

UNIVERSITÁ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÁ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA CICLO UNICO IN INGEGNERIA EDILE E ARCHITETTURA

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

''Confronto della corrosione di barre di armatura in conglomerati a base di cemento Portland e cemento solfoalluminoso''

''Comparison of the corrosion of steel reinforcements embedded in matrices based on Portland cement and sulfoaluminate cement''

Relatore:
Prof.ssa Francesca Tittarelli

Tesi di laurea di:
Zaccariello Maria Rosaria
Matr. 1056605

Correlatori:
Ing. Alessandra Mobili
Prof. Tiziano Bellezze

Anno Accademico A.A. 2020/2021

Sommario

SOMMARIO 2

1. CAPITOLO: LA SOSTENIBILITA' NEI MATERIALI DA COSTRUZIONE 4

1.1. INTRODUZIONE 4

2. CAPITOLO: I CONGLOMERATI CEMENTIZI 6

2.1. INTRODUZIONE 6
2.2. NORMATIVE 7
2.3. APPLICAZIONI 7
2.4. MALTE A BASE DI CEMENTO PORTLAND 7
2.5. MALTA A BASE DI CEMENTO SOLFOALLUMINATICO 8

3. CAPITOLO: CEMENTI TRADIZIONALI 9

3.1. INTRODUZIONE 9
3.2. CLASSIFICAZIONE 10
3.3. CEMENTO PORTLAND 11
3.3.1. INTRODUZIONE 11
3.3.2. REAZIONE D'IDRATAZIONE 11
3.3.3. IDRATAZIONE DEGLI ALLUMINATI 12
3.3.4. IDRATAZIONE DEI SILICATI 14

4. CAPITOLO: CEMENTI SOLFOALLUMINATICI 15

4.1. INTRODUZIONE 15
4.2. ECOSOSTENIBILITÀ 15
4.3. COMPOSIZIONE DEI CEMENTI SOLFOALLUMINATICI 18
4.4. APPLICAZIONI 19

5. CAPITOLO: STUDIO DELLE MISCELE 20

5.1. OBIETTIVI 20
5.2. MATERIE PRIME 20
5.2.1. ACQUA 20
5.2.2. INERTE 21
5.2.3. SABBIA 22

5.2.4. FILLER 22
5.2.5. LEGANTE 23
- CEMENTO PORTLAND 23
- CALCE IDRAULICA 25
5.3. GETTI DI CONFRONTO 25
5.3.1. INTRODUZIONE 25
5.3.2. RICERCA DEL MIX DESIGN 25
5.3.3. GETTI 27
5.3.4. PROVE SUI PROVINI 29

6. CAPITOLO: COMPORTAMENTO A CORROSIONE DI CONGLOMERATI ARMATI 33

6.1. INTRODUZIONE 33
6.2. IMPASTI DEFINITIVI 33
6.2.1. MIX-DESIGN DELLE MALTE 33
6.2.2. PREPARAZIONE DEI CASSERI 35

7. CAPITOLO: CORROSIONE DELLE ARMATURE METALLICHE 39

7.1. INTRODUZIONE 39
7.2. LE CLASSI DI ESPOSIZIONE AMBIENTALE 39
7.3. PROCESSO ELETTROCHIMICO 45
7.4. METODI DI ANALISI DELLA CORROSIONE 47
7.4.1. MISURA DEL POTENZIALE DI CORROSIONE 47
7.4.2. MISURE ELETTROCHIMICHE INDIRETTE 48
7.5. PROVE DI CORROSIONE SULLE MALTE 52
7.5.1. METODO DI MISURAZIONE DELLA CORROSIONE IN CONDIZIONI AMBIENTALI 53
7.5.2. RISULTATI DELLE PROVE DI CORROSIONE IN CONDIZIONI AMBIENTALI 55
7.5.3. DISCUSSIONE DEI RISULTATI 57
7.6. PROVE DI CORROSIONE IN PRESENZA DI CLORURI 63
7.6.1. RESINATURA DEI PROVINI 63
7.6.2. PROVE DI CORROSIONE 64
7.6.3. RISULTATI DELLE PROVE DI CORROSIONE IN PRESENZA DI CLORURI 66
7.6.4. CONCLUSIONE 72

1. Capitolo: La SOSTENIBILITA' NEI MATERIALI DA COSTRUZIONE

1.1. Introduzione

Nell'ultimo periodo si sta ponendo sempre di più l'attenzione all'impatto ambientale del settore delle costruzioni come uno tra i più energivori del pianeta. Tale settore addirittura si può stimare il consumo del 40% delle risorse energetiche.

Per raggiungere la sostenibilità ambientale occorre ridurre il consumo energetico. La produzione di energia necessita l'utilizzo di combustibili fossili responsabili dell'emissione di anidride carbonica (CO_2).

Il continuo utilizzo del cemento Portland ordinario (OPC) determina un consumo elevato di energia e una grande emissione di CO_2, e questo porta ad un enorme preoccupazione nel campo dell'edilizia.

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

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

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

[c] sviluppo di cementi alternativi a bassa CO_2.

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

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

Questo documento descrive in maniera diretta il confronto tra il cemento Portland (CEM) e solfoalluminato di calcio (CSA), mostrando i materiali e i processi produttivi a cui sono annessi.

L'obiettivo di questo documento studia lo sviluppo di cementi alternativi a bassa CO_2, tra questi il Solfoalluminato di calcio (CSA), permette benefici ambientali e preziose proprietà tecniche.

2. Capitolo: I CONGLOMERATI CEMENTIZI

2.1. Introduzione

La malta è un impasto di una sostanza agglomerante o legante con acqua e un materiale inerte finemente diviso (in genere sabbia), usato soprattutto per legare tra loro i vari elementi delle murature.

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

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

Le malte sono così classificate:

- Malte aeree: Sono composte da calce aerea sabbia e acqua oppure da gesso e acqua. Non hanno elevati livelli di resistenza meccanica ed il gesso a questa caratteristica unisce anche una elevata igroscopicità. Per tali motivi sono indicati per lavori di finitura.
- Malte idrauliche: Sono composte da calce idraulica sabbia e acqua. Hanno resistenza meccanica superiore a quella della malta aerea, per questo motivo possono essere utilizzate per realizzare anche strutture purché leggere non eccessivamente sollecitate.
- Malte bastarde: Sono composte da più leganti insieme, sabbia ed acqua. La malta bastarda più comune è composta da cemento, calce, sabbia ed acqua. Ha maggiore resistenza meccanica rispetto alla malta con solo calce e meno problemi di ritiro della malta con solo cemento.

2.2. Normative

Durante l'ultimo ventennio le malte sono state oggetto di tanti approfondimenti legislativi, conseguenza del loro utilizzo massivo nell'edilizia.

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

CLASSE R1 → 10 MPa <= Rc <=15 MPa

CLASSE R2 → 15 MPa <= Rc <=25 MPa

CLASSE R3 → 25 MPa <= Rc <=45 MPa

CLASSE R4 → Rc >=45 Mpa

2.3. Applicazioni

La malta è l'impasto tradizionalmente impiegato per l'elevazione di strutture verticali di divisori in laterizi forati o altri elementi prefabbricati; spesso utilizzata come malta di allettamento, dove a causa delle sue potenzialità meccaniche, collega tra loro pietre e mattoni e distribuisce uniformemente i carichi dei vari elementi.
Con alcune varianti viene utilizzata sotto forma di intonaco per il rivestimento di paramenti inadatti a essere lasciati facciavista, o ancora, come strato di allettamento per la posa in opera di rivestimenti e pavimenti di vario tipo.

2.4. Malte a base di cemento portland

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

La malta è caratterizzata da due fasi:

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

2.5. Malta a base di cemento solfoalluminatico

Una valida alternativa alla malta di cemento portland è la malta a base di cemento solfoalluminatico, che studieremo in dettaglio più avanti.

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

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

- Riduzione del clinker che limiterà l'emissione di anidride carbonica;
- Riciclaggio di scorie.

Questo può rappresentare una valida alternativa alle normali malte prestando attenzione a problemi che coinvolgono l'umanità.

3. Capitolo: CEMENTI TRADIZIONALI

3.1. Introduzione

Il cemento è uno dei pochi materiali che, nella sua storia, ha visto enfatizzare il rapporto tra uomo e natura. La natura, con le sue straordinarie materie prime e l'uomo con la sua creatività e capacità di ricerca.

Già gli Egizi e i Romani erano alla ricerca di un legante che irrobustisse le loro costruzioni e a quel tempo capirono che l'impasto di diversi materiali poteva essere la chiave giusta per ottenere quello che stavano cercando. I Romani per primi impiegarono impasti a base di fango e di materiali lapidei estratti dalla roccia vulcanica di Pozzuoli, da cui derivò il nome di pozzolana.

Da quelle prime sperimentazioni per poter parlare di cemento vero e proprio bisogna aspettare il 1756 quando l'ingegnere John Smeaton, trovò un impasto particolarmente resistente all'acqua.

Si attenderà però il 1824 quando un muratore inglese, Joseph Aspdin, arrivò a perfezionare l'impasto fino a raggiungere quel livello di qualità e di resistenza tramandato fino ai giorni nostri. È da attribuire alla creatività di Aspdin la scoperta del Cemento Portland, così chiamato perché la massa ottenuta assomigliava alla roccia dell'isola di Portland.

Aspdin mescolò, studiandone attentamente le proporzioni, calcare e argilla che, cotti in un forno simile a quello usato per la calce, fornirono un legante con caratteristiche superiori agli altri fino ad allora sperimentati.

3.2. Classificazione

Fino al 1993 in Italia era in vigore il decreto ministeriale 3 giugno 1968 e s.m.i. recante le norme sui requisiti e sulle modalità di prova dei cementi. Con l'avvento delle regole comunitarie nell'Unione Europea in Italia è entrata in vigore la UNI EN 197-1, che raccoglie in un'unica classificazione tutte le tipologie di cemento prodotte fino ad allora nei vari Paesi membri.

La UNI EN 197-1 prevede 5 tipi di cemento, 27 sottotipi e 6 classi di resistenza (Tabella 1).

Per ogni classe di resistenza normalizzata si definiscono due classi di resistenza iniziale (2-7 gg):

- La prima con resistenza iniziale ordinaria contrassegnata con la lettera N;
- La seconda con resistenza iniziale elevata contrassegnata con la lettera R.

Per i cementi tipo III è prevista anche la classe L (bassa resistenza iniziale).

Pertanto, secondo le UNI EN 197/1 esistono le seguenti classi di resistenza del cemento:

Classe di resistenza	Resistenza a compressione (MPa)			
	Resistenza inziale		Resistenza normalizzata	
	2 giorni	7 giorni	28 giorni	
32,5 N	-	≥16,0	≥32,5	≤52,5
32,5 R	≥10,0	-		
42,5 N	≥10,0	-	≥42,5	≤62,5
42,5 R	≥20,0	-		
52,5 N	≥20,0	-	≥52,5	-
52,5 R	≥30,0	-		

Tabella 1: Classi di resistenza secondo UNI EN 197/1

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;

3.3. Cemento portland

3.3.1. Introduzione

È uno dei prodotti maggiormente usati nel campo dell'edilizia a scala mondiale, dove l'Italia si pone al primo posto tra i paesi produttori del cemento a livello europeo e al tredicesimo posto a livello mondiale.

3.3.2. Reazione d'idratazione

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

Mescolando acqua e cemento Portland si ottiene una pasta cementizia, la quale nel tempo subisce processi d'idratazione dei vari costituenti presenti nel cemento (Figura 1). Inizialmente l'impasto è plastico e lavorabile, successivamente nel procedere dell'idratazione si ha una riduzione dell'acqua libera. In questo modo la pasta perde plasticità e diventa sempre meno lavorabile, finché non si solidifica completamente; questa fase è chiamata fase di presa ed è descritta dalla seguente formula chimica

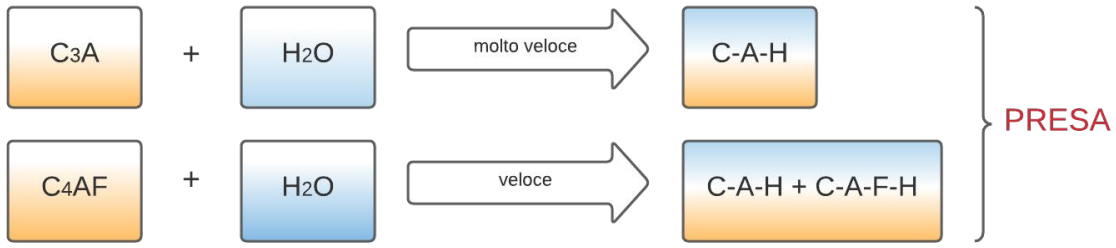


Figura 1: Formula chimica della presa.

Una volta che la presa è avvenuta, il processo di idratazione continua, con velocità decrescente, questa fase è chiamata fase d'indurimento, che può durare anche mesi ed anni. In questa fase, vi è la stagionatura e la maturazione, dove si sviluppa e si

consolida la resistenza meccaniche della pasta cementizia ed è descritta dalla seguente formula chimica (Figura 2):

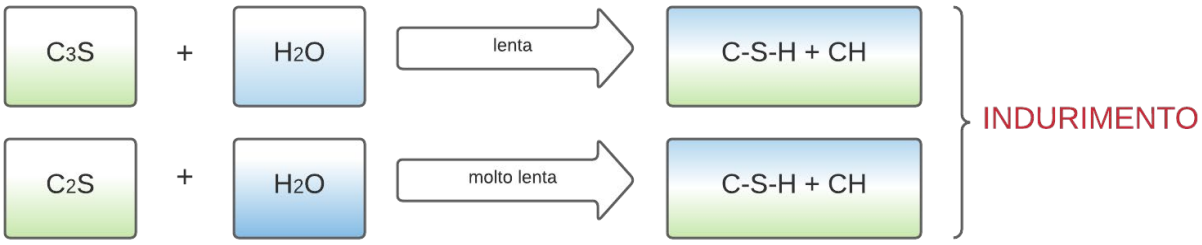


Figura 2: Formula chimica dell'indurimento

3.3.3. Idratazione degli alluminati

L'idratazione degli alluminati è, come già illustrato precedentemente, ciò che caratterizza la fase di presa del cemento Portland.

I principali costituenti che prendono parte dell'idratazione sono C_3A e C_4AF.

La reazione del C_3A con l'acqua è immediata, produce idrati cristallini ed è fortemente esotermica. Anche l'idratazione del ferroilluminato C_4AF produce analoghi idrati cristallini, anzi, i prodotti d'idratazione dei due costituenti sono fortemente mescolati.

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

Questo processo d'idratazione è molto veloce, e l'impasto perde la plasticità in pochi minuti, cioè con un tempo insufficiente perché possa essere messo in opera, causando molti problemi in cantiere. Per evitare questo processo e permettere la messa in opera

del materiale cementizio si aggiunge del gesso ($CaSO_4$) al clinker come regolatore di presa.

A contatto con l'acqua il gesso libera in soluzione ioni solfati SO_4 e calcio Ca^{2+}, che reagiscono con gli ioni alluminati presenti $(AlO_4)^-$ per formare l'ettringite ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}l2H_2O$), che ricopre rapidamente i grani di cemento che stanno reagendo e ne rallenta la velocità d'idratazione (Figura 3).

