di C_4A_3S- , con solfato di calcio come parte del clinker aggiunto.

Il clinker solfoalluminoso è costituito da circa il 35% di calcare, il 30% di gesso naturale e il 35% di bauxite; al contrario, il clinker Portland è composto per l'80% da calcare e per il 20% da argilla.

Le caratteristiche principali del cemento solfoalluminato sono:

- Rapido sviluppo della resistenza: infatti, i cementi CSA possono raggiungere la stessa resistenza che il cemento Portland raggiunge in 28 giorni in sole 24 ore;
- Basso ritiro: i CSA richiedono circa il 50% in più di acqua per un'idratazione ottimale rispetto al cemento Portland lasciando meno acqua che può causare problemi di ritiro;
- Maggiore durabilità delle matrici;
- Alta resistenza ai cicli gelo-disgelo;

Un difetto del CSA è che l'alluminia presente nella bauxite non è facilmente reperibile e ciò comporta un aumento dei costi di produzione.

Capitolo 3: CORROSIONE DELLE BARRE DI ARMATURA

3.1 Introduzione:

Le strutture in cemento armato devono raggiungere una vita utile che vada dai 50 fino ai 100 anni per le opere sensibili. Quindi la durabilità è una caratteristica molto importante, correlata alla capacità del calcestruzzo di proteggere l'armatura metallica dai processi corrosivi dovuti all'esposizione agli agenti aggressivi presenti nell'acqua, nell'aria e nel suolo. La durabilità è legata strettamente all'effetto dell'ambiente su una struttura. Detto ciò, sono state previste con la norma UNI-EN 206 6 classi di esposizione ambientale (XO, XC, XD, XS, XF e XA che vediamo nel dettaglio in figura), per ciascuna delle quali ci sono più sottoclassi, ad eccezione della classe XO.

		Rck45 Rck40 Rck37 Rck35 Rck30 Rck25 Rck20 Rck15 Rck10									
XO		ASSENZA DI RISCHIO DI CORROSIONE O ATTACCO									
CARBONATAZIONE											
0,65 - 0,60	XC1	AGGREGATO NON BASTANTE BASTANTE									
0,60 - 0,55	XC2	BASTANTE BASTANTE	✓								
0,55 - 0,50	XC3	UNIDITÀ MODERATA	✓	✓							
0,50 - 0,45	XC4	COLICAMENTE BASTATO ED AGGREGATO	✓	✓	✓						
CLORURI											
ESPOSIZIONE ALL'ACQUA DI MARE											
0,50 - 0,45	XS1	ESPOSIZIONE A RISCHIO SALINITÀ NON IN CONTATTO CON L'ACQUA									
0,45 - 0,40	XS2	BASTATO, BASTANTE	✓								
0,40 - 0,35	XS3	COLICAMENTE BASTATO ED AGGREGATO	✓	✓							
CLORURI											
ESPOSIZIONE ALL'ACQUA DI MARE											
0,55 - 0,50	XD1	UNIDITÀ MODERATA									
0,50 - 0,45	XD2	BASTATO, BASTANTE	✓								
0,45 - 0,40	XD3	COLICAMENTE BASTATO ED AGGREGATO	✓	✓							
ATTACCO CHIMICO											
0,55 - 0,50	XA1	AMBIENTE CHIMICO NON AGGRESSIVO									
0,50 - 0,45	XA2	AMBIENTE CHIMICO AGGRESSIVO	✓								
0,45 - 0,40	XA3	AMBIENTE CHIMICO AGGRESSIVO	✓	✓							
GELO/DISEGLO											
CON PRESENZA DI SALI DISGELANTI											
0,55 - 0,50	XF1	MODERATA, NATURAZIONE DI SALI DISGELANTI									
0,50 - 0,45	XF2	BASTATA, NATURAZIONE (PRESENZA DI SALI DISGELANTI)	✓								
0,50 - 0,45	XF3	UNIDITÀ MODERATA, NATURAZIONE DI SALI DISGELANTI	✓	✓							
0,45 - 0,40	XF4	GRADO ELEVATO DI NATURAZIONE, PRESENZA	✓	✓	✓						

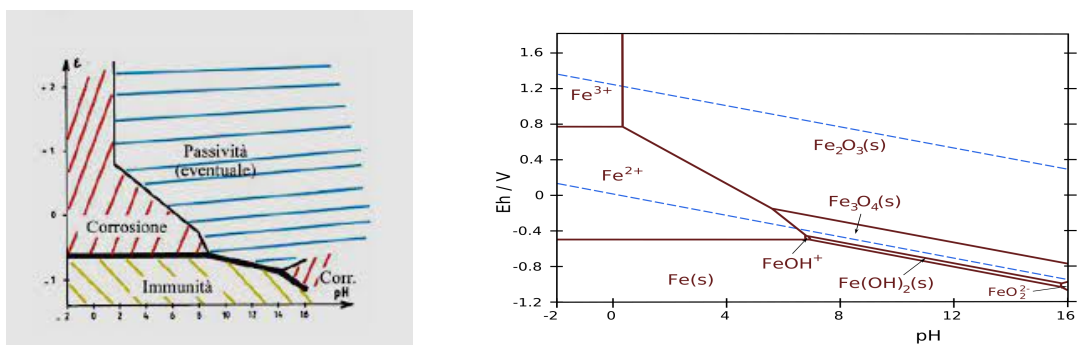
(Figura 1- tabella classi di esposizione ambientale, colabeton.it)

Quando l'armatura è immersa in una matrice cementizia si forma uno strato di ossido ferrico protettivo, che impedisce il passaggio di acqua e aria.

La velocità di corrosione si riduce notevolmente a causa dello strato superficiale di ossido o idrossido che rende il metallo passivato.

Questa condizione si crea quando il calcestruzzo è confezionato in maniera corretta e posto in opera ed in ambiente fortemente alcalino, cioè quando il pH è maggiore di 13.

L'importanza del pH è dimostrata dai diagrammi potenziale/pH introdotti da Marcel Pourbaix. Questi diagrammi consentono di determinare la tendenza termodinamica dei metalli a corrodere o meno al variare del pH e anche di valutare le condizioni in cui è probabile che i metalli si passivino. Quindi sono una rappresentazione delle possibili condizioni all'equilibrio di un sistema elettrochimico in soluzione acquosa, a temperatura di 25 °C e pressione di 1 atm.



(Figura 2- diagrammi di Pourbaix, materiale didattico UniNa)

Dai diagrammi si può notare come la corrosione sia possibile in due zone:

A bassi valori di pH, attraverso formazione di Fe²⁺ a basso potenziale (o di Fe³⁺ a più alti potenziali);

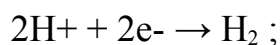
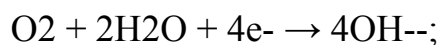
Ad alti valori di pH (zona Fe(OH)₂). Il ferro è stabile a bassi potenziali (zona di immunità) e può essere protetto nelle zone di passivazione dove è possibile che si formino ossidi Fe₃O₄ e Fe₂O₃ rispettivamente a bassi e ad alti potenziali.

Quindi al di sopra della retta tratteggiata superiore si ha una corrosione da idrogeno e ossigeno, per ogni condizione di pH potenziale.

In questo caso, il ferro nel materiale cementizio, è penalizzato perché tende a perdere le sue caratteristiche protettive nel tempo permettendo la corrosione delle armature. In generale possiamo definire la corrosione come 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.

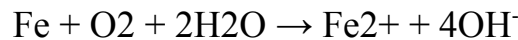
La corrosione avviene secondo un meccanismo elettrochimico, come risultato di quattro processi:

- Una reazione anodica di ossidazione del metallo che produce ioni metallici e rende disponibili altri processi: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$
- La conduzione degli elettroni nel metallo dall'anodo al catodo; una reazione catodica di riduzione di una specie chimica (di solito l'ossigeno e l'idrogenione) che consuma al catodo gli elettroni resi disponibili dal processo anodico:



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

La reazione globale del processo di corrosione è la seguente:

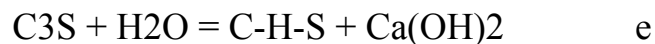


Per la corrosione delle armature, si avrebbe quindi la trasformazione dell'acciaio, composto principalmente da ferro, in ruggine formata da ossidi di ferro porosi, non coesivi e voluminosi. Questo processo si può innescare grazie a due fenomeni denominati:

-CARBONATAZIONE -PENETRAZIONE DEL CLORURO

3.1.1 Carbonatazione del calcestruzzo:

La carbonatazione del calcestruzzo è intesa come la formazione di carbonato di calcio nella massa di questo materiale allo stato indurito. Per effetto della carbonatazione il pH del calcestruzzo diminuisce e si creano le condizioni favorevoli all'ossidazione dell'armatura metallica presente nella struttura. In particolare, le sostanze che provocano questo fenomeno sono l'anidride carbonica, l'ossigeno e l'acqua contenuta sotto forma di vapore acqueo nell'aria. Mentre avviene la presa e l'indurimento del calcestruzzo, i leganti si idratano per formare composti della famiglia C-H-S (idrossido di silicato di calcio) e idrossido di calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



L'alcalinità del calcestruzzo può arrivare a valori di pH maggiori di 13 grazie alla presenza dell'idrossido di calcio formatosi e questa basicità del composto promuove la formazione del film protettivo di ossido di ferro (Fe_2O_3), che riveste i tondini metallici, ovvero la passivazione delle armature.

Questa pellicola protettiva impedisce il contatto dell'armatura con ossigeno e acqua, contrastando la formazione di ruggine.

Tuttavia, l'idrossido di calcio, che si forma durante l'idratazione del cemento, e l'anidride carbonica associata alla penetrazione dell'aria, formano il carbonato di calcio: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$

Che neutralizzando l'alcalinità del cls abbassa il pH a valori minori di 11. Questa riduzione del pH causa la depassivazione dei tondini metallici, ovvero la pellicola protettiva dell'armatura diventa porosa ed incoerente, permettendo all'ossigeno ed all'acqua di attaccare l'armatura metallica. L'acqua e l'ossigeno determinano l'ossidazione del ferro secondo la reazione:

$2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe(OH)}_2$ (ruggine).