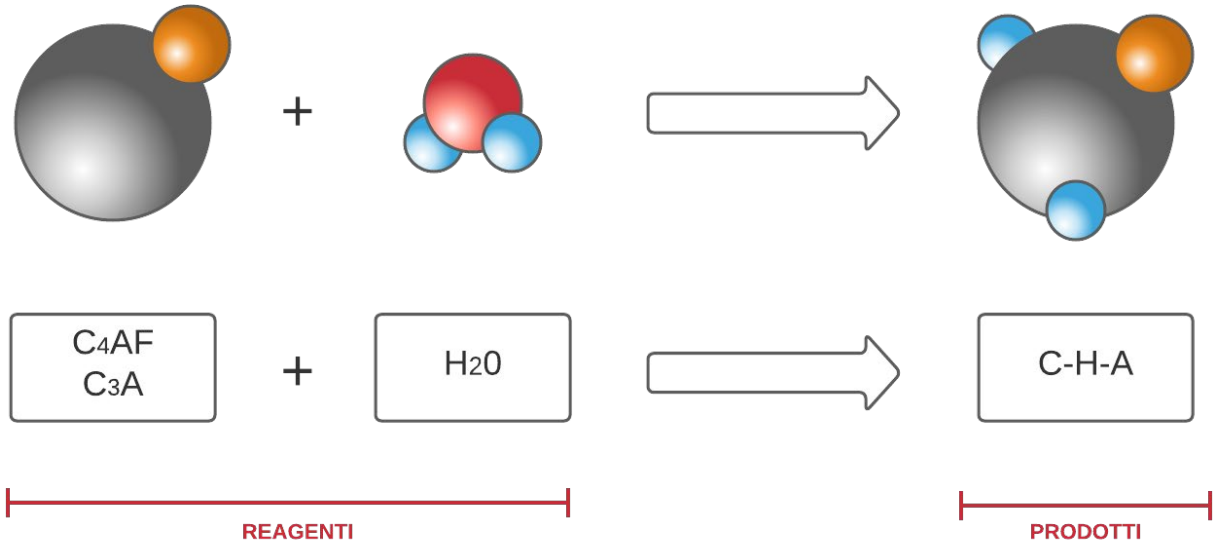


Figura 3: Formula della produzione di ettringite

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

3.3.4. Idratazione dei silicati

L'idratazione dei silicati è, come già illustrato precedentemente, ciò che caratterizza la fase di indurimento del cemento Portland.

I principali costituenti che prendono parte dell'idratazione sono C_3S e C_2S (Figura 4).

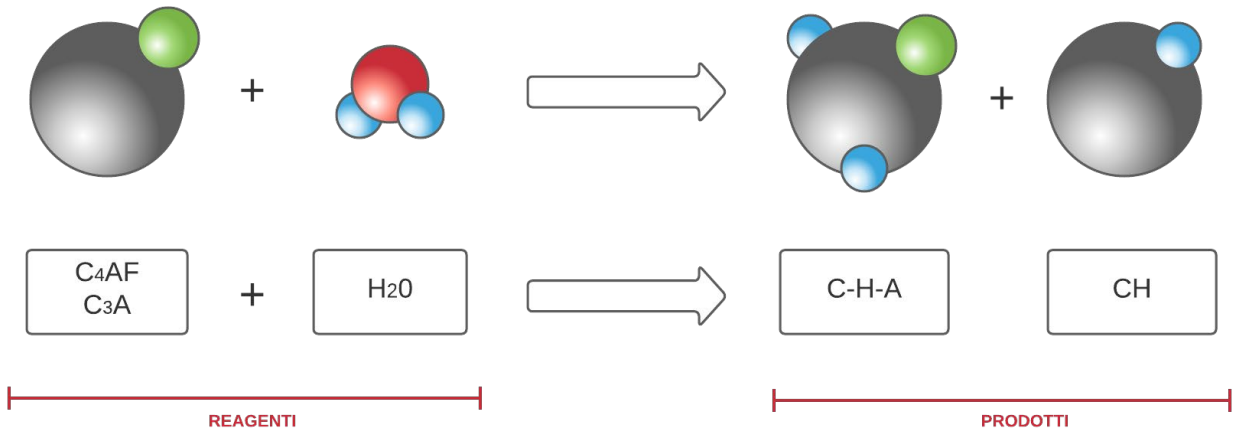


Figura 4: Formula della produzione di silicati

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

Dopo il mescolamento della pasta e con l'inizio della fase di presa, le fibre cominciano ad entrare in contatto ed il sistema perde la sua plasticità iniziale; l'indurimento inizia quando le fibre si intrecciano tra loro e provocano l'irrigidimento (Figura 5).

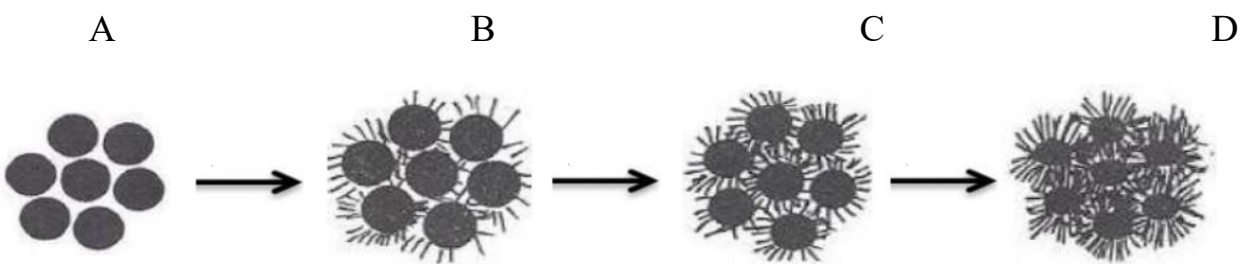


Figure 5: Idratazione schematica del C3S o C2S: subito dopo il mescolamento con l'acqua (A), Inizio della presa (B), Durante l'indurimento (C) e Indurimento (D).

4. Capitolo: CEMENTI SOLFOALLUMINATICI

4.1. Introduzione

Il cemento solfoalluminato nasce intorno agli anni ‘30, ma solo negli anni ’70-’80 la sua produzione diventa rilevante. A differenza dei più comuni e conosciuti cementi Portland la fase mineralogica attiva dal punto di vista idraulico non è un silicato di calcio, bensì una fase costituita da solfoalluminato di calcio sintetizzato a partire da materie prime quali bauxite, calcare e gesso. La produzione del clinker CSA avviene in forni rotanti alla temperatura di 1300°C, con potenziali vantaggi ambientali rispetto alla produzione di un clinker Portland, dovuti non solo ad una temperatura inferiore di cottura della materia prima (1300°C rispetto a 1500°C del clinker Portland), ma anche alla minor produzione di CO_2 legata al fatto che il contenuto di calcare nella farina è decisamente inferiore rispetto al clinker Portland.

4.2. Ecosostenibilità

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

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

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

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

La maggiore quota di emissioni e consumi riguarda invece la produzione del cemento. Il ciclo produttivo di tale legante incide sull'ambiente tramite emissioni dirette e indirette di gas serra. Infatti, la cottura del calcare per la produzione dell'ossido di calcio (calcinazione), rilascia direttamente CO_2:

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

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

Inoltre, c'è un rilascio indiretto di CO_2 per il riscaldamento del forno, attraverso l'impiego dei combustibili fossili, quali carbone, gas naturale o petrolio. Questo rappresenta circa il 40% delle emissioni del ciclo produttivo del cemento, contribuendo anch'esse per circa l'4% alle emissioni globali di CO_2. Infine, l'elettricità utilizzata per alimentare i macchinari e l'energia per il trasporto finale del cemento rappresenta un'altra fonte di emissioni indiretta, pari a circa il 5-10% delle emissioni del settore.

Si stima che per ogni tonnellata di cemento Portland prodotto si impieghino dai 60 ai 130 kg di combustibili e circa 110 kWh di energia elettrica, emettendo dai 900 ai 1100 kg di CO_2 (circa 220 – 240 kg ogni metro cubo di conglomerato prodotto).

Si calcola che circa il 40% dei materiali usati correntemente in edilizia è potenzialmente aggressivo.

I materiali e i prodotti edilizi possono rilasciare i seguenti inquinanti:

- Inquinanti di natura fisica: prodotti di decadimento;
- Agenti chimici: composti organici volatili e semivolatili, in particolare benzene, monossido di carbonio, biossido di carbonio, biossido di azoto, anidridi varie, ecc.;

- Inquinanti biologici: funghi, muffe, batteri;
- Fibre minerali naturali e artificiali: amianto, lana di vetro, lana di roccia.

I prodotti edilizi possono peggiorare le condizioni abitative secondo tre modalità:

- Rilascio diretto di sostanze inquinanti o pericolose (composti organici volatili, radon, polveri, fibre);
- Assorbimento e rilascio successivo di sostanze presenti nell'aria e provenienti da altre fonti (per esempio da attività);
- Favorire l'accumulo di sporco e la crescita di microrganismi.

I materiali e i prodotti utilizzati in edilizia possono emettere:

- Composti altamente tossici (cancerogeni o allergeni);
- Composti che possono causare sintomi generali;
- Composti irritanti;
- Composti che causano una inaccettabile qualità dell'aria (odori sgradevoli);
- Composti con sconosciute proprietà tossiche.

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

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

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

Per di più, la temperatura raggiunta dal forno durante la cottura per la formazione di solfoaluminati raggiunge circa 1200°C, quindi circa 150°C - 200°C inferiori a quelle tipiche della produzione dei clinker Portland ordinari, permettendo quindi un minore impatto energetico.

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

Grazie a questa alternativa si riduce all'incirca della metà l'emissione di CO_2, e l'intero processo di macinazione del clinker con un considerevole risparmio di energia elettrica, nello specifico dovuta al minor fabbisogno energetico per la dissociazione del calcare.

4.3. Composizione dei cementi solfoalluminatici

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

Questo comportamento è regolato per lo più dall'ettringite ($C_6AS\cdot3H_{32}$), che viene generata dall'idratazione di C_4A_3S-, insieme ai solfati di calcio come parte del clinker aggiunto.

Il clinker solfoalluminatico è costituito da circa il 35% di calcare, il 30% di gesso naturale e il 35% di bauxite; diversamente il clinker Portland è costituito dall' 80% di calcare e il 20% di argilla (Figura 6).

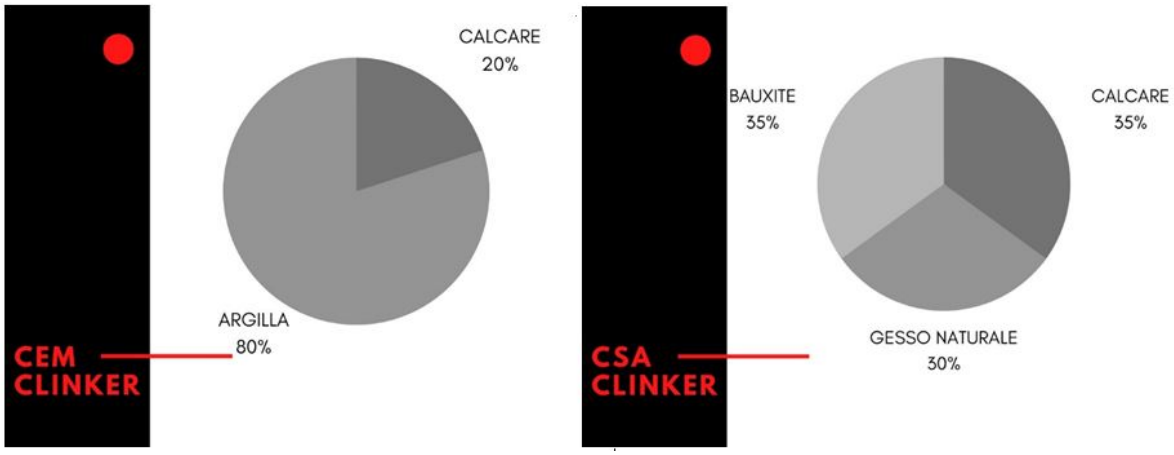


Figure 6: Componenti clinker CSA e Portland

4.4. Applicazioni

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

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

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

5. Capitolo: STUDIO DELLE MISCELE

5.1. Obiettivi

L'obiettivo della tesi e quello di confrontare le prestazioni chimico-fisiche e meccaniche della miscela CSA con la miscela CEM; prendendo in considerazione che l'impasto CSA sia ecocompatibile.

Il confronto è stato fatto prendendo in considerazione tre diverse classi di resistenza:

R1 > 10 MPa;

R2 > 15 MPa;

R3 > 25 MPa.

5.2. Materie prime

Per la realizzazione di malte occorre miscelare proporzionalmente diverse materie prime quali, inerte acqua e legante. Al fine di migliorarne le prestazioni vi è la possibilità di aggiungere altri componenti come additivi chimici e fibre.

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

5.2.1. Acqua

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

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

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

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

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

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

5.2.2. Inerte

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

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

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

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

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

5.2.3. Sabbia

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

Con questa procedura si avrà una dose di acqua in più rispetto al peso della sabbia satura a superficie asciutta (s.s.a.), che nel procedere con la miscela bisogna tenere in considerazione.

Infatti, con il termine sabbia viene indicato l'inerte secco (essiccato nel forno) con circa il 2% della sua massa d'acqua.

5.2.4. Filler

Il Filler che abbiamo utilizzato è il carbonato di calcio.

ll carbonato di calcio è il sale di calcio dell'acido carbonico. Puro, a temperatura ambiente è un solido bianco poco solubile in acqua, cui impartisce una reazione lievemente basica: 100 grammi in un litro di acqua a 20°C formano una sospensione il cui pH è circa 10. Infatti, lo ione carbonato (CO_3^{2-}) formatosi in seguito alla

dissociazione del sale in acqua, porta alla formazione di ioni OH^- che rendono l'ambiente acquoso basico.

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

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

Analizzandolo da un punto di vista chimico, il carbonato di calcio è un composto ionico formato dal catione Ca^{2+} e dall'anione poliatomico CO_3^{2-}.

In soluzione acquosa si dissocia pertanto nel seguente modo:

$CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

$CaCO_3$, inoltre, con gli acidi viene facilmente decomposto. Dalla reazione, infatti, si sviluppa acido carbonico H_2CO_3 che immediatamente si decompone in ossido di calcio ed anidride carbonica.

5.2.5. Legante

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

- Cemento Portland

Il cemento Portland, probabilmente il tipo più utilizzato, fu scoperto nel 1824 in Inghilterra dal muratore Joseph Aspdin e deve il nome alla somiglianza nell'aspetto e nel colore con la roccia di Portland, un'isola nella contea di Dorset in Inghilterra.

Il ciclo di produzione del cemento portland (Figura 7):

- Estrazione calcare e argilla (materie prime);

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

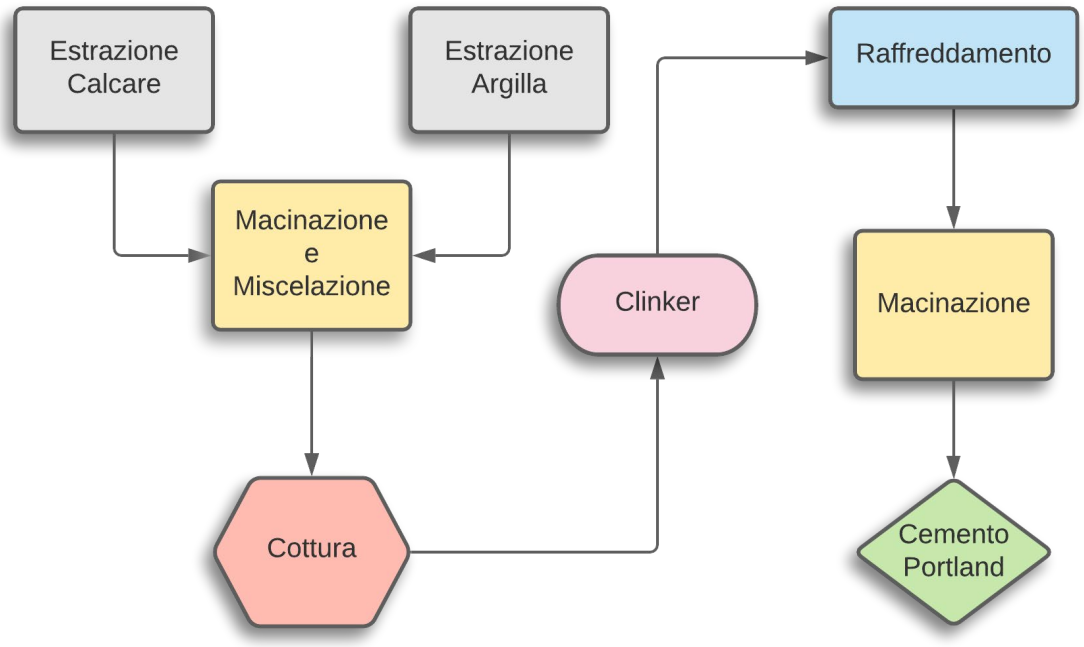


Figura 7: Ciclo di produzione del cemento portland

Come già accennato precedentemente, l'energia teorica necessaria per produrre il clinker è di circa 1700 Joule per grammo, ma a causa delle dispersioni il valore è molto più alto. Questo comporta una grande richiesta di energia per la produzione del cemento, e quindi un notevole rilascio di biossido di carbonio in atmosfera, gas che provoca effetto serra.

- ***Calce idraulica***

L'alternativa al cemento ha un nome ben preciso: calce idraulica naturale. Entrambi si ottengono dalla cottura di pietre, ma con ingredienti e procedimenti molto diversi.

La calce idraulica naturale si produce cuocendo la marna (roccia calcarea impura) o miscele di calcare ed argilla, ad una temperatura di circa 1000°C in forni.

Precisamente a temperature differenti si avranno delle reazioni chimiche differenti:

- A 900° C decomposizione termica del calcare in calce viva e anidride carbonica,
- A 1000° C i prodotti della decomposizione dell'argilla si legano con l'ossido di calcio, formando alluminato monocalcico e silicato bicalcico.

Quindi il prodotto che si andrà a formare sarà costituito per il 60%-70% da idrossido di calcio, per il 10%-20% da una frazione idraulica composta da alluminato monocalcico e silicato bicalcico, e per il 5%-10% da ossido di calcio. Oltre a queste componenti vi sarà un 10%-30% di incotto che fungerà da parte d'inerte.

5.3. Getti di confronto

5.3.1. Introduzione

Come detto precedentemente siamo andati a ricercare dei Mix Design che soddisfino le tre classi di resistenza, per avere un confronto adeguato delle malte.

5.3.2. Ricerca del Mix Design

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

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

- Mescolare CSA e $CaCO_3$ fino ad omogeneità;
- Aggiungere tutta l'acqua e mescolare a bassa velocità per 30 secondi;
- Aggiungere la sabbia in fase di miscelazione e dopo 30 secondi procedere ad alta velocità per altri 30 secondi;
- Fermare il procedimento per 90 secondi;
- Continuare a mescolare per altri 60 secondi ad alta velocità.

I nostri Mix Design:

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

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

Tabella 2: Componenti dei Mix Design utilizzati

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

Per capire quanta acqua aggiungere è stata calcolata l'umidità della sabbia relativa al sacco, pesando un quantitativo fittizio di sabbia del sacco, successivamente quella

quantità posta in un forno con T di 105 °C, per poi ripesarla nuovamente ricavando il peso secco, con la seguente formula ci siamo ricavanti l'umidità della sabbia:

$$U\% = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100$$

- Pu è il Peso Umido = 599,96 g
- Ps è il Peso secco = 552,08 g

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

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

5.3.3. Getti

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

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



Figure 8: Tavola a scosse e misurazione successiva dello spandimento

Dopo aver misurato lo spandimento della malta, questa, è stata poi versata nei casseri pre-assemblati con misura 40 mm x 40 mm x160 mm (Figura 9).

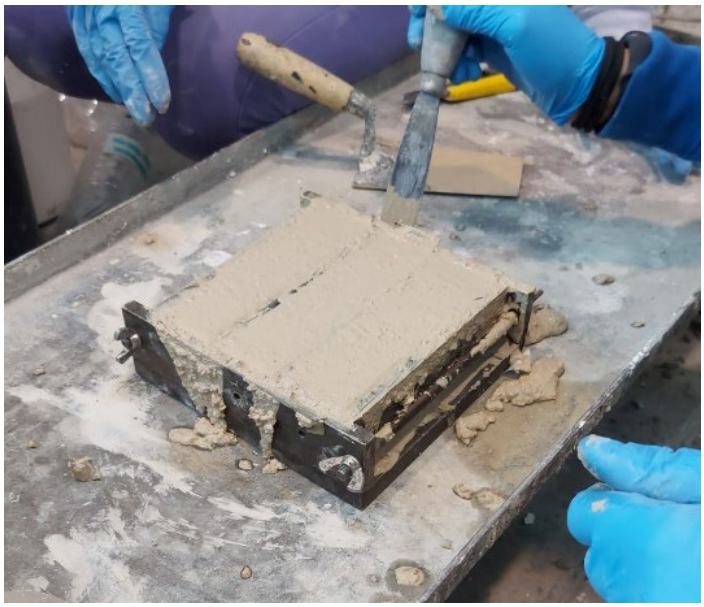


Figura 9: Inserimento della malta all'interno dei casseri

Inizialmente i provini vengono riempiti per metà e compattati attraverso una tavola vibrante per 5 secondi, successivamente riempiti completamente e di nuovo compattati con la tavola vibrante per ulteriori 5 secondi.
Inseguito, i casseri vengono ricoperti con della pellicola trasparente e sigillati con lo scotch per mantenere la U.R. > 95% e messi a stagionare all'interno di una camera con T di 20 ± 1 °C. Dopo 48 ore, i provini vengono scasserati e rivestiti di pellicola trasparente e inseriti nuovamente nella camera di maturazione fino a 7 giorni, infine si toglie la pellicola e si mantengono i provini in camera fino al termine dei 28 giorni.

5.3.4. Prove sui provini

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

- **Prove a flessione**

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

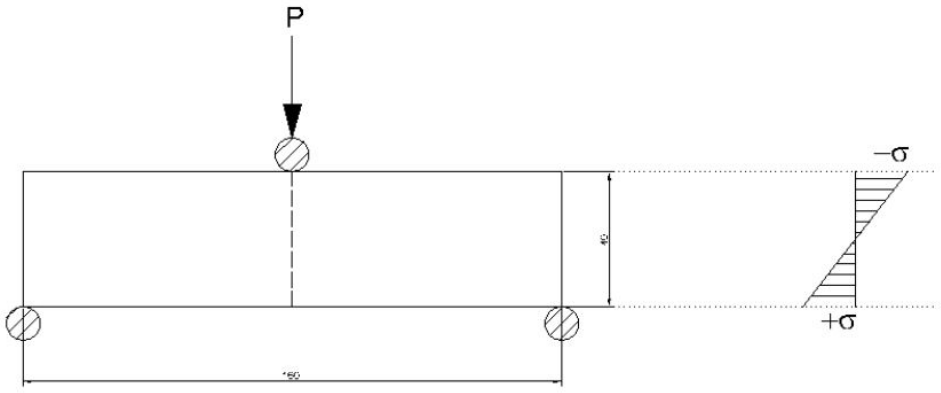


Figura 10: Andamento delle forze della Prova a flessione

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

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

Dove:

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



Figura 11: Provino sottoposto a prova a flessione

- **Prova a compressione**

Con gli stessi provini, essendo stati spaccati a metà, su ogni metà sono state effettuate le prove di resistenza a compressione (Figura 12), utilizzando le due metà ottenute dalla precedente prova a flessione.

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

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

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

Dove:

- F_n forza massima applicata al provino (N)
- A area sezione trasversale (mm^2)



Figure 12: Provino sottoposto a prova a compressione

- **Risultati**

Mettendo a confronto i getti fatti nel periodo, siamo riusciti a trovare le malte con le resistenze richieste (Figura 13).

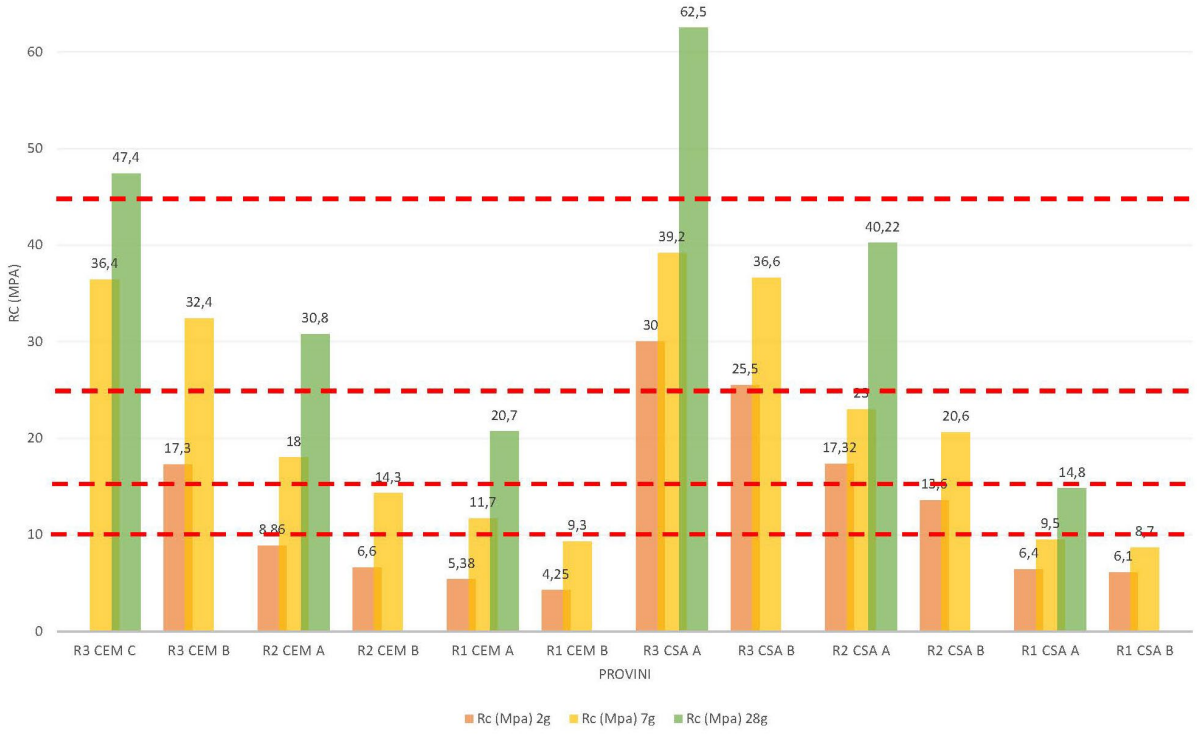


Figura 13: Diagramma Rp e Rc

6. Capitolo: COMPORTAMENTO A CORROSIONE DI CONGLOMERATI ARMATI

6.1. Introduzione

Inizialmente le prove di corrosione sono state eseguite in ambiente non aggressivo durante il periodo di stagionatura, cioè nei primi 28 giorni, periodo in cui i provini sono stati tenuti nella camera di stagionatura a temperatura e umidità costante.
In seguito, sono state eseguite misurazioni con cicli settimanali di asciutto-bagnato, facendo due giorni in bagnato e cinque giorni in asciutto, in una soluzione simulante l'acqua marina (contenente NaCl al 3,5%) per valutare lo stato di corrosione delle armature promosso dai cloruri, le misure sono state prese sia con provini asciutti, sia con i provini immersi nella soluzione.
Le prove di corrosione, nella sperimentazione, sono state eseguite su sei provini di malta:

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

6.2. Impasti definitivi

6.2.1. Mix-design delle malte

Come già accennato precedentemente, dopo aver fatto delle prove per raggiungere delle resistenze standard è stato scelto un Mix-design (Tabella 3), che avesse tutte le caratteristiche richieste (Figure 14 – 15).

Nella seguente tabella vengono riportate le composizioni delle malte per le prove di corrosione.

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

Tabella 3: Tabella dei Mix Design, dove sono state effettuate le prove, una volta trovato il Mix design appropriato

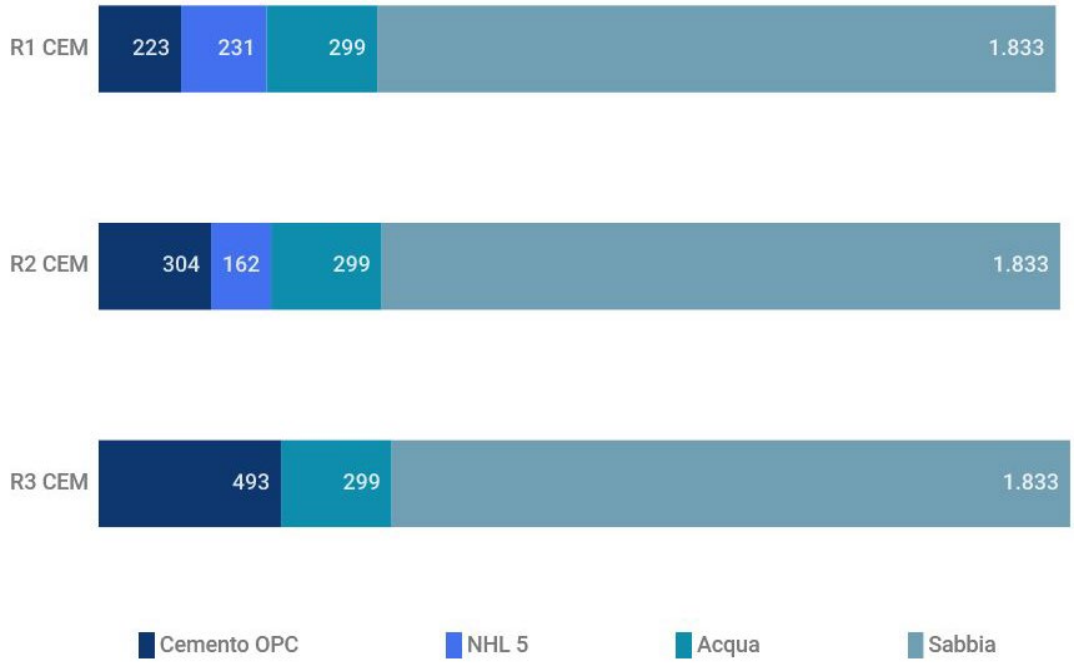


Figura 14: Mix Design dei CEM



Figura 15: Mix Design dei CSA

6.2.2. Preparazione dei casseri

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

Le dimensioni del cassero sono state studiate in modo tale da poter avere lo spazio sufficiente per studiare al meglio i nostri provini (Figura 16).

Nello schema sono riportate le dimensioni che abbiamo rispettato.

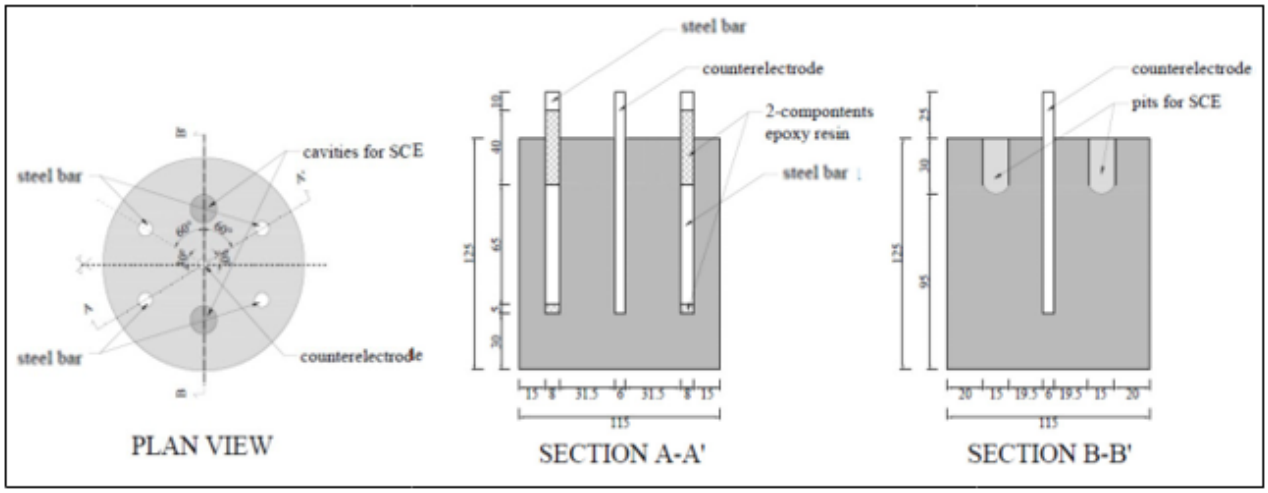


Figure 16: Dimensione dei provini cilindrici.