3.1.2 Penetrazione del cloruro:

Con la presenza dello ione Cl^- sui ferri di armatura si può arrivare ugualmente alla depassivazione delle armature metalliche. La corrosione da cloruri è solitamente di tipo locale con attacchi penetranti, che si presentano come crateri circondati da zone non corrose (questo tipo di corrosione è detto pitting). Nel caso di una elevata quantità di cloruri e col diminuire del pH, il film può essere distrutto su ampie zone delle armature. La penetrazione dei cloruri può essere dovuta all'applicazione, in inverno, di sali disgelanti sulle pavimentazioni o alla presenza di acque marine; anche qui il fenomeno corrosivo viene alimentato da ossigeno e acqua.

3.2 Zincatura delle armature:

3.2.1 Rivestimenti superficiali:

Per proteggere le strutture metalliche dalle aggressioni esterne, è possibile utilizzare un rivestimento protettivo tramite vernici, smalti, materiale metallico, rivestimenti metallici. In generale i metodi protettivi migliori sono quelli che generano un'unica struttura. In tal modo possono essere garantite le condizioni di aderenza, impermeabilità, resistenza all'abrasione e alla corrosione chimica e flessibilità della protezione. Tali coperture protettive possono essere ottenute mediante sistemi elettrochimici.

3.2.2 La protezione elettrochimica:

Nei metodi elettrochimici si sfruttano a proprio vantaggio gli stessi fenomeni che stanno alla base della corrosione.

Il primo metodo consiste in una protezione elettrica in cui il flusso di corrente che sottrae elettroni viene contrastato applicando un secondo circuito antagonista, il quale provoca una corrente in senso contrario a quella originaria.

Per quanto riguarda il secondo caso, i processi corrosivi si rivelano tanto più intensi quanto più è differente il comportamento elettrochimico dei materiali accoppiati. Partendo da evidenze sperimentali, è stata stilata una classifica dei materiali metallici tecnicamente più rilevanti, in ordine decrescente di vulnerabilità alla corrosione, o, viceversa, di crescente capacità a mantenersi inalterati (nobiltà).

Mettendo in contatto in ambiente elettrolitico due materiali metallici si verifica che il composto che precede nella serie di nobiltà funge da cosiddetto “corpo sacrificale” cioè si corrode e in tal modo preserva l'altro materiale.

Si è creata quindi una cella elettrolitica in cui il materiale più nobile funge da catodo mentre il ruolo dei materiali che si sacrificano è anodico. E pertanto si parla di anodi sacrificali.

Per realizzare la protezione elettrolitica si preferisce sfruttare lo zinco perché dal punto di vista economico e applicativo è più vantaggioso. Infatti, lo zinco è l'unico metallo con cui possono essere ottenuti a costi contenuti, rivestimenti rispondenti alle condizioni di aderenza impermeabilità resistenza tenacia e flessibilità, sia per particolari di pochi grammi, sia per componenti strutturali di grandi dimensioni. Con lo zinco, quando si verificano condizioni corrosive, l'acciaio è protetto dal rivestimento che si corrode. Nella fase iniziale è possibile vedere formazione di ruggine sull'acciaio in corrispondenza del punto danneggiato. È sufficiente però attendere qualche tempo per osservare la formazione di macchie grigio biancastre che si propagano in modo graduale oltre la zona originaria.

Il rivestimento di zinco si disgrega e i prodotti della corrosione insolubili migrano verso la superficie del catodo (acciaio) per soddisfare la loro funzione protettiva. Nel caso in cui i prodotti della corrosione vengano dilavati con acqua, difficilmente cadranno nel punto danneggiato. Tuttavia, purché il rivestimento di zinco non sia gravemente compromesso, l'effetto protettivo sarà ugualmente assicurato. Grazie alla protezione elettrochimica, la corrosione non riesce a penetrare al di sotto del rivestimento e quindi a raggiungere l'acciaio, poiché l'effetto protettivo agisce anche a una certa distanza. Dovrebbe essere prima consumata l'intera copertura di zinco, solo allora il processo corrosivo potrebbe attaccare il supporto di acciaio.

3.2.3 La zincatura a caldo:

Le procedure operative relative alla tecnologia della zincatura a caldo sono riconducibili a due fasi principali: la preparazione superficiale dei pezzi da trattare e il vero e proprio processo metallurgico in cui avviene la reazione intermetallica tra fase solida (acciaio) e fase liquida (zinco fuso).

Trattamenti superficiali: per ottenere rivestimenti protettivi di qualità è necessario pulire perfettamente le superfici che devono supportare la zincatura. Il metodo di pulizia chimica adottato nelle zincherie prevede un decapaggio acido, preceduto da un leggero trattamento di sgrassaggio. Viene effettuato un bagno di sgrassaggio con l'impiego di soluzioni alcaline o acide diluite in acqua. Ad esso segue una breve immersione dei pezzi in acqua per sciacquare le superfici dalle soluzioni di sgrassaggio. Successivamente si sottopone il manufatto a decapaggio per eliminare gli strati contaminanti propri dell'acciaio. Per far ciò viene utilizzato acido cloridrico diluito. La durata dipende dalla concentrazione del bagno e dal grado di ossidazione del pezzo da zincare. Il manufatto verrà poi immerso nuovamente in acqua per togliere i resti di sali e acidi dalla superficie.

L'ultima fase è quella del flussaggio, che riveste la superficie di una pellicola protettiva che impedisce l'ossidazione del pezzo finché quest'ultimo viene immerso nello zinco fuso e consente ai due metalli, il ferro della superficie d'acciaio e lo zinco fuso, di entrare in contatto “metallicamente” predisposti alla reazione metallurgica.

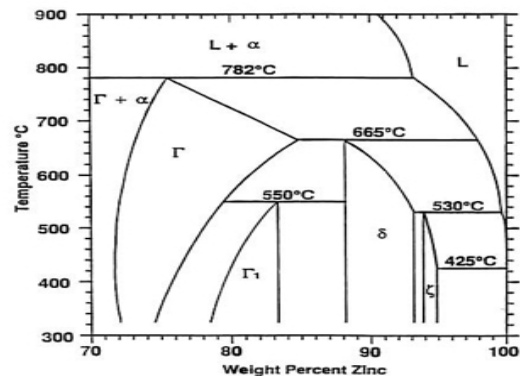
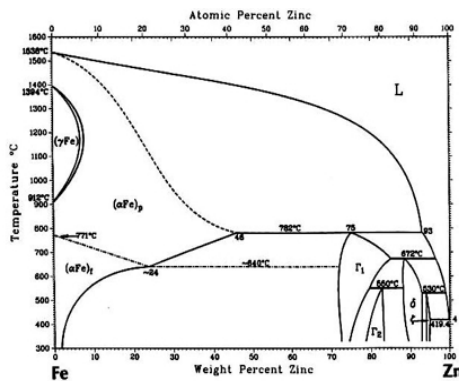
3.2.3.1 Fase metallurgica:

Lo zinco ha temperatura di fusione intorno ai 419°C, per cui il bagno in zincatura avviene a una temperatura di esercizio variabile tra i 440 e i 460°C. In casi particolari si possono superare anche i 530°C. In questo caso parliamo di zincatura ad alta temperatura. Dalle normative abbiamo che il contenuto di zinco del bagno di fusione non deve essere inferiore al 98,5%. Nel corso della zincatura si crea sulla superficie dell'acciaio uno strato di lega ferro-zinco. I manufatti vengono lasciati nel bagno finché hanno raggiunto la medesima temperatura di quest'ultimo. Poi, dopo che la superficie dello zinco fuso è stata pulita da ossidi e residui di flusso depositatisi, è possibile estrarre pezzi. Durante l'estrazione si forma un ulteriore rivestimento di zinco puro la cui composizione corrisponde a quella dello zinco di fusione. I pezzi zincati vengono lasciati raffreddare all'aria o in acqua e successivamente sono pensati per determinare l'entità del rivestimento di zinco e valutare il costo. Infine, la zincatura deve sottostare a norme tecniche che stabiliscono i valori minimi che lo spessore del rivestimento deve avere in base allo spessore del materiale da zincare. Tale parametro è misurato in micron (μm).

3.2.3.2 Struttura della ricopertura:

La ricopertura è composta in questo modo: al di sopra della superficie di acciaio si creano più strati di lega corrispondenti alle fasi omogenee del diagramma di stato ferro-zinco che determinano le proprietà tipiche della zincatura. Partendo dalla superficie di acciaio si incontra dapprima lo strato Gamma (Γ) dello spessore di circa un μm costituito da una lega di acciaio e zinco in cui quest'ultimo elemento è presente per circa il 25%.

Proseguendo vi è lo strato Delta (δ) che contiene una quantità di ferro dell'ordine del 10% al di sopra del quale si trova lo strato Zeta (ζ). In esso è presente il 7% di ferro ed è possibile vedere i cristalli orientati verso l'alto. Lo strato più esterno denominato Eta (η) può essere considerato zinco puro in quanto a temperatura ambiente ha un contenuto massimo di ferro pari allo 0,008%.



(Figura 3- diagramma di fase zinco-ferro, materiale didattico uniroma1) (Figura 4- Particolare del diagramma di fase zinco-ferro riferito alla % di ferro)

Il meccanismo di formazione del rivestimento di zinco è principalmente influenzato dalla temperatura del bagno, dai tempi di contatto tra l'elemento da zincare e lo zinco fuso e dal tenore degli elementi presenti nell'acciaio.

Numerosi studi hanno indagato la velocità di tale reazione metallurgica giungendo a definire la seguente equazione:

$$W = K t^n \quad \text{dove}$$

W: indice di velocità di reazione

K: coefficiente adimensionale, dipende dalla temperatura e reattività dell'acciaio

t: il tempo di immersione

n: esponente caratteristico del tipo di reazione.

Sono state riscontrati due tipi di reazione principali: Per $n = 0,5$ si hanno reazioni governate da un andamento parabolico tipico della diffusione; Per $n=1$ l'equazione indica una legge lineare che esprime reazioni di tipo distruttivo.

La transizione dalla regione con andamento parabolico a quella lineare è piuttosto brusca, pertanto, generalmente la temperatura del bagno viene mantenuta tra 440-460 °C il che consente variazioni di temperatura all'interno del bagno senza effetti rilevanti. Nella zincatura ad alta temperatura difficilmente si ottengono rivestimenti di spessore superiore a 100 μm . Il tempo di immersione dei pezzi è generalmente compreso nell'intervallo tra 1,5 e 5 minuti, in funzione della forma più o meno lineare di manufatti. È infatti in questi primi minuti che si verifica la maggiore crescita di spessore.

Capitolo 4: FASE SPERIMENTALE

4.1 Introduzione:

La fase sperimentale affrontata ha riguardato il prelievo di barre di acciaio da 6 provini di calcestruzzo, per valutarne la corrosione. I provini, di forma cilindrica, sono stati realizzati con due differenti tipi di malte/betoncini: 3 provini realizzati con la malta CEM e 3 provini realizzati con la malta CSA. Per le 2 tipologie di malte, ogni provino presenta una classe di resistenza diversa (R1, R2, R3). Avremo quindi, in ordine crescente di resistenza, i provini così denominati:

R1 CEM, R2 CEM, R3 CEM e R1 CSA, R2 CSA, R3 CSA.

All'interno di ogni provino abbiamo 4 barre, 2 di acciaio nero e 2 di acciaio zincato. Il prelievo delle barre è stato effettuato mediante la rottura dei provini con un martello facendo attenzione a lasciare intatte le interfacce tra conglomerato e barra.

4.2 Analisi interfaccia barra-conglomerato:

Si è eseguita l'analisi dell'interfaccia per valutare l'aderenza dei ferri stessi alla malta. Dopo aver rotto i provini, si è osservato che all'interfaccia malta-barra, le barre in acciaio nero si comportavano in maniera differente rispetto alle barre zincate. L'interfaccia barra-malta delle barre in acciaio nero è risultata liscia, con la sola presenza di ruggine, mentre in quella relativa alle barre zincate si nota la presenza di zone porose dovute allo sviluppo di idrogeno. I pori risultano sensibilmente maggiori nella malta CSA rispetto a quella CEM. Questo è un risultato grave dal punto di vista ingegneristico poiché fa diminuire l'aderenza tra i due materiali (acciaio e conglomerato), non permettendo il trasferimento degli sforzi tra malta e barre.

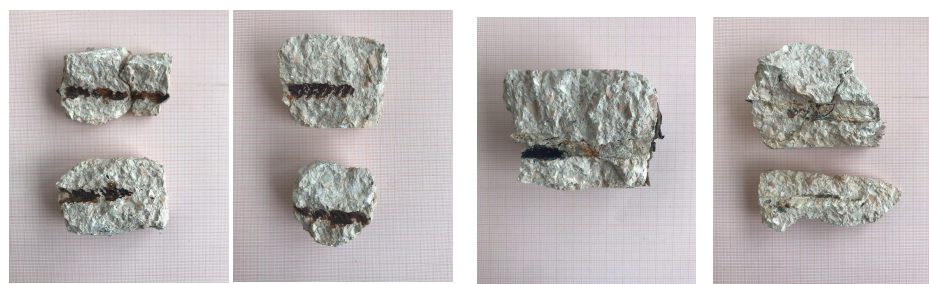
A livello visivo non si nota una correlazione nella stessa tipologia di malta tra le classi di resistenza e la porosità sviluppata.

Interfacce del provino R1 CEM:



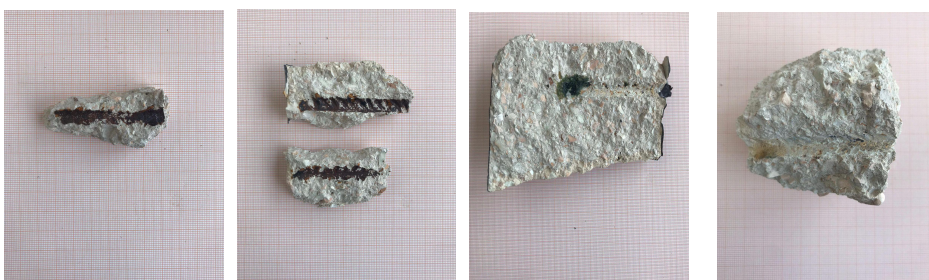
Conglomerato-Barra Conglomerato-Barra Conglomerato-barra Conglomerato-Barra
acciaio nero n°1 (Fig.5) acciaio nero n°2 (Fig.6) zincata n°1 (Fig.7) zincata n°2 (Fig.8)

Interfacce del provino R2 CEM:



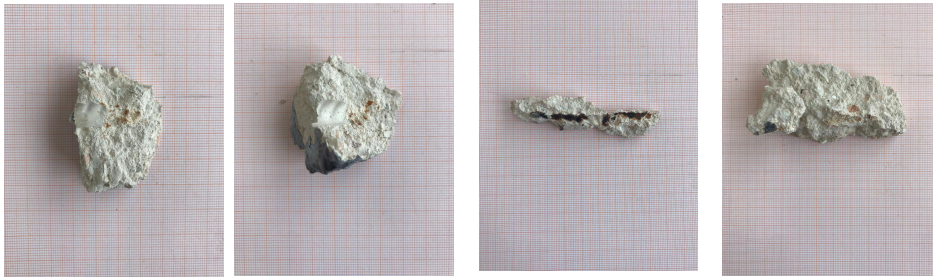
Conglomerato-Barra Conglomerato-Barra Conglomerato-barra Conglomerato-Barra
acciaio nero n°1 (Fig.9) acciaio nero n°2 (Fig.10) zincata n°1 (Fig.11) zincata n°2 (Fig.12)

Interfacce del provino R3 CEM:



Conglomerato-Barra Conglomerato-Barra Conglomerato-barra Conglomerato-Barra
acciaio nero n°1 (Fig.13) acciaio nero n°2 (Fig.14) zincata n°1 (Fig.15) zincata n°2 (Fig.16)

Interfacce del provino R1 CSA:



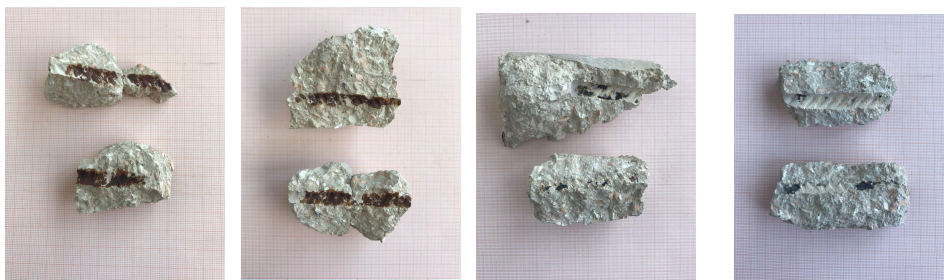
Conglomerato-Barra Conglomerato-Barra Conglomerato-barra Conglomerato-Barra
acciaio nero n°1 (Fig. 17) acciaio nero n°2 (Fig.18) zincata n°1 (Fig.19) zincata n°2 (Fig.20)

Interfacce del provino R2 CSA:



Conglomerato-Barra Conglomerato-Barra Conglomerato-barra Conglomerato-Barra
acciaio nero n°1 (Fig. 21) acciaio nero n°2 (Fig.22) zincata n°1 (Fig.23) zincata n°2 (Fig.24)

Interfacce del provino R3 CSA:



Conglomerato-Barra Conglomerato-Barra Conglomerato-barra Conglomerato-Barra
acciaio nero n°1 (Fig.25) acciaio nero n°2 (Fig.26) zincata n°1 (Fig.27) zincata n°2 (Fig.28)

4.3 Analisi visiva:

Si è passato poi all'analisi visiva per quanto riguarda le barre nere e all'analisi metallografica per le barre zincate.



(Fig. 29)

Barre nere e zincate del provino

R1 CEM (rispettivamente n1,n2 zn1,zn2)



(Fig. 30)

Barre nere e zincate del provino

R2 CEM (rispettivamente n1,n2 zn1,zn2)



(Fig. 31)

Barre nere e zincate del provino

R3 CEM (rispettivamente n1,n2 zn1,zn2)



(Fig. 32)

Barre nere e zincate del provino

R1 CSA (rispettivamente n1,n2 zn1,zn2)



(Fig. 33)

Barre nere e zincate del provino

R2 CSA (rispettivamente n1,n2 zn1,zn2)



(Fig. 34)

Barre nere e zincate del provino

R3 CSA (rispettivamente n1,n2 zn1,zn2)

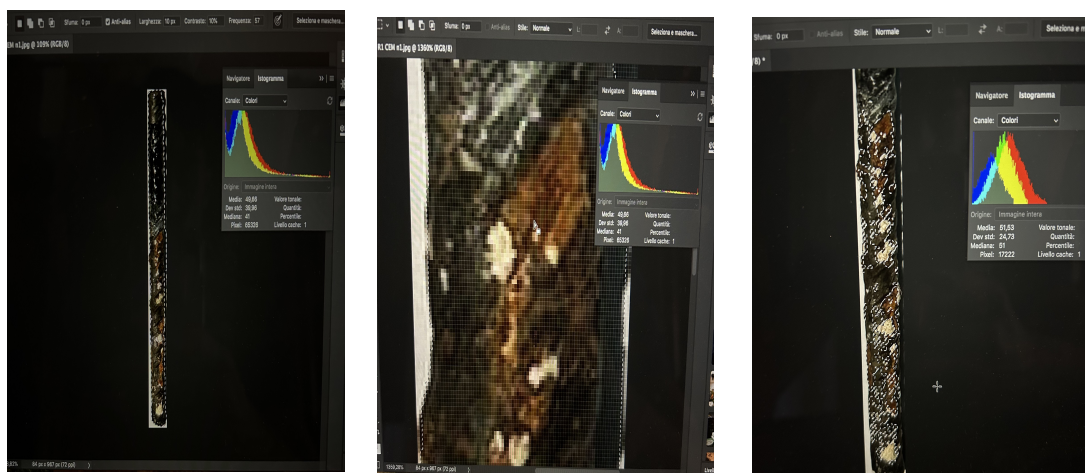
Per l'analisi delle barre nere (nominate n1 e n2) si è proceduto in questo modo:

sono state effettuate delle foto di entrambe le facce della barra e ciò è stato fatto per ogni barra nera.