Per realizzare le casseforme per il getto sono stati utilizzati un tubo e dei coperchi in PVC (Figura 17), per ottenere una cassaforma stagna sono stati incollati il tubo e il coperchio con il silicone, in modo da impedire la fuoriuscita della malta dopo il getto.



Figura 17: Casseri dei provini cilindrici

Invece sul coperchio superiore sono stati creati dei fori che servivano per l'alloggiamento durante il getto (Figura 18), in questo modo sono state inserite barre di armatura, due di armatura corrugate in ferro (Ø = 8 mm), due di armatura corrugate zincate (Ø = 8 mm) e una in acciaio inossidabile AISI 316 (Ø = 6 mm), che funge da controelettrodo per la misurazione della resistenza alla polarizzazione (R_p).



Figura 18: Coperchio dei provini cilindrici

Sono stati creati due alloggiamenti per l'elettrodo SCE di riferimento per essere utilizzato durante le prove di corrosione. In totale sono stati praticati sette fori (Figura 18), tutte le barre e gli elettrodi di riferimento sono stati fissati al coperchio superiore mediante degli anelli di elastomero, così da impedirne la mobilità.



Figura 19: Elettrodo SCE di riferimento

Prima di essere inserite nei fori di alloggiamento, le barre di armatura sono state resinate (Figura 20), con una resina epossidica bicomponente in modo da delimitare su di esse un'area di misurazione di 16 cm^2.

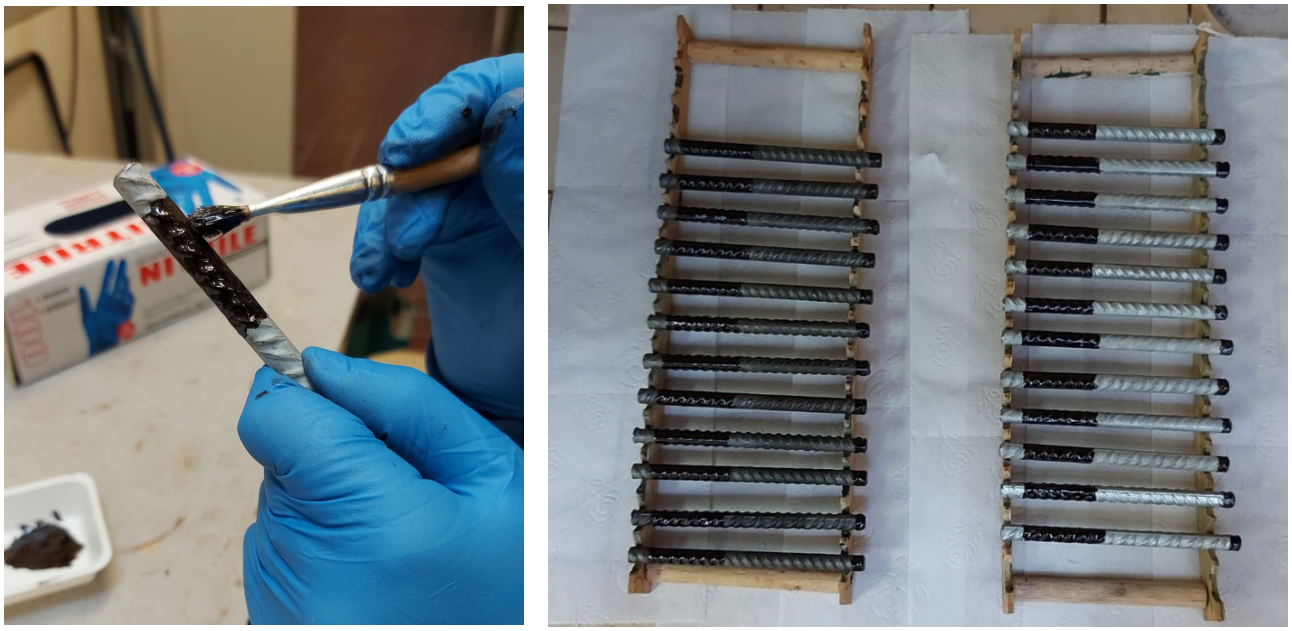


Figure 20: Ferri d'armatura resinati

7. Capitolo: CORROSIONE DELLE ARMATURE METALLICHE

7.1. Introduzione

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

7.2. Le classi di esposizione ambientale

Per garantire la durabilità del calcestruzzo per una vita utile di circa 50 anni per le opere ordinarie e di 100 anni per le opere sensibili, le norme che disciplinano la progettazione delle strutture in c.a. hanno individuato per i tre parametri Resistenza caratteristica Rck, Rapporto A/C e Contenuto di cemento C, i vincoli che devono essere rispettati per ottenere un calcestruzzo che consenta di realizzare strutture durevoli.

Nel calcestruzzo armato la durabilità è legata alla capacità del calcestruzzo di proteggere le armature metalliche dai processi di corrosione, più o meno severi a seconda delle condizioni ambientali del sito dove sorgerà la costruzione. A tale scopo la norma UNI-EN 206 prevede 6 classi di esposizione ambientale (XO, XC, XD, XS, XF ed XA, Tabella 4), per ciascuna delle quali, ad eccezione della XO, esistono più sottoclassi.

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

Tabella 4: Classi di esposizione secondo la UNI-EN 206

Il calcestruzzo è caratterizzato dal fenomeno di passivazione, quando si creano delle condizioni per le quali sui ferri di armatura si crea un film di ossido ferrico passivo che li rende impermeabili al passaggio di acqua e aria.

La velocità di corrosione risulta molto diminuita per via di uno strato di ossido o idrossido superficiale che "disattiva" il metallo.

Questa condizione si crea quando il calcestruzzo è perfettamente confezionato, messo in opera e si trova in un ambiente a forte basicità, cioè con un pH maggiore di 13 (Figura 21).

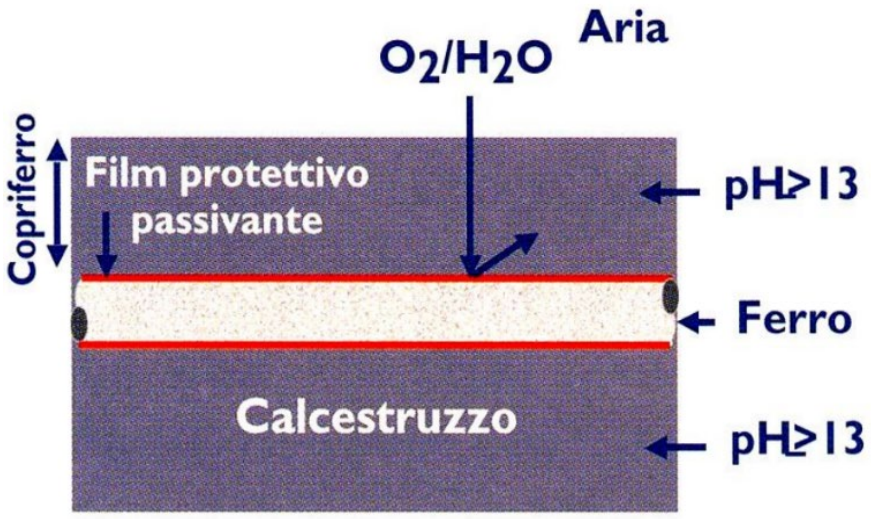
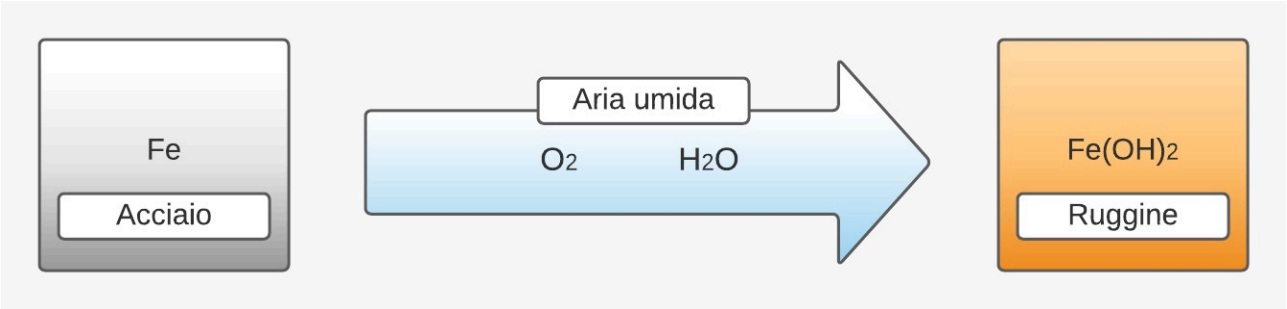


Figura 21: Film protettivo passivante formatosi in condizione di pH>13

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

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



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

- Carbonatazione del calcestruzzo;
- Penetrazione del cloruro.

Per carbonatazione del calcestruzzo s'intende la formazione di carbonato di calcio nella massa di questo materiale allo stato indurito. Per effetto della carbonatazione diminuisce il pH del calcestruzzo e si stabiliscono le condizioni favorevoli alla ossidazione delle armature metalliche presenti nelle strutture. In particolare, le sostanze che provocano il fenomeno sono l'anidride carbonica, l'ossigeno e l'acqua, contenuta sotto forma di vapore nell'aria. Durante la presa e l'indurimento del calcestruzzo i componenti del cemento, quali i composti C_2S e C_3S, sono interessati dalle reazioni di idratazione e formano la famiglia dei composti C-H-S (Calcium-Silicate-Hidraded), e l'idrossido di calcio $Ca(OH)_2$:

$$C_3S + H_2O = C\text{-}H\text{-}S + Ca(OH)_2 \qquad e \qquad C_2S + H_2O = C\text{-}H\text{-}S + Ca(OH)_2$$

L’idrossido di calcio abbassa l’acidità del calcestruzzo, fino a valori del pH maggiori di 13, e la basicità del composto favorisce la passivazione delle armature metalliche, ovvero la formazione di una pellicola di ossido di ferro, F_2O_3, che viene a ricoprire i tondini metallici. La pellicola, impermeabile e compatta, isola la massa dell’armatura dal contatto con l’ossigeno e con l’acqua, impedendo la formazione della ruggine. Tuttavia, la presenza nella massa del calcestruzzo sia dell’idrossido di calcio derivante dalla idratazione del cemento, sia dell’anidride carbonica legata alla penetrazione dell’aria, provoca la formazione di carbonato di calcio

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3$$

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

$$2Fe(\text{ferro}) + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2\ (\text{ruggine})$$

Lo stesso fenomeno della depassivazione delle armature metalliche può avvenire anche per la presenza dello ione Cl^- sulla superficie dei ferri di armatura, a seguito dell’esposizione ai cloruri presenti nei sali disgelanti applicati d’inverno sulle pavimentazioni o nelle acque marine. Anche in questo caso è necessario che il processo di corrosione sia alimentato da ossigeno ed acqua.
In questo caso i cloruri entrano in profondità e provocano enormi danni.
In elettrochimica per predire il comportamento corrosionistico di un materiale metallico viene utilizzato il diagramma di Pourbaix (o diagramma potenziale/pH o diagramma E/pH), il quale è una rappresentazione delle possibili condizioni stabili (all'equilibrio) di un sistema elettrochimico in soluzione acquosa, a temperatura e pressione costante (in genere a T = 25 °C e P = 1 atm).

Prendendo in esame il diagramma di Pourbaix vengono messe in luce le principali reazioni redox che possono avvenire nel sistema elettrochimico, essendo rappresentate dalle "curve di equilibrio", che possono essere delle rette o avere forme più complesse.
Le curve di equilibrio rappresentano dunque i valori dei potenziali elettrici associati alle semireazioni di riduzione e ossidazione che possono avere luogo nel sistema elettrochimico in esame, al variare del pH.
Continuando la lettura del diagramma vediamo che è diviso in zone delimitate dalle curve di equilibrio del metallo, le quali rappresentano le condizioni del sistema elettrochimico, che possono essere:

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

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

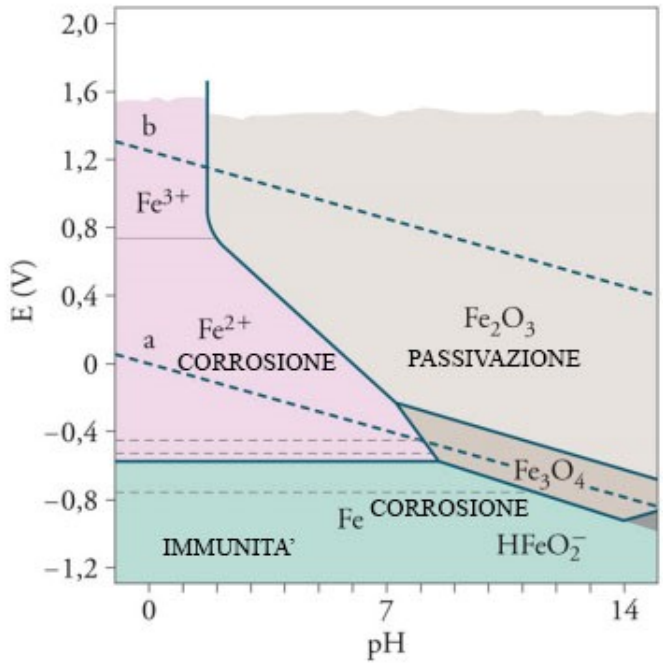


Figura 22: Diagramma di Pourboix per il ferro

Dal diagramma è visibile come la corrosione sia possibile in due zone rispettivamente:

- A bassi valori di pH, attraverso formazione di Fe^{2+} a basso potenziale (o di Fe^{3+} a più alti potenziali);
- Ad alti valori di pH, con origine di $HFeO_2^-$.

Il ferro è stabile a bassi potenziali (zona di immunità) e può essere protetto nelle zone di passivazione dove è possibile che si formino ossidi Fe_3O_4 e Fe_2O_3 rispettivamente a bassi e ad alti potenziali.

7.3. *Processo elettrochimico*

La corrosione è un processo elettrochimico formato da due semi reazioni (un processo anodico e uno catodico) a cui si sommano due trasporti di cariche, quello degli elettroni nel metallo e quello degli ioni nell'elettrolita a contatto con esso (Figura 23).

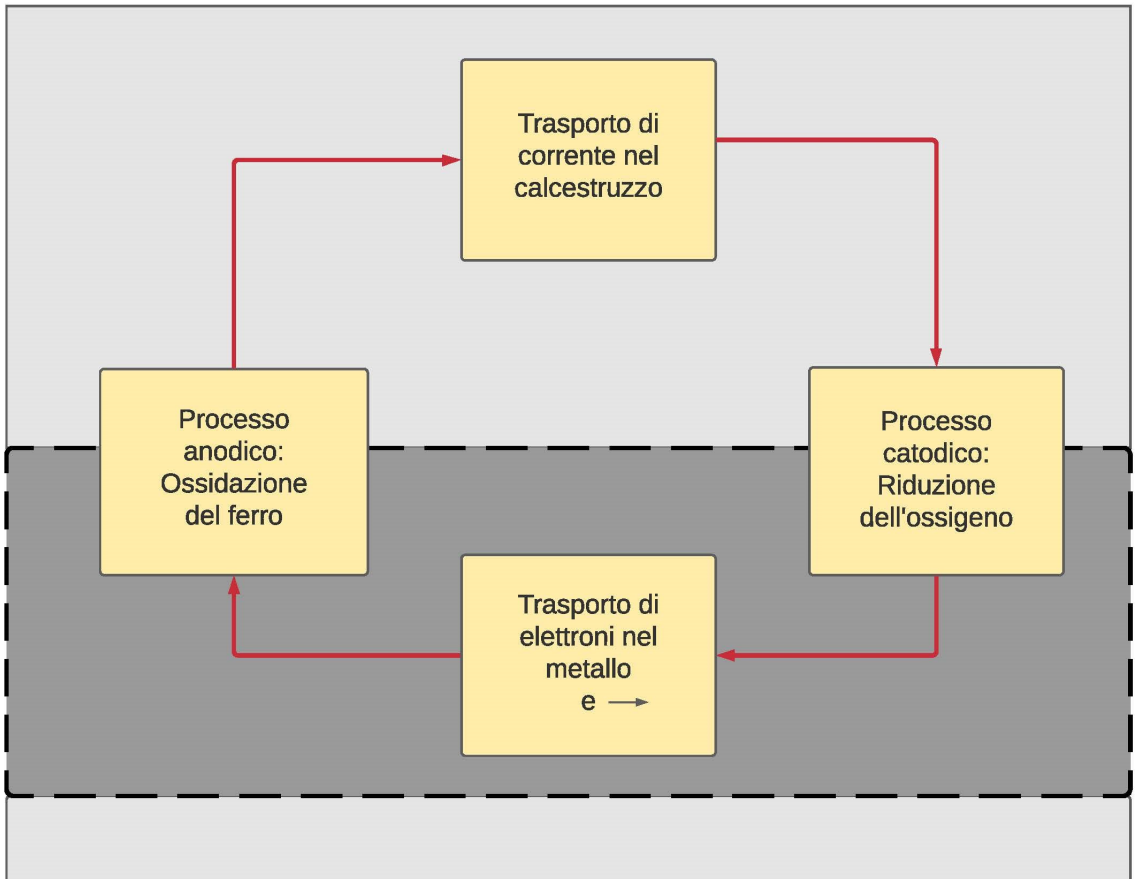


Figura 23: Processi complementari nel fenomeno della corrosione

La corrosione avviene secondo un meccanismo elettrochimico, come risultato di quattro processi (Figura 24):

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

  $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$;
- 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:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^{--};$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2;$$

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

La reazione globale del processo di corrosione è la seguente:

$$Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 4OH^-.$$

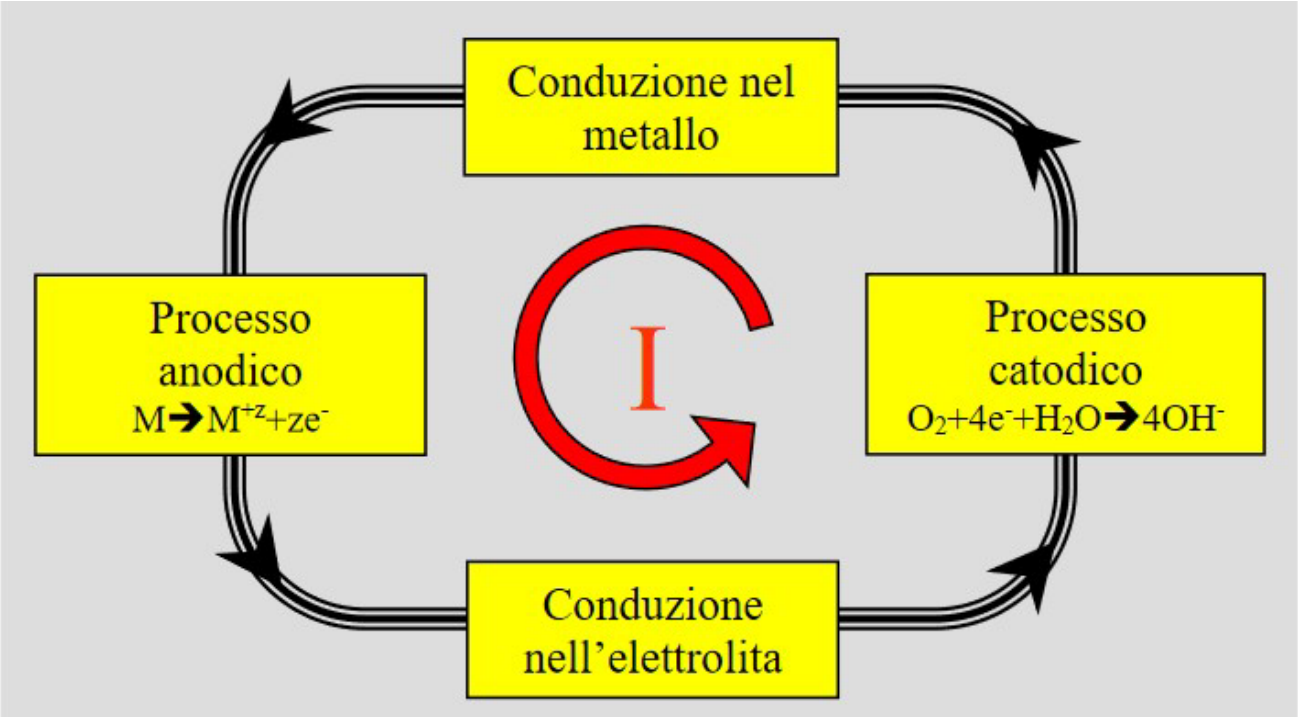


Figura 24: I quattro processi del meccanismo elettrochimico

7.4. Metodi di analisi della corrosione

Per determinare il processo corrosivo accorre effettuare analisi elettrochimiche utilizzando i seguenti metodi:

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

7.4.1. Misura del potenziale di corrosione

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

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

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

L'ambiente circostante chiude il circuito e permette al voltmetro ad alta impedenza di misurare il potenziale del metallo rispetto all'elettrodo (Figura 25).

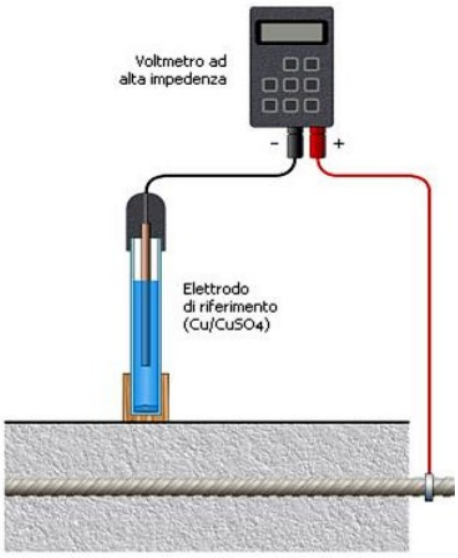


Figura 25: Strumenti per la misura del potenziale di corrosione

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

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

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

7.4.2. Misure elettrochimiche indirette

- **Misure di polarizzazione lineare**

La validità del diagramma è limitata a reazioni tra metalli puri, acqua pura e specie che da ciò possono avere origine; impurezze ed elementi alliganti nel metallo, o sostanze disciolte in acqua, possono influenzare anche in maniera significativa il diagramma. Inoltre, essi sono basati esclusivamente su dati termodinamici e non forniscono informazioni sulle reazioni: le considerazioni sono da riferirsi solo a condizioni di equilibrio in specifici ambienti, e fattori come temperatura e velocità di flusso, che non sono presi in considerazione, possono influire notevolmente sulla velocità di corrosione.
La misura della polarizzazione lineare è un metodo elettrochimico che permette la determinazione della velocità di corrosione.
Consiste nell’applicare una corrente esterna al metallo, che modifica lievemente la sua condizione di corrosione, e senza modificare il suo potenziale permette di determinarne la sua velocità di corrosione.
Per la misura della velocità di corrosione possono essere utilizzati dei metodi elettrochimici (quali ad esempio la misura di polarizzazione lineare) che, con una

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

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

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

Questo metodo prevede l'utilizzo di 3 elettrodi: oltre al metallo che si vuole valutare (elettrodo di lavoro, W = working), e l'elettrodo di riferimento (R), si usa un contro elettrodo (C) che ha la funzione di erogare corrente durante la prova, per polarizzare catodicamente o anodicamente il metallo (Figura 26).

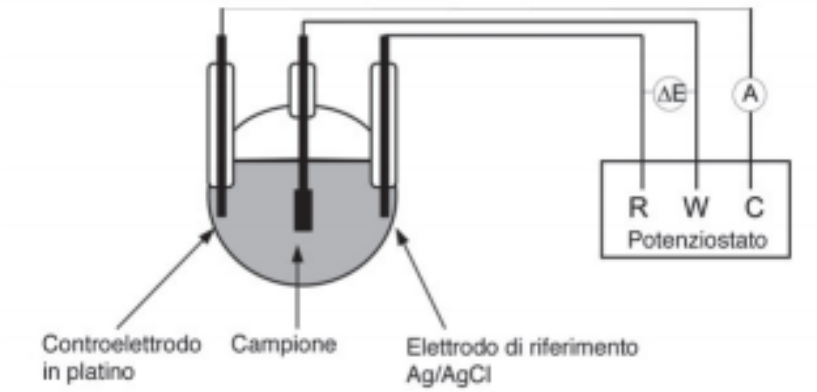


Figura 26: Schema di potenziostato e di una cella chimica

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

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

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

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

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

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

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

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

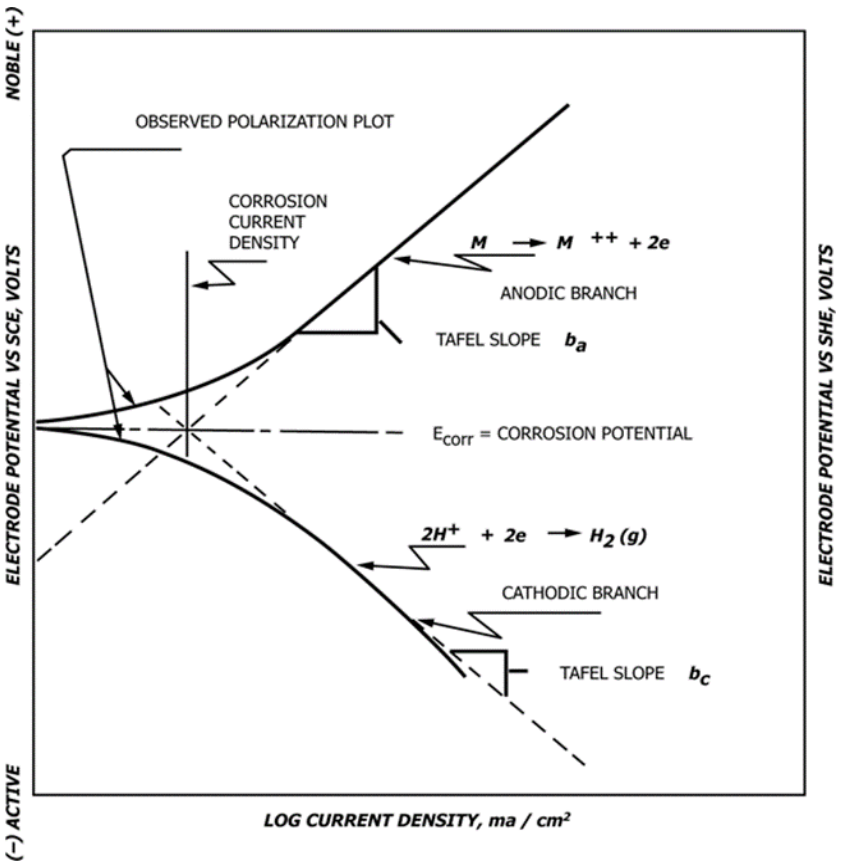


Figura 27: Curve di polarizzazione in scala logaritmica

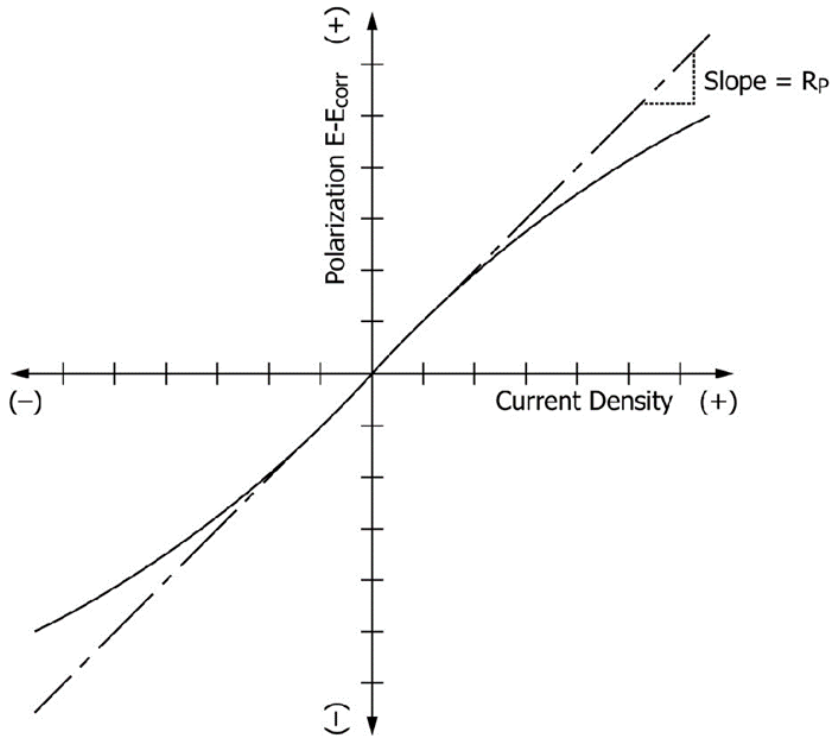


Figura 28: Curva di polarizzazione lineare

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 figura.
Il metodo messo a punto da Stern e Geary ha dimostrato che la pendenza della retta che lega E ed i nell'intorno di E_{corr} (detta resistenza di polarizzazione, R_p, misurata in $\Omega \cdot m^2$) è inversamente proporzionale alla velocità di corrosione [mA/m^2], secondo la seguente relazione:

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

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

7.5. Prove di corrosione sulle malte

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

7.5.1. Metodo di misurazione della corrosione in condizioni ambientali

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

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

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

Lo strumento utilizzato per le prove di corrosione è il potenziostato/galvanostato Autolab PGSTAT 204. Esso è stato collegato al provino mediante tre morsetti (Figura 29):



Figura 29: Strumentazione utilizzata per le prove di corrosione e collegamenti con il provino da testare.

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

L’elettrodo di riferimento è collocato all’interno agli alloggiamenti presenti sul provino riempiti di una soluzione satura di $Ca(OH)_2$, che consente un corretto contatto elettrolitico tra SCE e matrice cementizia.
Ciò permette la determinazione del potenziale di libera corrosione, che determina l’andamento della corrosione.
La resistenza alla corrosione delle barre di armatura è stata valutata mediante misurazioni della resistenza di polarizzazione (R_p). L’andamento della corrosione nelle barre di acciaio è stato valutato tramite misurazioni del potenziale di libera corrosione (E_{corr}), usando come riferimento un elettrodo (Figura 30) al calomelano saturo (SCE, +0,241 mV vs SHE). Per garantire il contatto elettrolitico tra l’SCE e la matrice cementizia, gli alloggiamenti presenti nel provino per l’inserimento dell’elettrodo di riferimento, sono stati riempiti con una soluzione satura di $Ca(OH)_2$.



Figura 30: elettrodo SCE

La Rp è stata misurata con il metodo della polarizzazione lineare, in cui il potenziale è stato variato con una velocità di scansione pari a 0,166 mV/s da -10 mV a +10 mV rispetto a E_{corr}.
Le prove di corrosione sono state eseguite per ogni campione in tutte le 4 barre di armatura presenti.
Le misurazioni sono state eseguite, a determinati intervalli temporali per due mesi,

quindi sia durante il periodo di stagionatura (28 giorni dal getto) sia per il mese successivo.
I campioni sono stati stagionati per i primi 7 giorni nel cassero a T = 21 ± 2°C, poi a condizione ambientale per il resto della stagionatura.