(Fig. 35-foto delle due facce della barra n1 del provino R1 CEM)

Poi tramite un software al computer, Adobe Photoshop, si è riusciti a ricavare la percentuale di corrosione come rapporto tra i pixel della ruggine individuati e l'area totale della faccia della barra (in pixel).



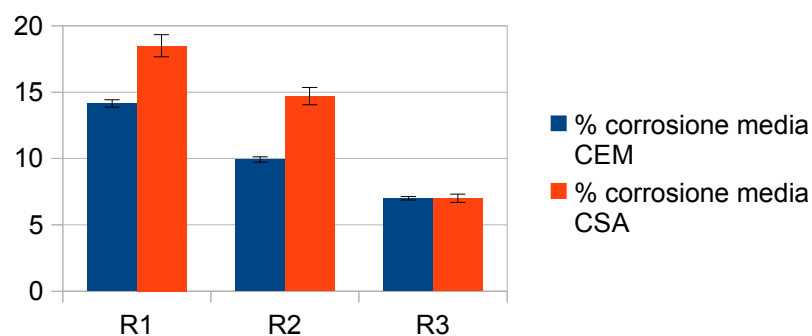
(Fig. 36-Fasi della valutazione dei pixel della corrosione con photoshop)

Con il lazo magnetico abbiamo evidenziato il contorno della barra e dall'istogramma abbiamo ricavato i pixel di tutta la faccia della barra. Poi zoomando su una zona della ruggine si evidenziano i pixel che verranno campionati per far sì che si riesca a selezionare e calcolare tutti i suoi simili.

Questo è stato fatto su entrambe le facce della barra e poi si è fatta la media tra i due valori trovati.

PROVINI	% CORROSIONE BARRE						% d i corrosione media tra n1 e n2	Deviazion e standard
	n1			n2				
	Lato1 (L1)	Lato2 (L2)	Media tra L1 e L2	Lato 1 (L1)	Lato2 (L2)	Media tra L1 e L2		
R1 CEM	15	9	12	17	15	16	14	2
R2 CEM	13	8	11	11	7	9	10	1
R3 CEM	7	5	6	6	7	7	7	0,5
R1 CSA	23	17	20	17	17	17	19	1,5
R2 CSA	12	8	10	18	21	19	15	4,5
R3 CSA	6	10	8	6	4	5	7	1,5

(Tabella 2- % di corrosione delle barre di ogni provino)



(fig. 37- Gradico della% di corrosione nelle barre nere dei provini CEM e CSA, con deviazione standard)

4.3.1 Discussione dei risultati:

Si può notare che all'aumentare della classe di resistenza del provino diminuisce la percentuale di corrosione che interessa le barre. Questo è più evidente per i provini con malta CEM rispetto a quelli con malta CSA. Inoltre, si riscontrano percentuali leggermente superiori per le barre dei provini con malta CSA rispetto a quelle delle barre dei provini con malta CEM, in maniera più marcata per i provini con classe di resistenza inferiore.

4.4 Analisi metallografica:

Per quanto riguarda l'analisi metallografica delle barre zincate (nominate Zn1 e Zn2 per ogni provino) sono stati seguiti diversi steps:

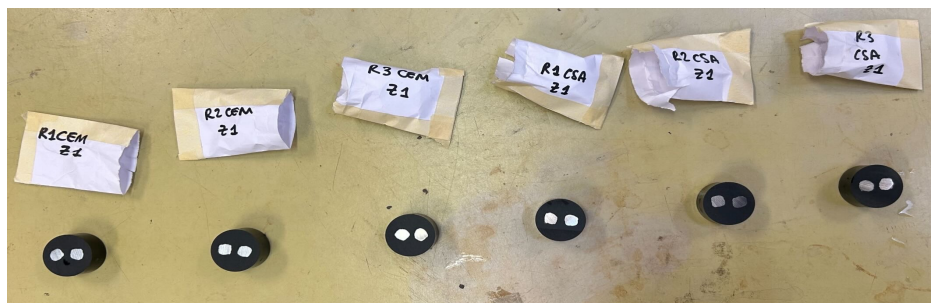
si sono tagliate le barre con una sega ottenendo per ogni barra una sezione di lunghezza 1cm circa per un totale di 12 campioni ricavati.

Dopodiché i campioni sono stati inseriti nell'inglobatrice metallografica per essere inglobati in una resina termoindurente e ottenere così un provino facilmente analizzabile al microscopio.



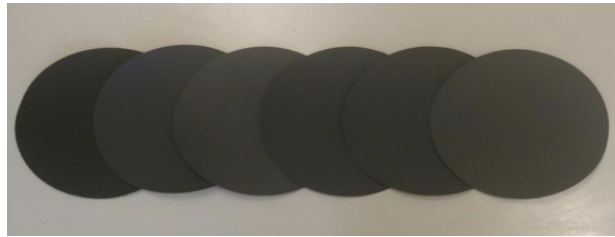
(Fig. 38-Inglobatrice metallografica)

Questa procedura è stata eseguita per i campioni delle barre zincate relative a tutti i provini (R2 CEM, R3 CEM, ecc.) per un totale di 6 provini in resina, che abbiamo inciso con una penna apposita per riconoscerli.



(Fig. 39-Campioni finiti)

Ottenuti questi provini, si è proceduto alla levigatura della superficie da analizzare tramite lappatrice ad acqua sulla quale sono state applicate carte abrasive di diversa grana (60-180-320-600-800-1200): si è partiti dalla carta con grana maggiore per arrivare a quella con grana minore, con l'obiettivo di ridurre al massimo la rugosità dei provini.



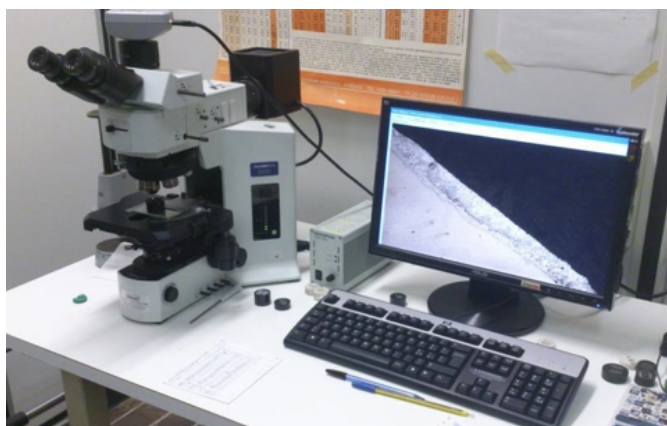
(Fig.40-Carte abrasive)

Dopo la lappatrice ad acqua si è passati alla lappatrice a secco con lo scopo di rendere “a specchio” la superficie dei provini mediante l'applicazione di 2 carte abrasive aventi rugosità rispettivamente di 6 e 3 micron e sulle quali viene spruzzata una polvere di diamante.

Una volta rese a specchio le superfici dei provini si passa alla fase dell'attacco metallografico che consiste nell'immergere per 1 secondo il provino in una soluzione di acido nitrico al 2% e pulirlo immediatamente con acqua corrente per fissare l'attacco e asciugare con aria compressa.

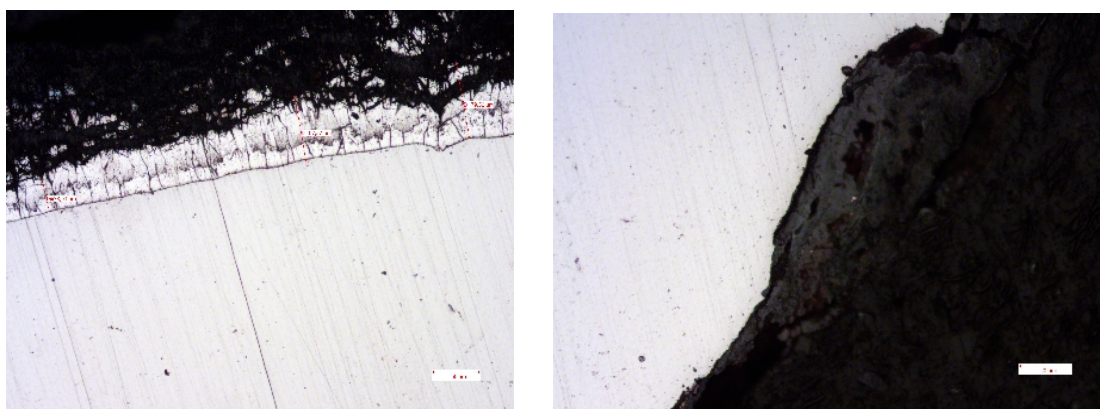
Conclusa la preparazione dei provini, si passa alla valutazione al microscopio ottico con l'obiettivo di misurare lo strato di zinco e di conseguenza valutare l'entità della corrosione.

Si stabilizza il provino sulla base d'appoggio, lo si posiziona al microscopio dotato di fotocamera collegata ad un computer e si imposta un ingrandimento pari a 20x. Avendo l'immagine della sezione interessata proiettata sul computer, tramite un software si sono effettuate le misure dello strato di zinco.



(Fig.41-Microscopio ottico e computer utilizzati)

Per ogni barra sono stati ricavati 16 fotogrammi rappresentanti parti differenti di tutta la sezione delle barre e per ogni fotogramma sono state fatte 3 misurazioni dello spessore dello strato di zinco (in micron).



(Fig.42-foto di due diverse parti della sezione della barra Zn1 del provino R1 CEM: in quella a sinistra è presente e si vede ancora lo strato di zinco che riveste la barra; nella foto a destra abbiamo una parte della sezione, invece, dove non è rimasto nemmeno un piccolo strato di zinco.)

Le misure effettuate sono state riportate in tabelle ed elaborate al fine di ricavare un valore medio per ogni sezione, rappresentativo dello spessore dello strato di zinco rimasto.

Per avere un valore ancora più attendibile, la media è stata realizzata escludendo i 5 valori più grandi (evidenziati dal colore blu) e i 5 valori più piccoli (evidenziati dal colore rosso).