7.5.2. Risultati delle prove di corrosione in condizioni ambientali

Si precisa che la determinazione della resistenza, attraverso la curva di polarizzazione lineare espressa nella normativa ASTM G3-14, è descritta in linea generale e viene eseguita analizzando sia il ramo anodico che catodico.
Per la determinazione della resistenza di polarizzazione nelle barre di armatura immerse in una matrice cementizia si fa riferimento solamente al ramo anodico.
La resistenza (R) è stata calcolata, quindi, considerando il valore della pendenza in un tratto lineare della curva nel ramo anodico lontano dallo zero di densità di corrente (Fig. 31):

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

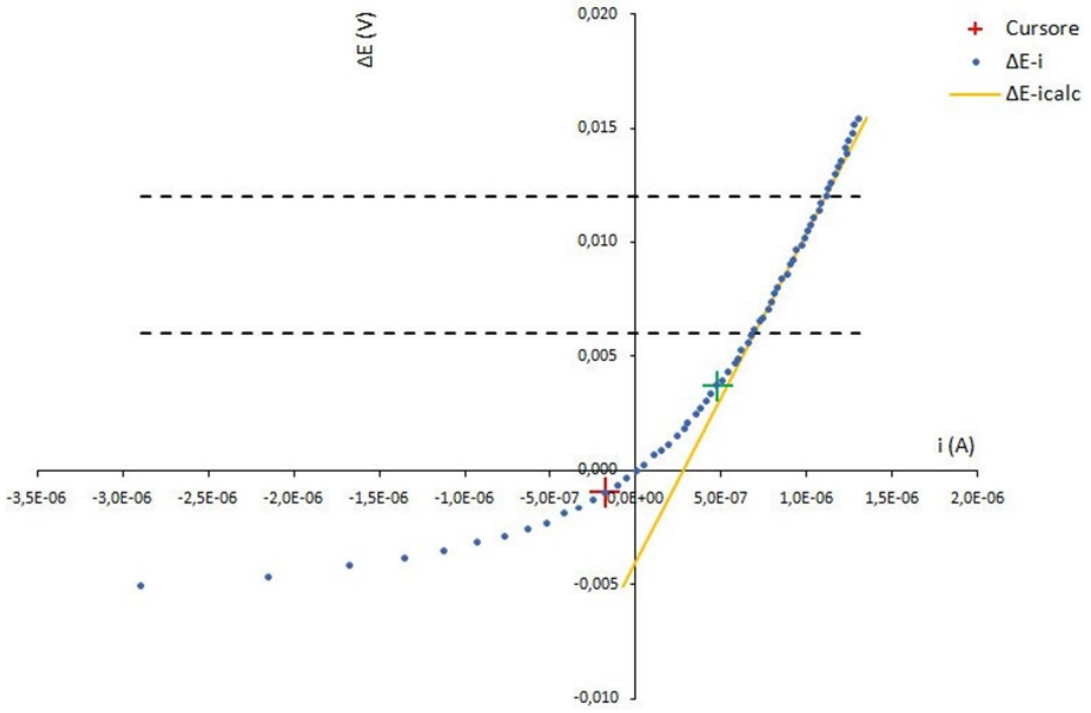


Figure 31 Curva di polarizzazione ottenuta dal foglio di calcolo Excel

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

$$R_P[\Omega x cm^2] = R \times A_b$$

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

Tale valore di Z è stato calcolato considerando i valori medi di impedenza nell'intervallo in cui la corrispondente fase si trova nell'intorno di 0° (valori cerchiati nella Figura 32). Questi valori di Z indicano un comportamento prevalentemente resistivo del mezzo elettrolitico presente tra il campione analizzato e l'elettrodo di riferimento.

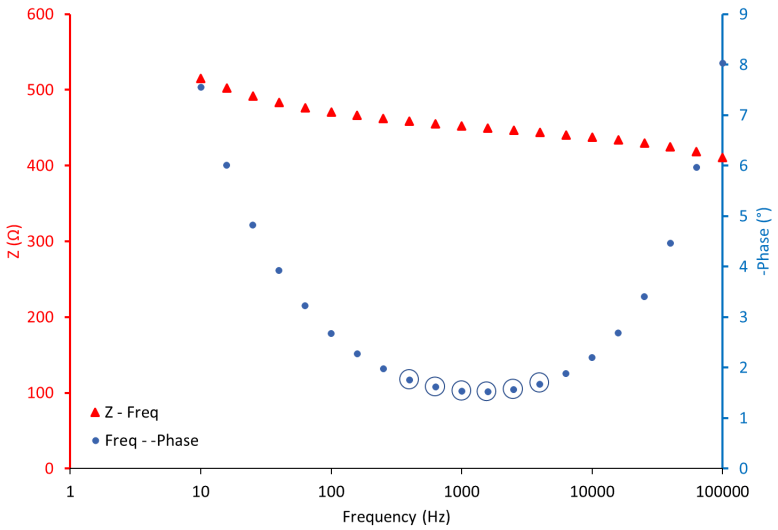


Figura 32 – Grafico di esempio dell'impedenza Z e della fase al variare della frequenza. I valori cerchiati nella curva della fase sono quelli in corrispondenza dei quali è stato calcolato il valore medio della resistenza del mezzo.

Il valore medio di Z è stato moltiplicato per l'area della barra di armatura esposta a corrosione (pari a 16 cm^2). Il valore così ottenuto è stato poi sottratto alla resistenza di polarizzazione Rp, misurata mediante misure in corrente continua, per eliminare l'effetto della resistenza del mezzo che rappresenta un contributo non attribuibile al campione in analisi.

7.5.3. Discussione dei risultati

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

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

Immediatamente dopo il getto la probabilità di corrosione è alta per le barre in **acciaio nero** immerse nelle malte in cemento indipendentemente dalla classe di resistenza, in quanto il potenziale di corrosione E_{corr} < -0,350 V/SCE (Figura 34), pertanto, tali armature risultano attive. Dopo un giorno di stagionatura, il potenziale di corrosione aumenta fino a raggiungere valori intorno a -0,210 V/SCE, che indicano la passivazione delle armature. Tale fenomeno è dovuto all'elevata alcalinità della

matrice in cemento Portland, che raggiunge un pH maggiore di 13 già dopo un giorno dal getto. Successivamente, E_{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}; infatti, i valori di R_p mostrano un andamento crescente durante tutta la stagionatura e si portano a valori intorno a $9 \cdot 10^5$ Ω·cm^2 per le barre in R3 CEM, $6 \cdot 10^5$ Ω·cm^2 per le barre in R2 CEM, $8 \cdot 10^5$ Ω·cm^2 per le barre in R1 CEM (Figura 36).

Le barre in acciaio nero immerse nelle matrici CSA invece registrano dei valori molto negativi di E_{corr}, tra -0,500 e -0,570 V/SCE durante i primi 7 giorni di stagionatura (Figura 34), che indicano uno stato attivo delle armature. Dopo questo periodo, E_{corr} inizia ad aumentare per tutta la durata della stagionatura e si porta a valori intorno a -0,260 V/SCE. Questo fenomeno è dovuto al fatto che durante la prima settimana il pH delle malte in CSA è più basso di quello del cemento, mentre andando avanti con la stagionatura esso aumenta e raggiunge valori pari a circa 12,5 (Figura 33).

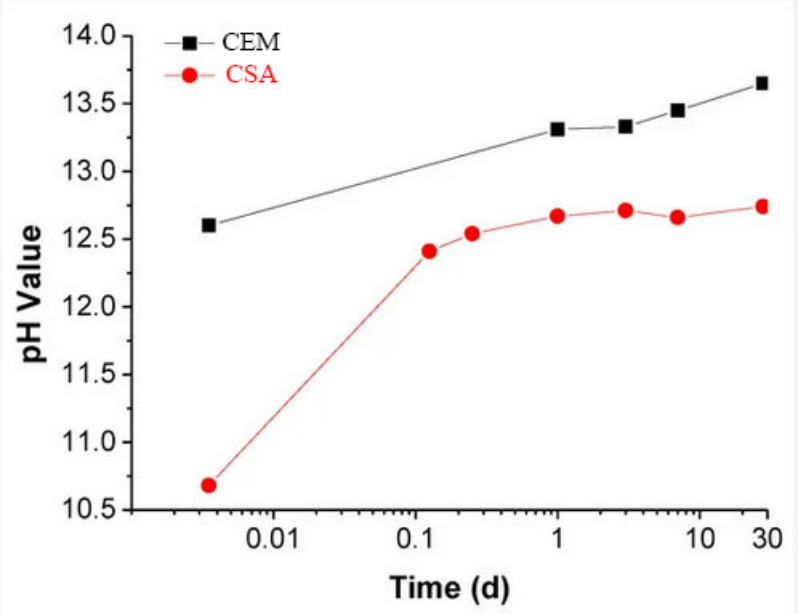


Figura 33: Andamento del pH nelle malte CSA E CEM

Inoltre, dopo 7 giorni dal getto le malte sono state scasserate e quindi l'ossigeno ha potuto gradualmente penetrare nella matrice e passivare le armature. Questo meccanismo risulta più accentuato nelle matrici R1 CSA poiché sono probabilmente le più porose. Anche per le barre immerse nelle matrici CSA, la resistenza di

polarizzazione segue l'andamento della E_{corr} mostrando valori molto bassi durante i primi 7 giorni e valori via via crescenti fino alla fine dei 28 giorni di stagionatura (Figura 36).

Subito dopo il getto, la probabilità di corrosione delle barre in **acciaio zincato** immerse nelle matrici CEM è alta in quanto E_{corr} < -0,950 V/SCE (Figura 34), pertanto i ferri risultano attivi poiché il pH della matrice è fortemente alcalino. Dopo un giorno di stagionatura, i ferri mostrano valori crescenti di E_{corr} poiché avviene la formazione prevalentemente di $Zn(OH)_2$ che determina una passivazione delle armature in acciaio zincato. L'andamento di E_{corr} è rispecchiato dall'andamento di R_p in quanto quest'ultimo risulta crescente durante tutti i 28 giorni (Figura 37).

Al contrario, poiché la matrice CSA ha un pH meno alcalino della matrice CEM, le barre di armatura risultano essere passive subito dopo il getto, però per la limitata disponibilità di Ca^{++} e OH^- dopo un giorno di stagionatura si attivano; infatti, E_{corr} si abbassa e raggiunge valori intorno a -0,900 V/SCE fino a 7 giorni dal getto (Figura 35). Dopo 7 giorni, poiché i provini sono stati scasserati, l'ingresso di ossigeno nella matrice permette la passivazione delle barre zincate; infatti, come si vede dal grafico E_{corr} aumenta progressivamente fino alla fine della stagionatura. L'andamento di R_p rispecchia l'andamento di E_{corr}, anche se la resistenza alla polarizzazione delle barre in acciaio zincato immerse nei CSA è sempre inferiore a quella delle barre immerse nei CEM (Figura 37) indicando la presenza di un film di passivazione meno stabile.

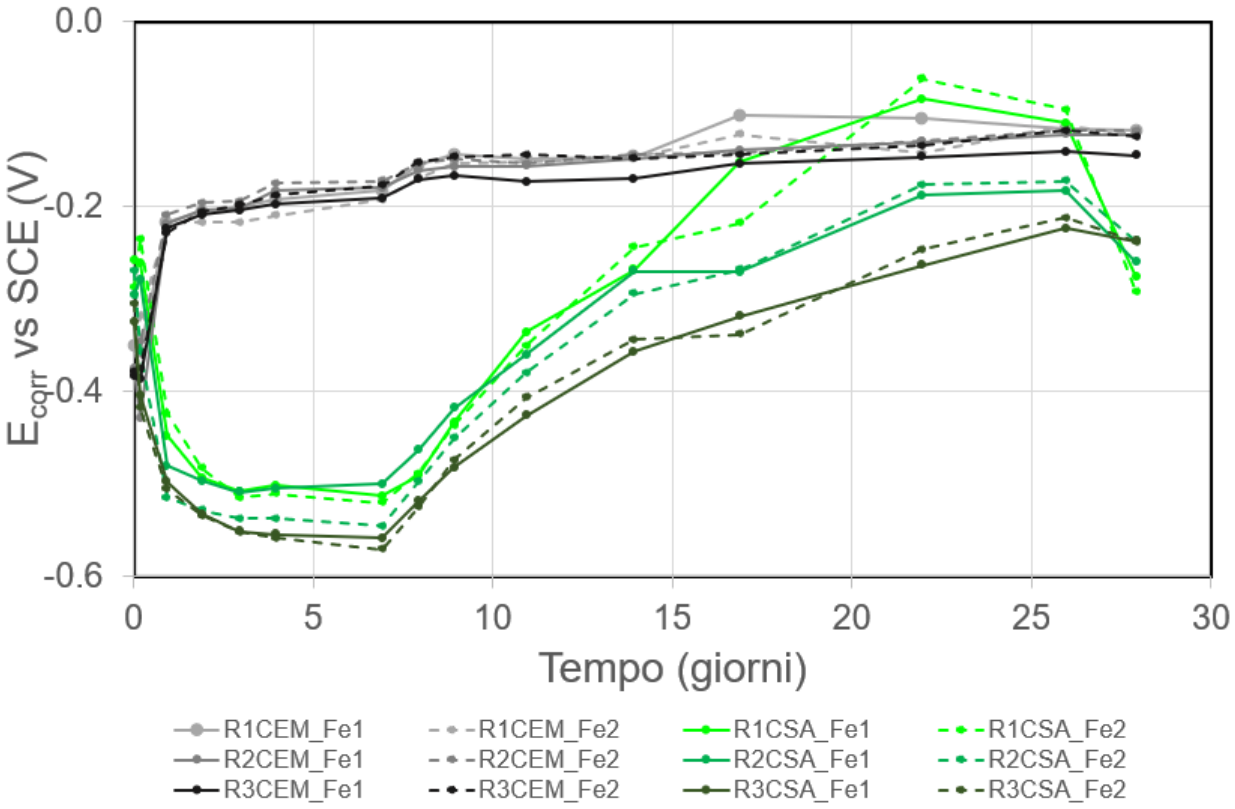


Figura 32: Grafici dell'andamento Ecorr, nei primi 28 giorni di stagionatura, per armature Fe;

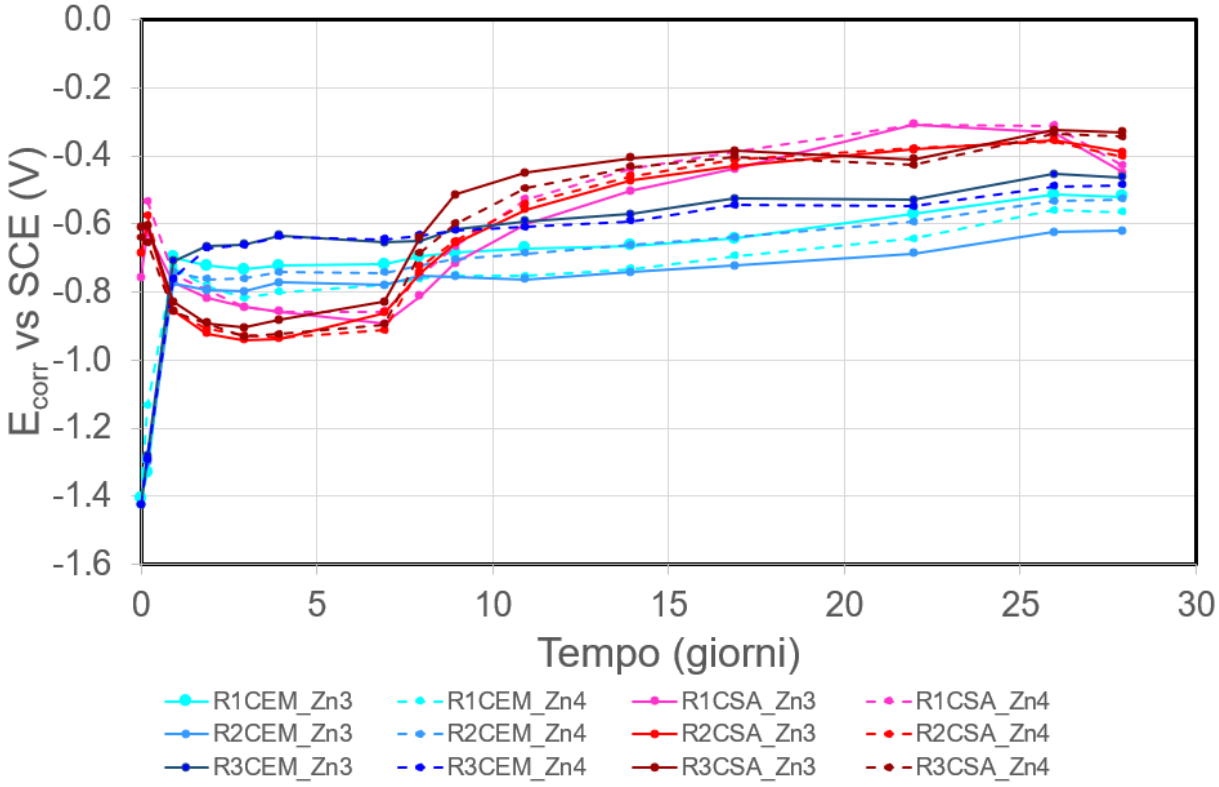


Figure 35: Grafici dell'andamento Ecorr, nei primi 28 giorni di stagionatura, per armature Zn;

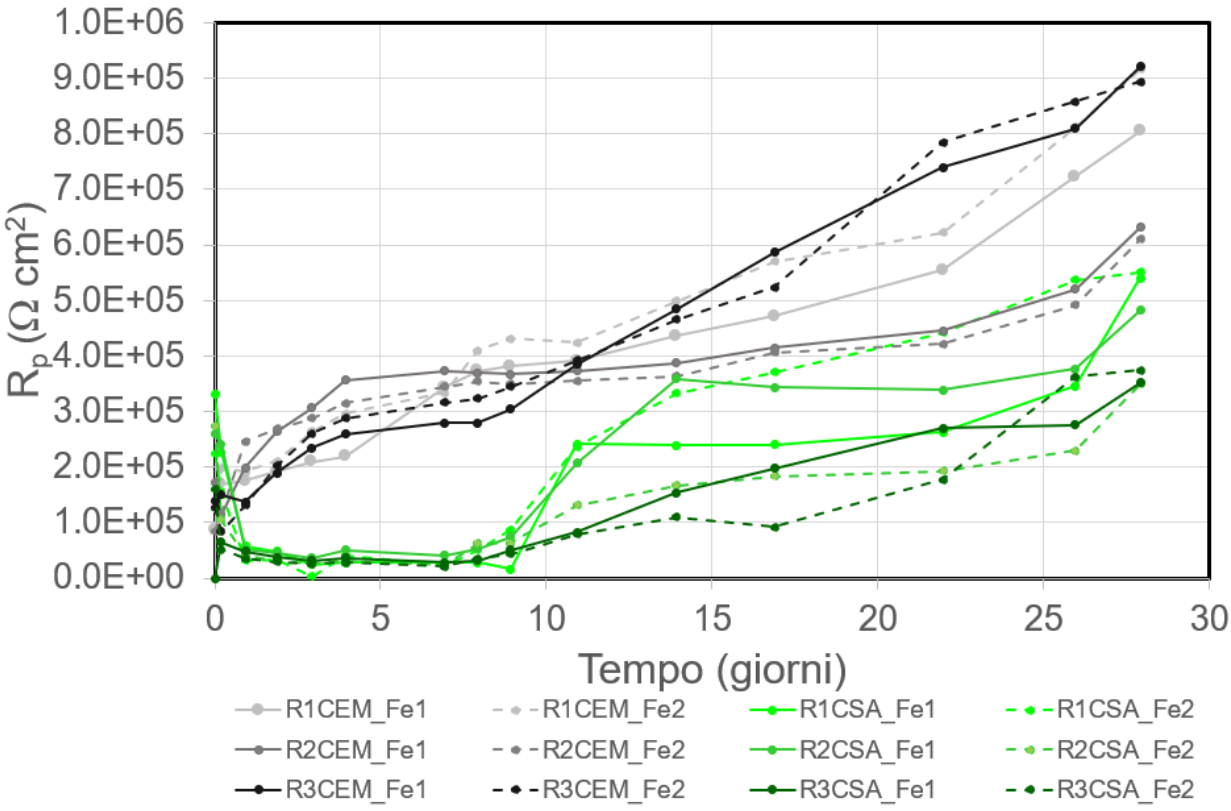


Figura 36: Grafici dell'andamento Rp, nei primi 28 giorni di stagionatura, per armatura Fe;

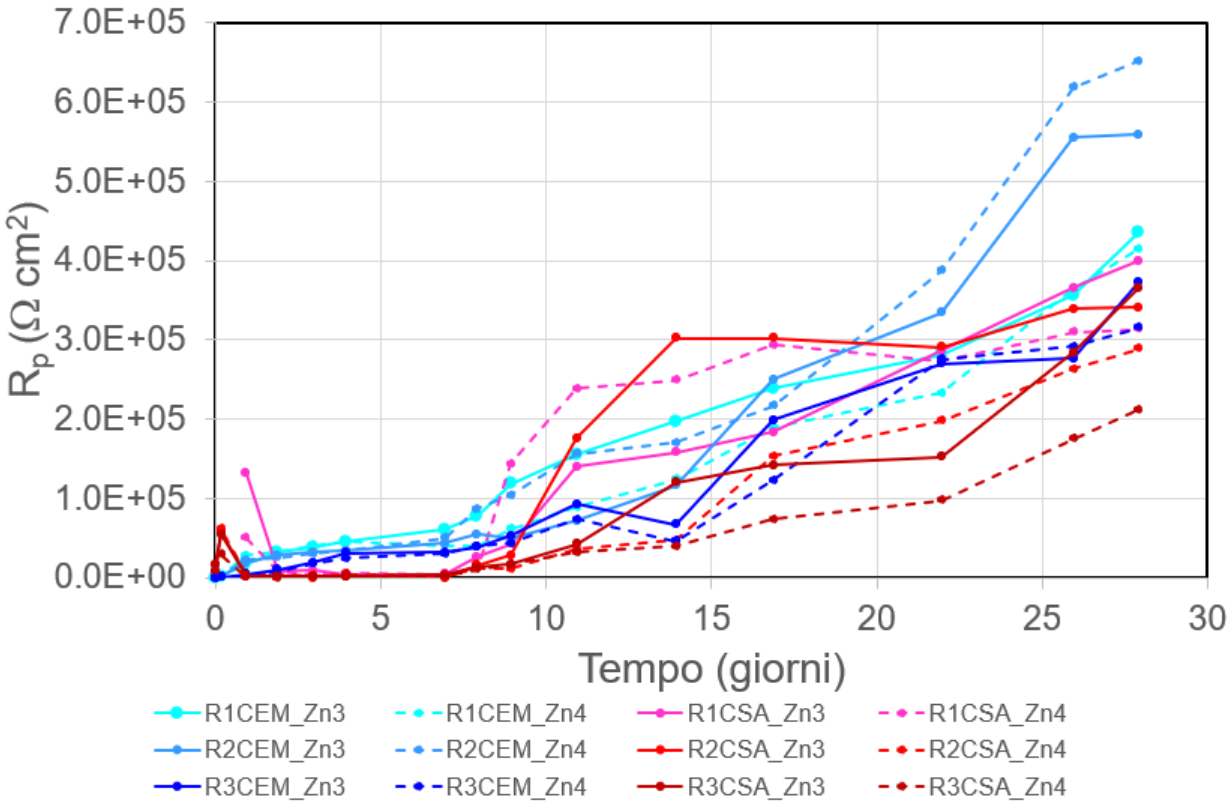


Figure 37: Grafici dell'andamento Rp, nei primi 28 giorni di stagionatura, per armature Zn.

Confrontando i valori di R_p delle barre in acciaio nero (Figura 38) e in acciaio zincato (Figura 39) si nota che a parità di tipologia di matrice sia nelle malte in CEM che in quelle in CSA la resistenza di polarizzazione è sempre maggiore nelle barre in acciaio nero rispetto a quelle in acciaio zincato.

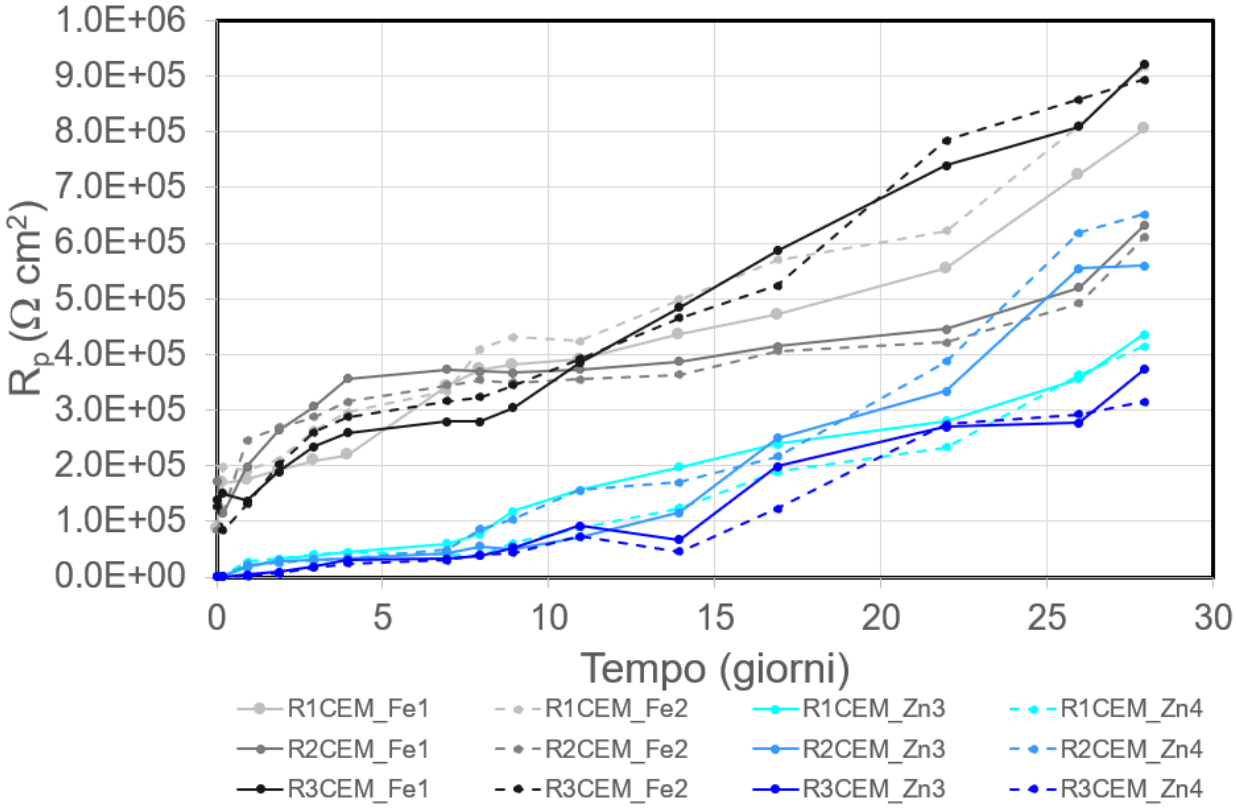


Figura 38: Grafico che confronta acciaio nero e acciaio zincato nella matrice CEM;

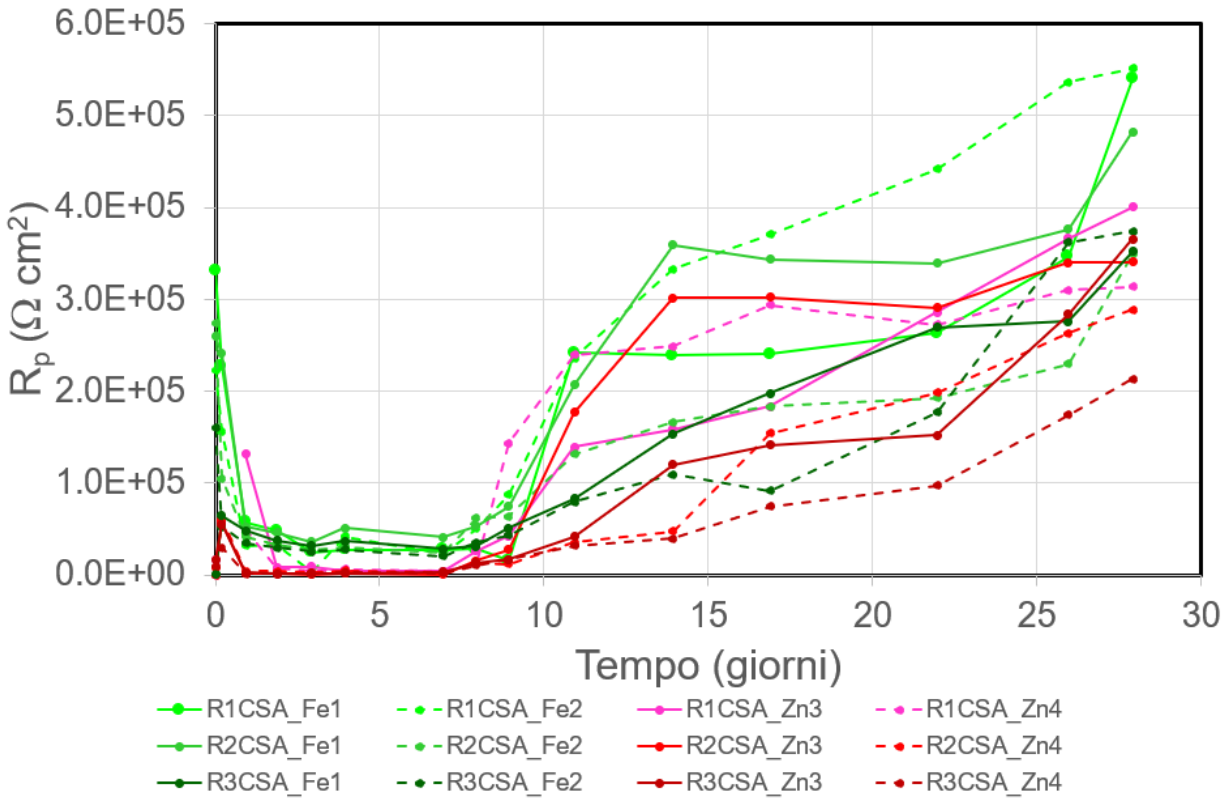


Figura 39: Grafico che confronta acciaio nero e acciaio zincato nella matrice CSA;

7.6. Prove di corrosione in presenza di cloruri

7.6.1. Resinatura dei provini

Per preparare i provini cilindrici alle prove a corrosione, è stata applicata sulle basi una resina epossidica bicomponente (Figura 40), in questo modo è stato possibile limitare l'ingresso della soluzione contenente cloruri solo dalla superficie laterale dei campioni (penetrazione unidirezionale).

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



Figura 40: Provini dopo la resinatura

7.6.2. Prove di corrosione

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

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

- Inizialmente sono state eseguite misurazioni in asciutto (Figura 42b);
- Successivamente i provini sono stati immersi in una soluzione acquosa al 3,5% di NaCl (Figura 41);
- La misurazione successiva è stata eseguita due giorni dopo l'immersione;
- Infine, i provini sono stati tolti dalla soluzione e lasciati in asciutto per cinque giorni consecutivi.

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



Figura 41: Provini in soluzione acquosa al 3,5% di NaCl.

Due volte durante ogni ciclo sono state eseguite le misurazioni del potenziale di corrosione (Ecorr) e della resistenza di polarizzazione (Rp).