R1 CEM						
FOTO	Zn 1			Zn 2		
	Misura 1	Misura 2	Misura 3	Misura 1	Misura 2	Misura 3
1	48	123	165	79	79	57
2	0	82	144	68	83	49
3	75	152	74	36	92	99
4	88	73	80	64	96	64
5	0	0	0	101	103	97
6	0	0	0	55	52	43
7	0	0	0	53	19	0
8	43	37	32	71	34	0
9	64	56	58	87	100	124
10	0	41	34	59	94	81
11	142	89	46	26	43	25
12	95	134	159	0	0	0
13	64	66	59	59	17	21
14	92	104	99	0	0	0
15	91	137	103	0	0	0
16	38	67	80	0	0	0
MEDIA	62			45		
DEVIAZIONE STANDARD	37			33		

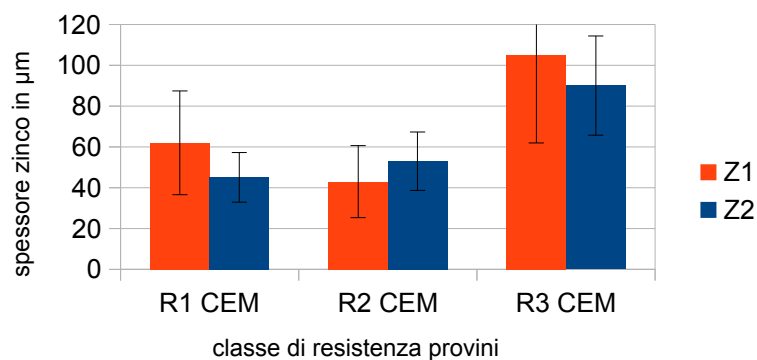
(Tabella 3- spessori di zinco, in micron, nelle barre immerse nel provino R1 CEM)

R2 CEM						
FOTO	Zn1			Zn2		
	Misura 1	Misura 2	Misura 3	Misura 1	Misura 2	Misura 3
1	74	86	80	50	79	86
2	55	42	41	51	91	0
3	55	21	36	107	135	147
4	0	0	61	138	162	174
5	0	0	0	13	82	80
6	0	0	0	80	48	23
7	0	0	0	70	15	0
8	0	0	38	33	0	0
9	0	28	67	46	30	0
10	58	0	0	0	0	0
11	76	60	54	0	0	0
12	58	127	98	53	73	52
13	98	94	85	61	74	79
14	109	109	62	63	81	71
15	118	63	73	88	53	94
16	85	0	97	97	31	45
MEDIA	43			53		
DEVIAZIONE STANDARD	34			32		

(Tabella 4- spessori di zinco, in micron, nelle barre immerse nel provino R2 CEM)

R3 CEM						
FOTO	Zn 1			Zn 2		
	Misura 1	Misura 2	Misura 3	Misura1	Misura 2	Misura 3
1	107	134	134	161	141	135
2	183	91	139	111	123	144
3	124	131	117	110	62	43
4	136	77	138	155	100	84
5	0	0	0	59	85	100
6	0	0	0	85	82	59
7	85	58	74	126	160	138
8	88	124	99	74	102	93
9	123	125	81	119	80	84
10	123	56	100	73	75	59
11	121	113	142	21	59	96
12	150	150	164	135	42	89
13	156	133	129	109	96	123
14	67	106	88	105	62	85
15	147	123	155	0	90	0
16	122	118	175	85	54	103
MEDIA	105			90		
DEVIAZIONE STANDARD	41			27		

(Tabella 5- spessori di zinco, in micron, nelle barre immerse nel provino R3 CEM)



(Fig.43-Grafico degli spessori di zinco, in micron, delle barre immerse nelle malte CEM, con deviazione standard)

R1 CSA						
FOTO	Zn 1			Zn 2		
	Misura 1	Misura 2	Misura 3	Misura 1	Misura 2	Misura 3
1	31	51	0	113	127	112
2	0	0	0	83	157	146
3	0	0	0	138	83	24
4	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	18	25	61
9	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0
12	0	17	100	0	0	0
13	81	96	58	0	0	0
14	44	42	27	0	0	0
15	100	102	53	0	30	44
16	108	129	120	71	37	104
MEDIA	16			18		
DEVIAZIONE STANDARD	28			32		

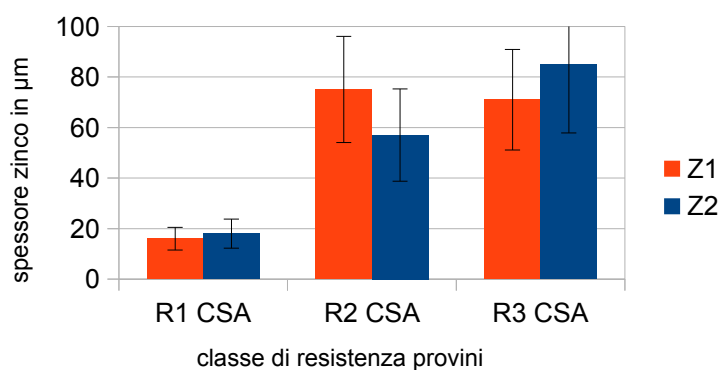
(Tabella 6- spessori di zinco, in micron, nelle barre immerse nel provino R1 CSA)

R2 CSA						
FOTO	Zn 1			Zn 2		
	Misura 1	Misura 2	Misura 3	Misura 1	Misura 2	Misura 3
1	42	60	53	104	143	113
2	71	144	86	83	110	86
3	102	158	146	77	140	76
4	51	47	17	101	120	84
5	104	65	57	102	125	139
6	0	0	0	142	147	110
7	0	0	0	128	129	111
8	0	0	0	0	0	0
9	135	129	133	0	0	0
10	164	105	149	0	0	0
11	114	158	159	0	0	0
12	98	108	116	0	0	0
13	28	88	143	0	0	0
14	57	35	46	0	0	0
15	168	143	80	0	52	78
16	36	35	112	125	116	135
MEDIA	76			57		
DEVIAZIONE STANDARD	48			54		

(Tabella 7- spessori di zinco, in micron, nelle barre immerse nel provino R2 CSA)

R3 CSA						
FOTO	Zn 1			Zn 2		
	Misura 1	Misura 2	Misura 3	Misura 1	Misura 2	Misura 3
1	25	48	45	111	87	121
2	0	13	0	33	22	34
3	33	39	50	54	42	70
4	37	53	0	47	23	33
5	66	103	46	102	101	110
6	96	127	126	93	70	83
7	47	47	55	132	97	78
8	125	71	82	143	109	107
9	101	153	131	85	66	75
10	105	140	77	0	43	0
11	87	45	0	84	115	113
12	115	115	157	143	128	129
13	145	159	125	133	150	139
14	94	162	89	77	100	47
15	0	0	0	93	63	76
16	19	64	51	69	71	105
MEDIA	71			85		
DEVIAZIONE STANDARD	39			27		

(Tabella 8- spessori di zinco, in micron, nelle barre immerse nel provino R3 CSA)



(Fig.44-Grafico degli spessori di zinco delle barre immerse nelle malte CSA, con deviazione standard)

4.4.1 Discussione dei risultati:

Valutando i valori trovati possiamo vedere come non ci sia una precisa correlazione tra lo strato di zinco rimasto e la classe di resistenza, specialmente per le barre dei provini con malta CSA. Si nota inoltre che gli spessori dello strato di zinco maggiori sono relativi alle barre zincate dei provini realizzati con malta CEM.

Dai dati relativi alla percentuale di corrosione che ha interessato le barre nere e dai dati relativi agli spessori di zinco delle barre zincate si può dedurre che nel complesso la malta CEM abbia resistito maggiormente all'attacco dei cloruri rispetto ai provini costituiti con malta CSA.

Capitolo 5: CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti dallo studio che abbiamo svolto, riguardante l'attacco corrosivo, da parte dei cloruri, di barre in acciaio nero e zincato, analizzato mediante analisi visiva delle barre nere e quella metallografica per le barre zincate, sia l'analisi visiva dell'interfaccia barra-malta e dai risultati di studi svolti in precedenza, possiamo concludere che:

c'è una corrispondenza, più marcata per le barre dei provini con malta CEM, tra l'aumento della classe di resistenza del provino e la diminuzione della percentuale di corrosione, con valori di queste percentuali leggermente superiori per le barre dei provini con malta CSA rispetto a quelli delle barre dei provini con malta CEM.

Per quanto riguarda lo spessore dello zinco invece non si evidenzia una correlazione tra le diverse classi di resistenza del conglomerato e il relativo spessore di zinco consumato. Sempre per le barre dei provini CEM si notano spessori di zinco leggermente superiori rispetto a quelli delle barre dei provini CSA.

5.1 Correlazione dei risultati con studi precedenti:

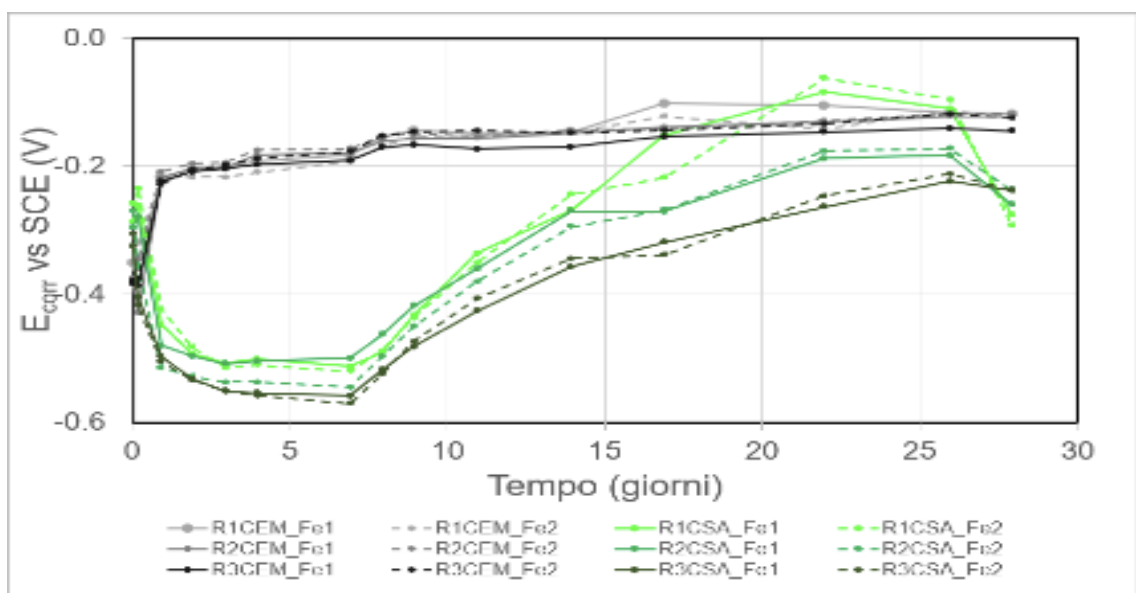
Queste conclusioni trovano una correlazione con i risultati prodotti da studi precedenti, come quello di Mariangela Scandali, nel quale sono state fatte prove di corrosione su questa tipologia di barre immerse proprio nelle malte CEM e CSA in presenza di cloruri.

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

Questa è stata misurata con il metodo della polarizzazione lineare, in cui il potenziale è stato variato da -10 mV a +10 mV rispetto a E_{corr} (potenziale libera corrosione).

Le misurazioni sono state eseguite sia durante il periodo di stagionatura (28 giorni dal getto) sia per i mesi successivi durante i cicli in bagnoasciuga in NaCl. I campioni hanno stagionato per i primi 7 giorni nel cassero in cella a $T = 21 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, poi in condizione ambientale per il resto della stagionatura.

Si è osservato che le barre di armatura assumono comportamenti differenti nelle matrici CEM e CSA. Immediatamente dopo il getto, la probabilità di corrosione è più alta per le barre in acciaio nero immerse nelle malte in cemento CEM indipendentemente dalla classe di resistenza.

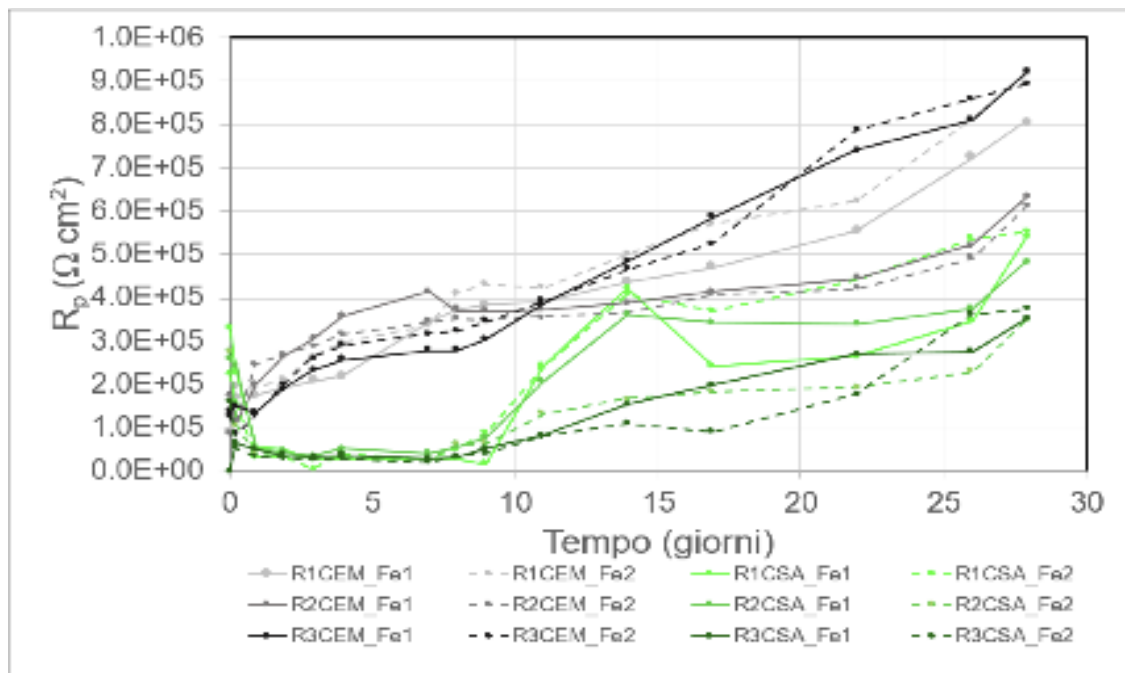


(Fig.45-Grafico dell'andamento E_{corr} , nei primi 28 giorni di stagionatura, per armature Fe)

Dopo un giorno di stagionatura, il potenziale di corrosione incrementa fino a valori che indicano una consistente passivazione delle armature. Tale fenomeno è dovuto all'elevata alcalinità della matrice in cemento Portland, che raggiunge un pH maggiore di 13 già dopo un giorno dal getto.

Successivamente, la E_{corr} continua ad aumentare per tutti i 28 giorni di stagionatura, indicando che i ferri di armatura continuano ad essere passivi. La resistenza di polarizzazione delle armature in acciaio nero rispecchia l'andamento di E_{corr} .

Le barre in acciaio nero immerse nelle matrici CSA invece registrano dei valori molto negativi di E_{corr} durante i primi 7 giorni di stagionatura, che indicano una maggiore probabilità di corrosione.

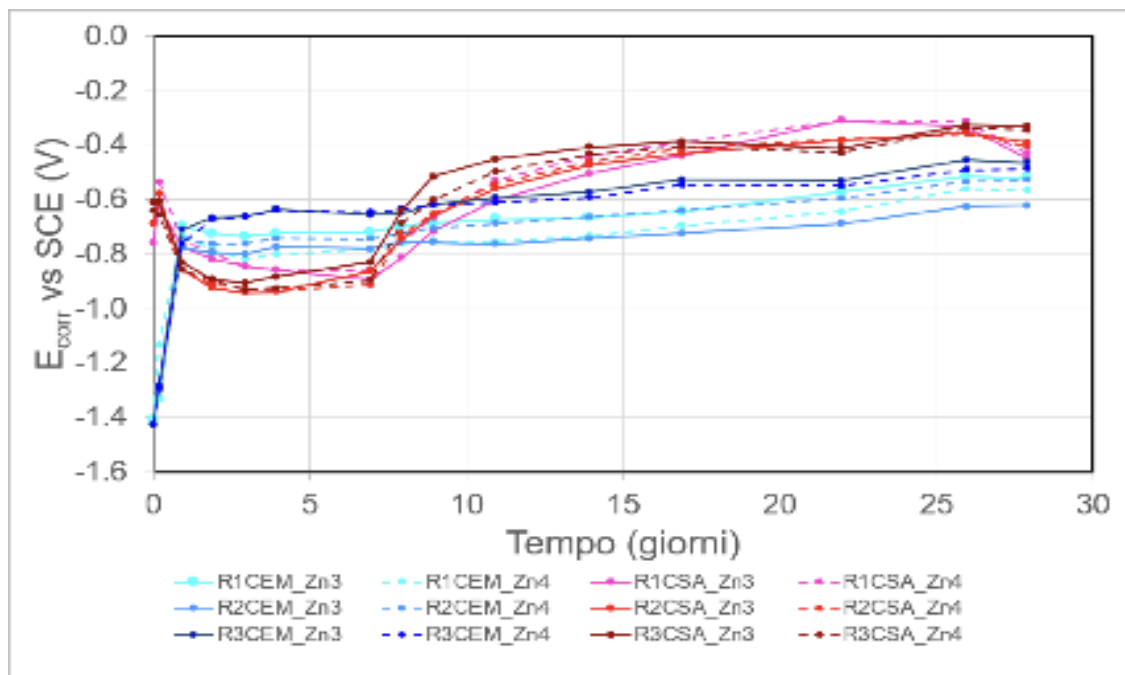


(Fig.46-Grafico dell'andamento R_p , nei primi 28 giorni di stagionatura, per armatura Fe)

Dopo questo periodo, per tutta la stagionatura la E_{corr} aumenta e ciò è dato dal fatto che durante la prima settimana il pH delle malte in CSA è più basso di quello del cemento, mentre andando avanti con la stagionatura aumenta e raggiunge valori pari a circa 12.5.

Inoltre, dopo 7 giorni dal getto alle malte è stato rimosso il cassero in PVC e quindi l'ossigeno ha potuto gradualmente penetrare nella matrice e passivare le armature. Questo meccanismo risulta più accentuato nelle matrici R1 CSA poiché sono probabilmente le più porose.

Per quanto riguarda le barre in acciaio zincato la probabilità di corrosione nelle matrici CEM è alta.



(Fig.47-Grafico dell'andamento E_{corr} , nei primi 28 giorni di stagionatura, per armature Zn)

Pertanto, le barre risultano parzialmente attive poiché il pH della matrice è fortemente alcalino.

L'andamento di E_{corr} è rispecchiato dall'andamento di R_p in quanto quest'ultimo risulta crescente durante tutti i 28 giorni.

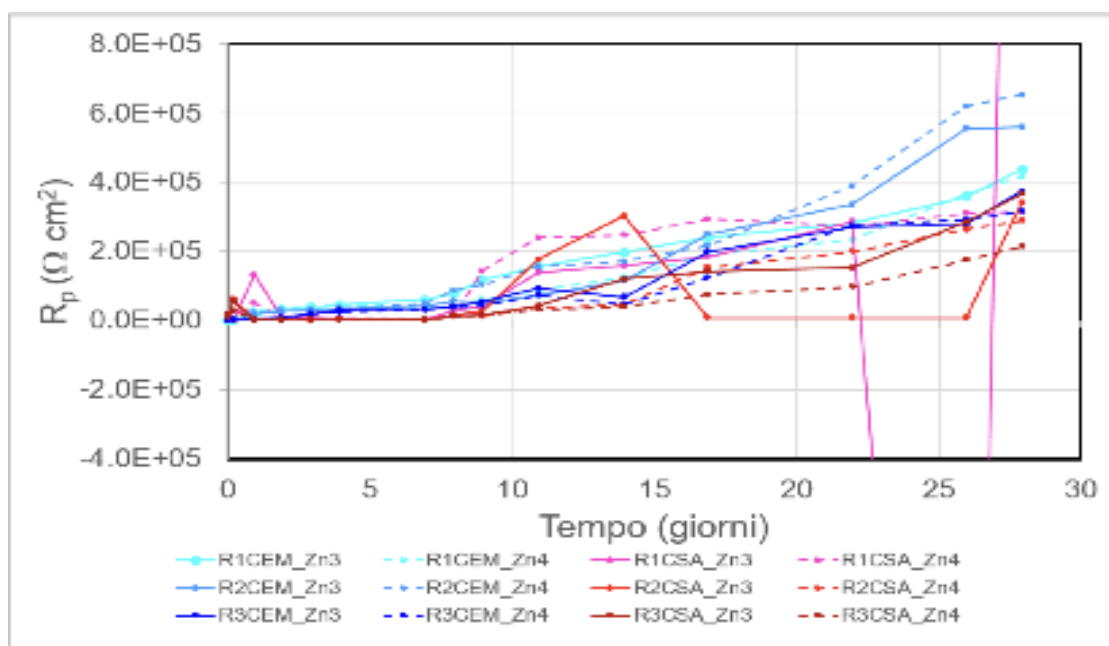


Fig.48-Grafico dell'andamento R_p , nei primi 28 giorni di stagionatura, per armature Zn)

Al contrario, poiché la matrice CSA ha un pH meno alcalino della matrice CEM, le barre di armatura zincate risultano essere passive subito dopo il getto, però per la limitata disponibilità di Ca^{++} e OH^- dopo un giorno di stagionatura vanno verso valori meno nobili; infatti, E_{corr} , a 7 giorni dal getto, diminuisce fino al raggiungimento di valori intorno a -0.900 V/SCE . Dopo 7 giorni, avendo tolto i casseri dai provini, l'ingresso di ossigeno nella matrice permette la passivazione delle barre zincate;

infatti, come si vede dal grafico, E_{corr} aumenta progressivamente fino alla fine della stagionatura.

Ciononostante, si evidenziano valori di E_{corr} più bassi di quelli della matrice CEM e l'andamento di R_p riflette l'andamento di E_{corr} , anche se la R_p delle barre in acciaio zincato immerse nei CSA è sempre inferiore a quella delle barre immerse nei CEM, indicando la presenza di un film di passivazione meno stabile.

Comparando i valori di R_p delle barre in acciaio nero e in acciaio zincato, si riscontra che a parità di tipologia di matrice sia nelle malte in CEM che in quelle in CSA la R_p è sempre maggiore nelle barre in acciaio nero rispetto a quelle in acciaio zincato.

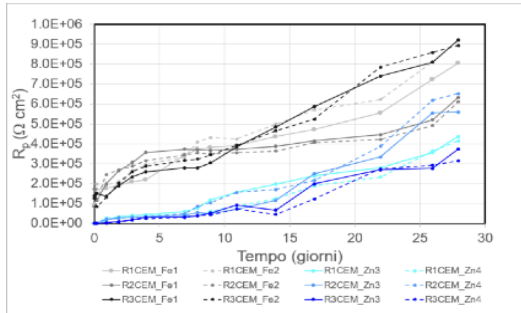


Grafico che confronta acciaio nero e acciaio zincato nella matrice CEM alla fine dei 28 giorni di stagionatura (Fig.49)

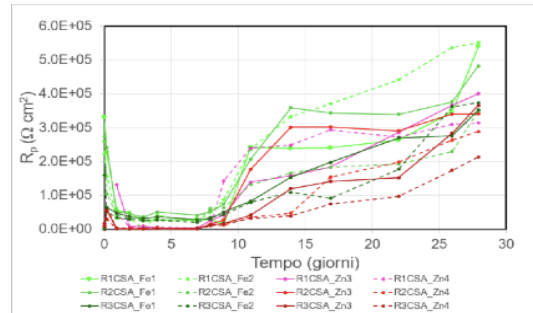


Grafico che confronta acciaio nero e acciaio zincato nella matrice CSA alla fine dei 28 giorni di stagionatura (Fig.50)

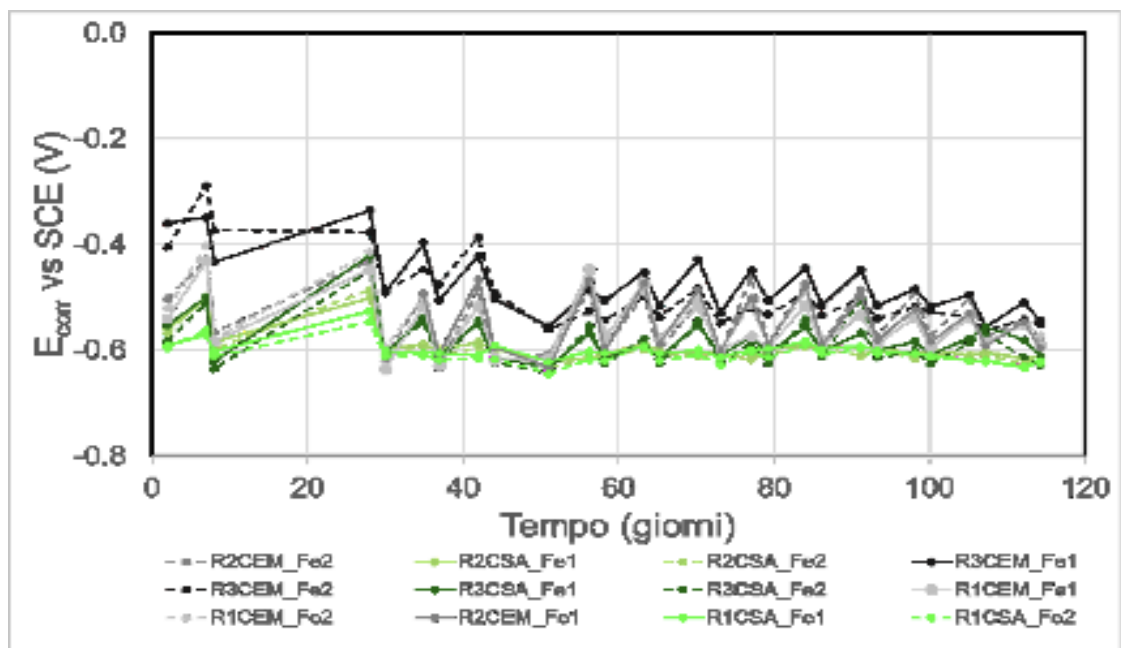
In presenza di cloruri, le prove di corrosione sono state effettuate sui sei provini cilindrici con all'interno presenti le barre di armatura in acciaio.

In questo caso, per analizzare al meglio la corrosione sono stati eseguiti diversi cicli ai provini: all'inizio sono state eseguite misurazioni in asciutto; dopodiché è avvenuta l'immersione dei provini in una soluzione acquosa al 3,5% di NaCl; la successiva misurazione è stata fatta due giorni dopo l'immersione e infine si sono tolti i provini dalla soluzione e lasciati in asciutto per 5 giorni consecutivi.

Per permettere una concentrazione della soluzione che sia stabile nel tempo, si è cercato di non cambiare il livello della soluzione all'interno dei contenitori, aggiungendo adeguate quantità di soluzione.

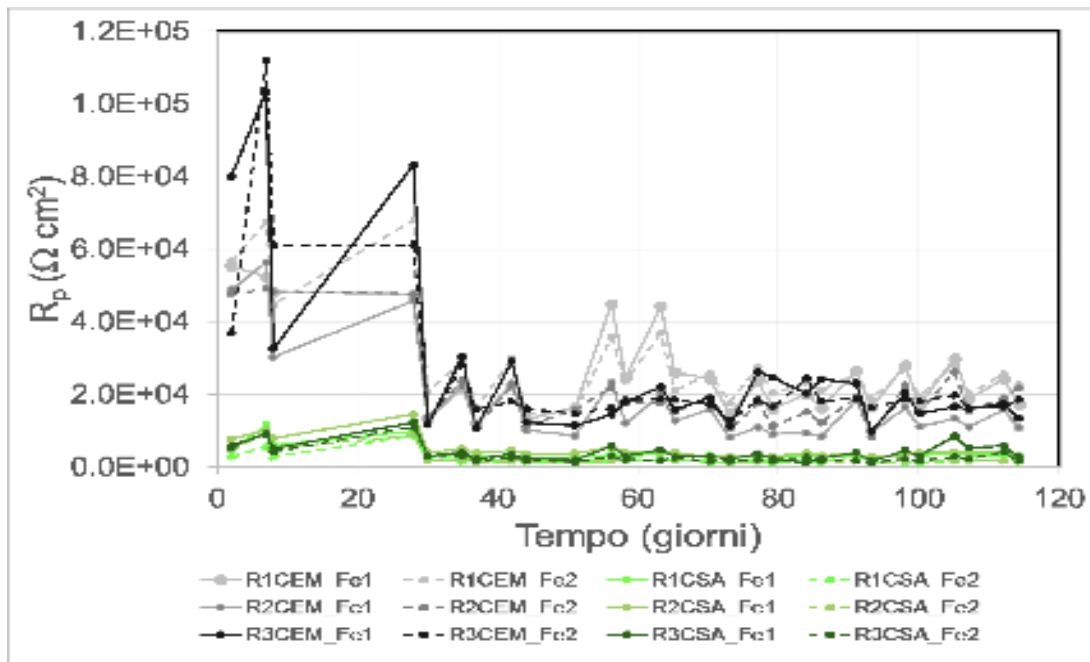
Durante ogni ciclo sono state eseguite le misurazioni del potenziale di corrosione (E_{corr}) e della resistenza di polarizzazione (R_p).

In entrambe le tipologie di matrice, le barre di armatura in acciaio nero assumono valori di E_{corr} inferiori a -0.350 V/SCE, risultando meno nobili e maggiormente negativi quanto più bassa è la classe di resistenza delle matrici in cui sono immerse.



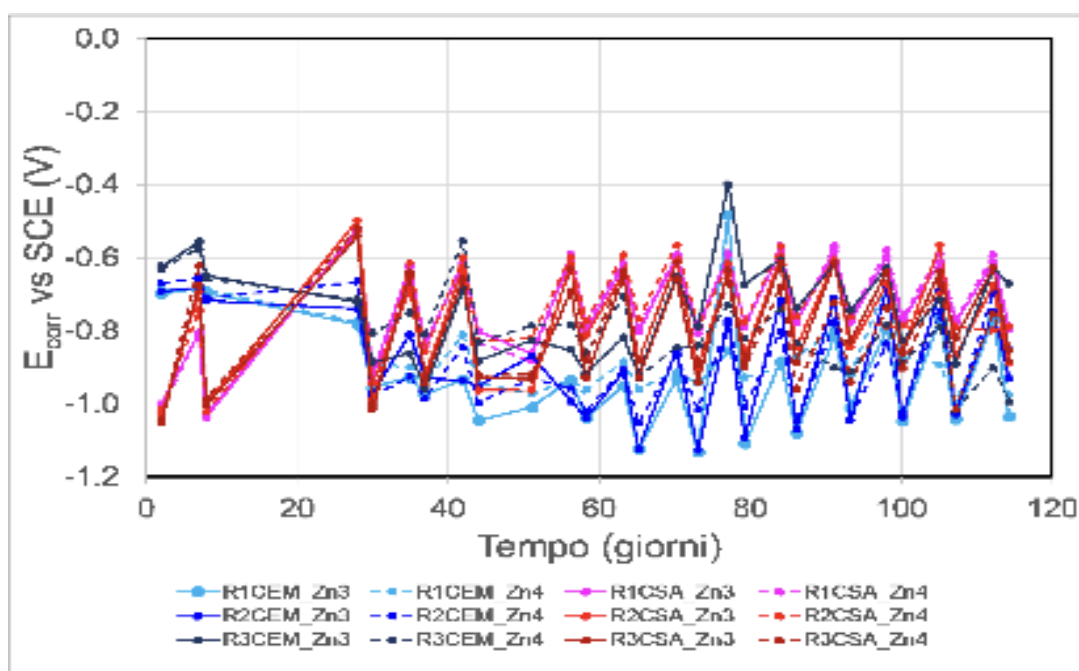
(Fig.51-Grafico dell'andamento E_{corr} , nei cicli di bagnasciuga, per armature Fe)

Questo effetto è dovuto probabilmente alla porosità delle malte che è maggiore quanto minore è la classe di resistenza, cioè aumenta da R3 a R1. Inoltre, per le barre immerse nelle matrici CSA i valori di E_{corr} si sono riscontrati sempre più bassi rispetto a quelli delle barre immerse nelle matrici CEM. L'andamento dei valori di E_{corr} appare abbassarsi dopo due cicli di esposizione. Per quanto riguarda la R_p , le barre immerse nelle matrici CSA mostrano valori molto più bassi delle barre immerse nei CEM.



(Fig.52-Grafico dell'andamento R_p , nei cicli di bagnasciuga, per armature Fe)

In generale, le differenze dei valori tra le misurazioni in asciutto e in bagnato sono molto meno evidenti nelle barre immerse nei CSA rispetto a quelle nei CEM, probabilmente perché la matrice CSA risulta meno compatta di quella CEM.

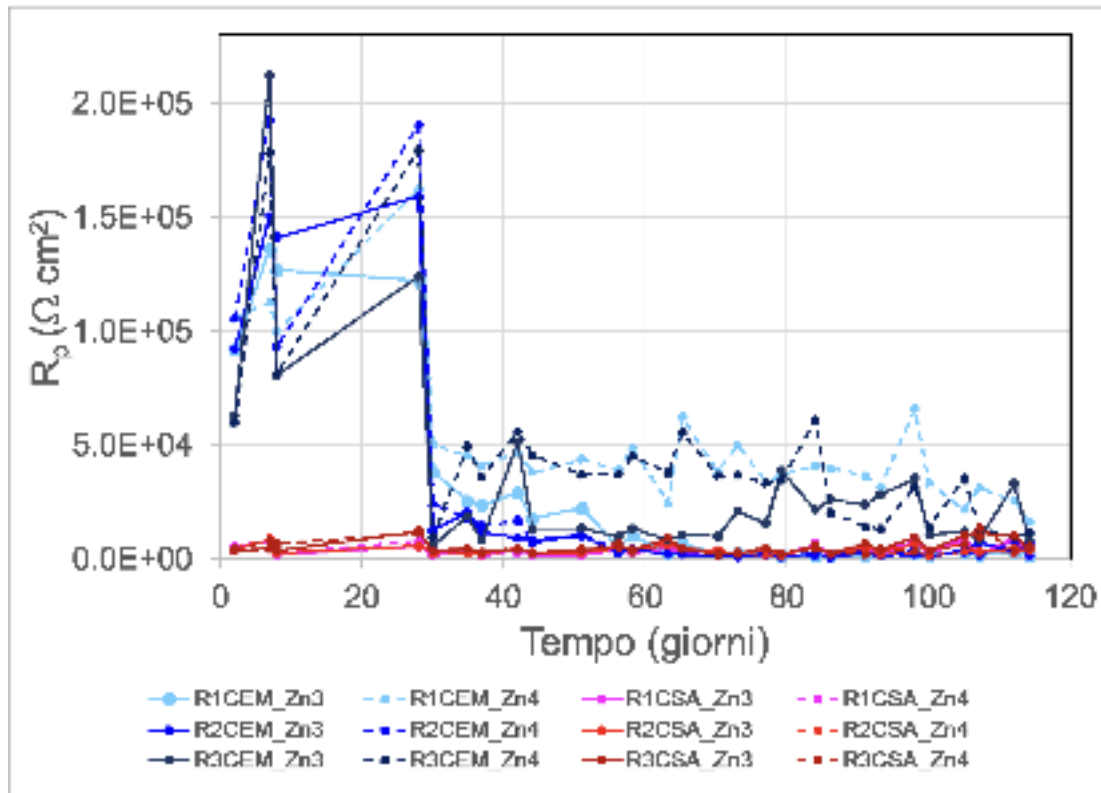


(Fig.53-Grafico dell'andamento E_{corr} , nei cicli di bagnasciuga, per armature Zn)

Per ciò che riguarda le armature in acciaio zincato, dai risultati si vede che quelle immerse nelle matrici CSA vanno verso valori di potenziale meno nobili durante la prima misura in bagnato, mentre quelle nelle matrici in CEM si attivano dopo 3 cicli di esposizione.

Durante l'esposizione si nota comunque che le barre immerse nelle malte in CSA tendono ad andare verso potenziali più nobili col procedere dei cicli di asciutto-bagnato, mentre quelle immerse nei CEM mostrano valori di E_{corr} via via decrescenti.

I valori di R_p delle armature zincate del CSA però si mantengono molto più bassi di quelle del CEM, e questa differenza si mantiene per tutta l'esposizione.



(Fig.54-Grafico dell'andamento R_p , nei cicli bagno asciuga, per armature Zn)

Questo effetto potrebbe essere causato dalla minor presenza dello ione calcio (Ca^{++}) nella matrice CSA. Inoltre, le barre zincate immerse nei CEM mostrano un abbassamento consistente dei valori di R_p dopo 3 cicli di esposizione. Questo è probabilmente dovuto all'azione aggressiva dei cloruri che hanno raggiunto le barre di armatura.

5.3 Epilogo:

Confrontando i risultati delle misure elettrochimiche già riportate in tesi precedenti con quelli ottenuti dall'analisi visiva per le armature in acciaio nero e quella metallografica per le armature in acciaio zincato riportate in questa tesi possiamo concludere che:

le armature in acciaio nero nella malta CEM hanno resistito maggiormente al fenomeno corrosivo provocato dai cloruri rispetto a quelle nella malta CSA, con differenza più marcata nelle classi di resistenza più basse;

per le armature in acciaio zincato, allo stesso modo, si riscontrano spessori di zinco leggermente superiori nella malta CEM rispetto alla malta CSA. L'andamento degli spessori di zinco è più aderente all'incremento della classe di resistenza per i provini con malta CSA.

Capitolo 6: BIBLIOGRAFIA

- (AITEC 2016, AITEC 2017, Nanni et al. 2014).
- F. Tittarelli. Corso di Scienza e tecnologia dei materiali A.A 2022/2023;
- Gironella Luca, Titolo: Valutazione del comportamento corrosivo di armature immerse in diverse tipologie di matrici geopolimeriche dopo carbonatazione, Tesi di laurea triennale in ingegneria civile e ambientale, Università politecnica delle Marche, A.A. 2015/2016.
- Mario Collepari, Silvia Collepari e Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo. Ed. Tintoretto. 2014.
- Mobili A., Telesca A., Marroccoli M., Tittarelli F., Calcium sulfoaluminate and alkali-activated fly ash cements as alternative to Portland cement: study on chemical, physical-mechanical, and durability properties of mortars with the same strength class, in "Construction and Building Materials", a.2020, 118436, 12 February 2020.
- Monticelli, C., et al. "Corrosion behaviour of a Low Ni austenitic stainless steel in carbonated chloride-polluted alkali-activated fly ash mortar." *Cement and Concrete Research* 55 (2014): 49-58.
- Pedferri, Pietro, and Luca Bertolini. *La corrosione nel calcestruzzo e negli ambienti naturali*. McGraw-Hill, 1996.
- Pietro Pedferri e Luca Bertolini. *La corrosione nel calcestruzzo e negli ambienti naturali*. Città Studi Edizioni.

- Pourbaix, Marcel. "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions." (1974).
- 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, 2017.
- Scandali Mariangela, Titolo: Confronto del comportamento a corrosione indotto da cloruri di calcestruzzi armati in cemento portland o solfoalluminoso, Tesi di laurea magistrale in ingegneria edile-architettura, Università Politecnica delle Marche, A.A. 2021/2022.
- 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. 'Autolab PGSTAT204'. [Online]. Available: <https://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/CompactNonModular/PGSTAT204.html>.
- 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.
- ZINCATURA A CALDO, Associazione Italiana Zincatura, a cura di Lucina Ciardi, consulenza tecnica di Iginio Nizzola, (1990-1994).

- [www.becosan.com]
- [edilportale.com]
- [webapi.ingenio-web.it]
- [www.elsevier.com/locate/conbuildmat]