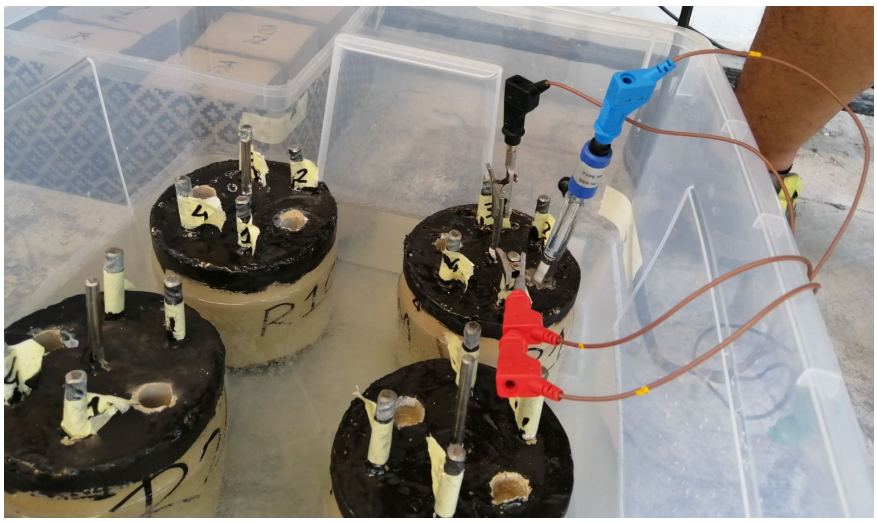


Figura 42a: Misurazioni del potenziale in bagnato;



Figura 42b: Misurazioni del potenziale in asciutto;

7.6.3. Risultati delle prove di corrosione in presenza di cloruri

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

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

In entrambe le tipologie di matrice, le barre di armatura in acciaio nero risultano subito attive in quanto i valori di E_{corr} sono inferiori a -0,275 V/SCE e sono tanto più negativi quanto più bassa è la classe di resistenza delle matrici in cui sono immerse (Figura 40). 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} sono sempre più bassi rispetto a quelli delle barre immerse nelle matrici CEM. L'andamento dei valori di E_{corr} mostra un abbassamento dopo due cicli di esposizione. Per quanto riguarda la resistenza alla polarizzazione, le barre immerse nelle matrici CSA mostrano valori molto più bassi delle barre immerse nei CEM (Figura 45). In generale, le differenze dei valori tra le misurazioni in asciutto e in bagnato sono molto meno evidenti nelle barre immerse nei CSA rispetto a quelle nei CEM, probabilmente perché la matrice CSA è più compatta di quella CEM. A parità di tipologia di matrice, le armature di acciaio nero immerse nelle malte in CEM risentono meno dei cicli se immerse nella classe R3 rispetto alle classi R2 e R1, poiché anche in questo caso la matrice è più compatta. Al contrario, nelle malte in CSA l'andamento risulta inaspettatamente opposto.

Per ciò che riguarda le armature in **acciaio zincato** (Figura 44), dai risultati si nota che quelle immerse nelle matrici CSA si attivano immediatamente durante la prima misura in bagnato, mentre quelle nelle matrici in CEM si attivano dopo 3 cicli di esposizione. Durante l'esposizione si nota comunque sia che le barre immerse nelle malte in CSA tendono ad andare verso potenziali più nobili con il progredire 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 (Figura 46). Le barre zincate immerse nei CEM mostrano un abbassamento considerevole dei valori di R_p dopo 3 cicli di esposizione. Questo effetto potrebbe essere dovuto all'azione aggressiva dei cloruri che hanno raggiunto le barre di armatura.

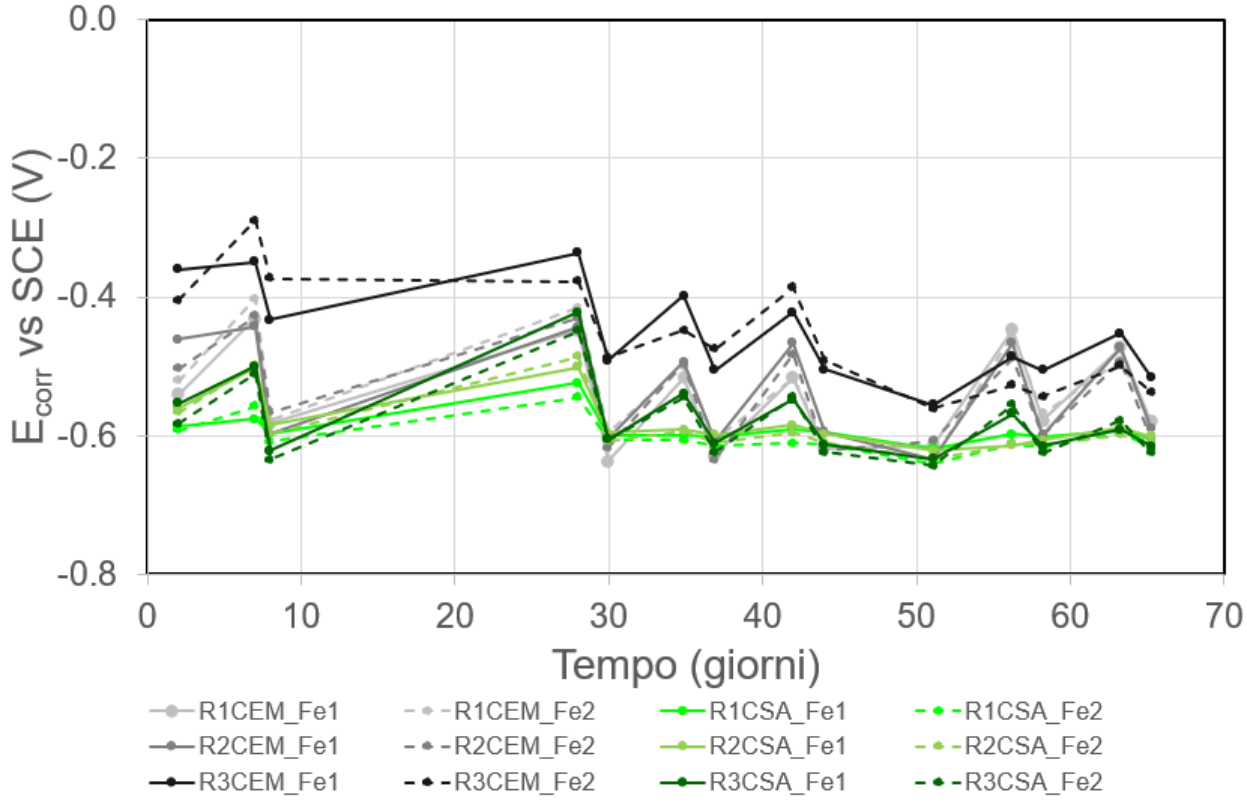


Figura 43: Grafici dell'andamento Ecorr, durante i cicli di bagnasciuga, per armature Fe;

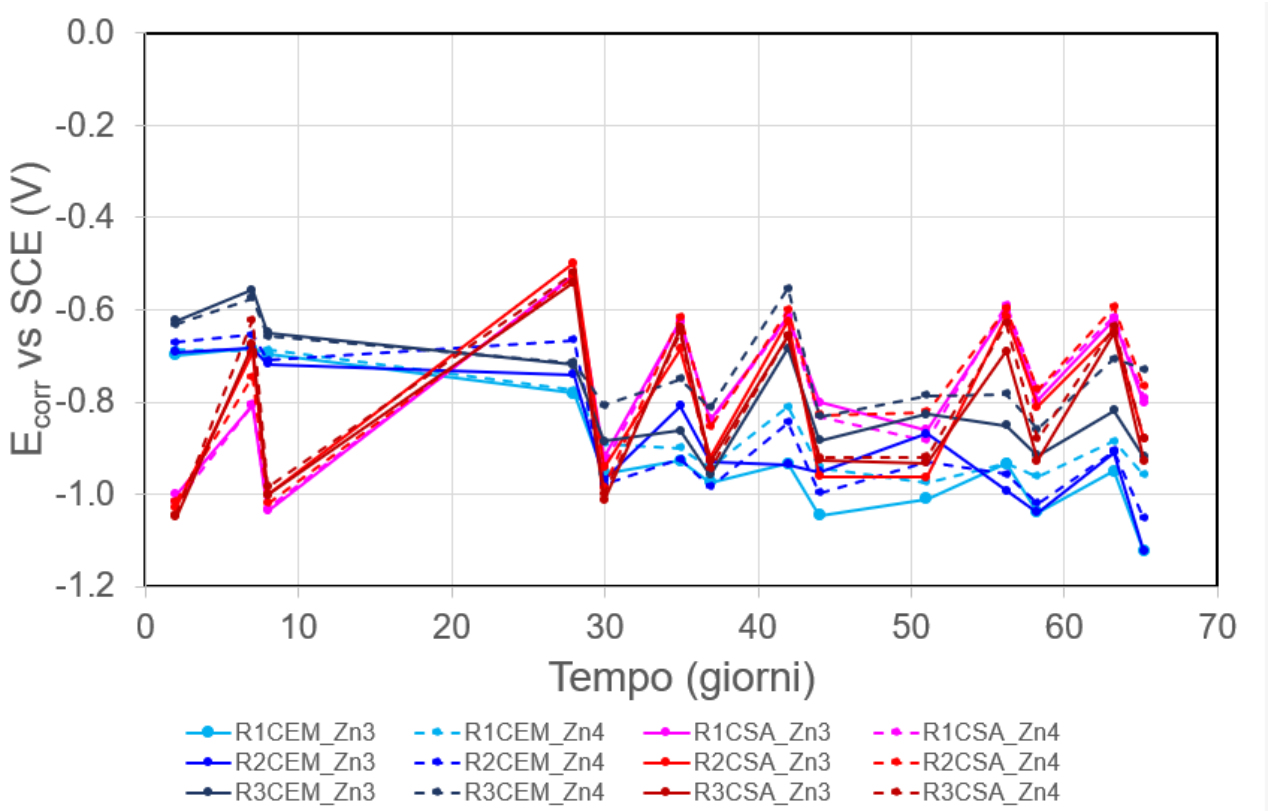


Figura 44: Grafici dell'andamento Ecorr, nei cicli di bagnasciuga, per armature Zn;

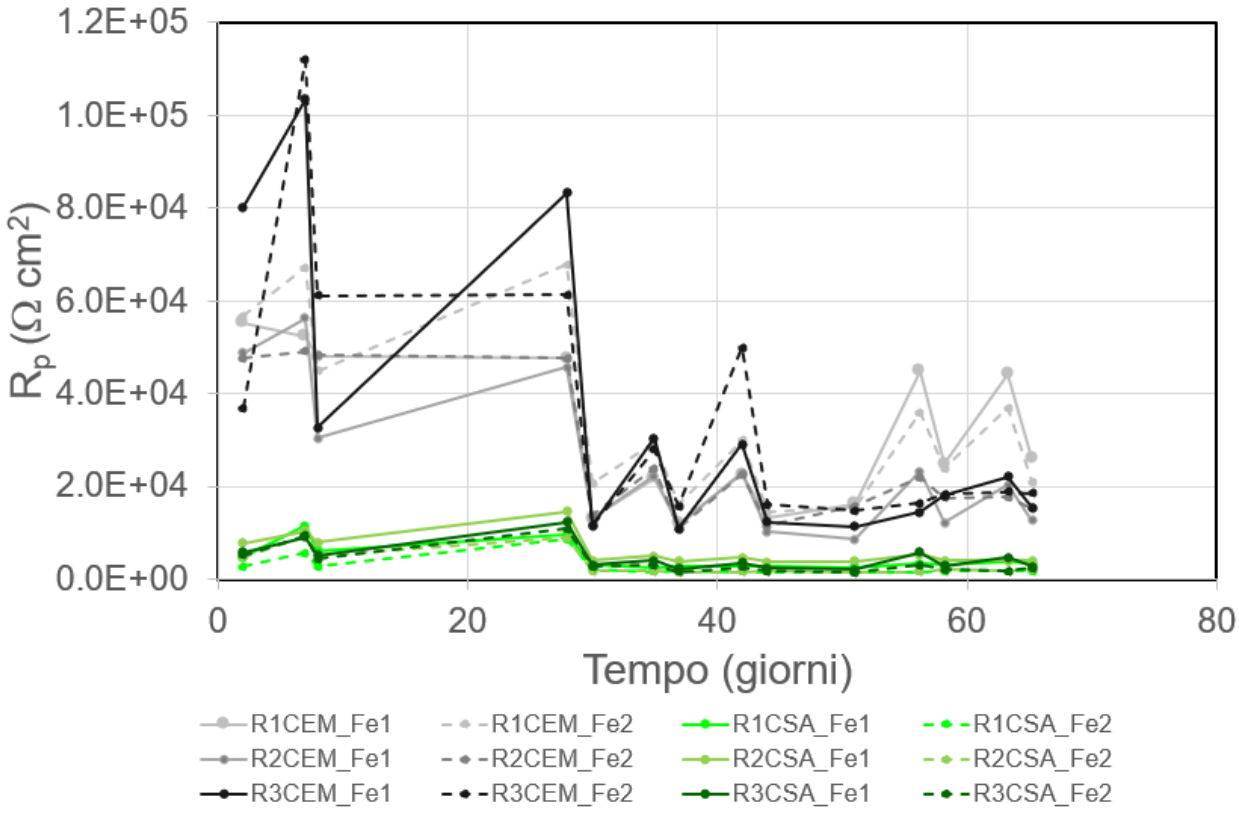


Figura 45: Grafici dell'andamento Rp, nei cicli di bagnasciuga, per armature Fe;

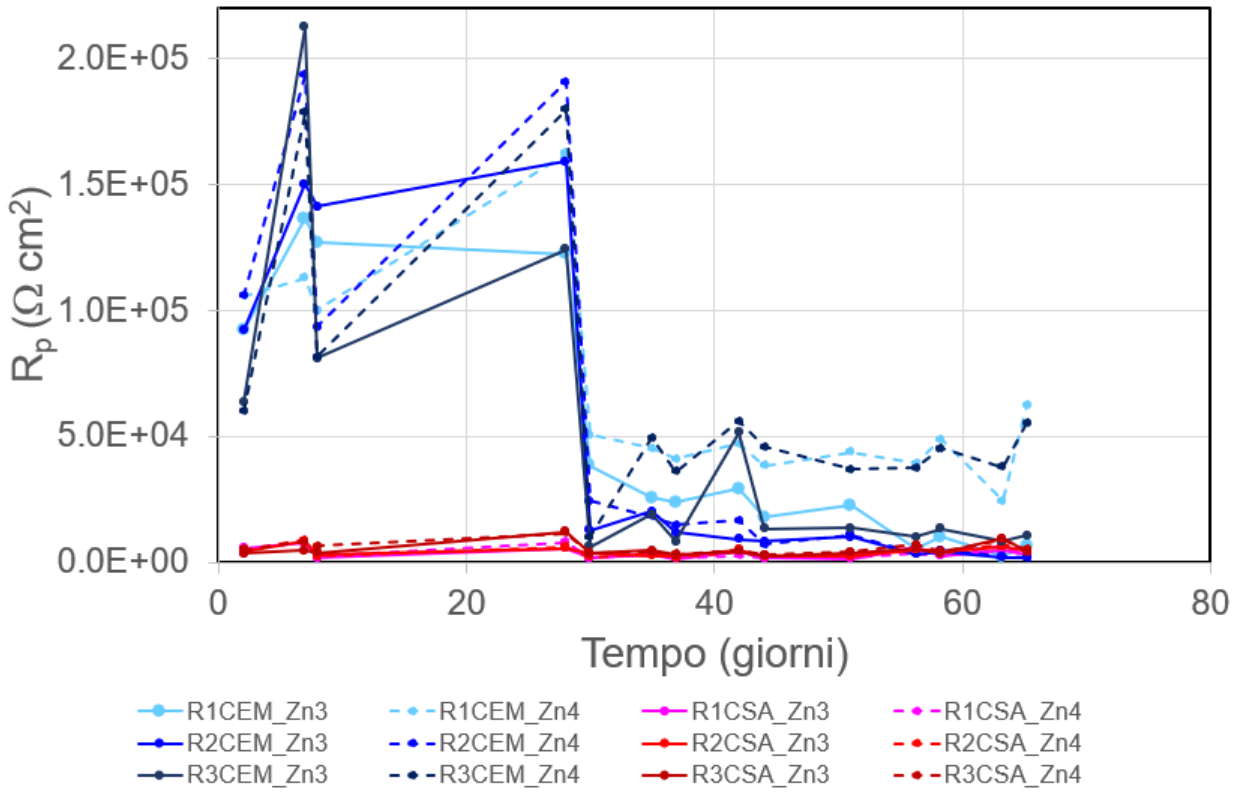


Figure 47: Grafici dell'andamento Rp, nei cicli bagno asciuga, per armature Zn;

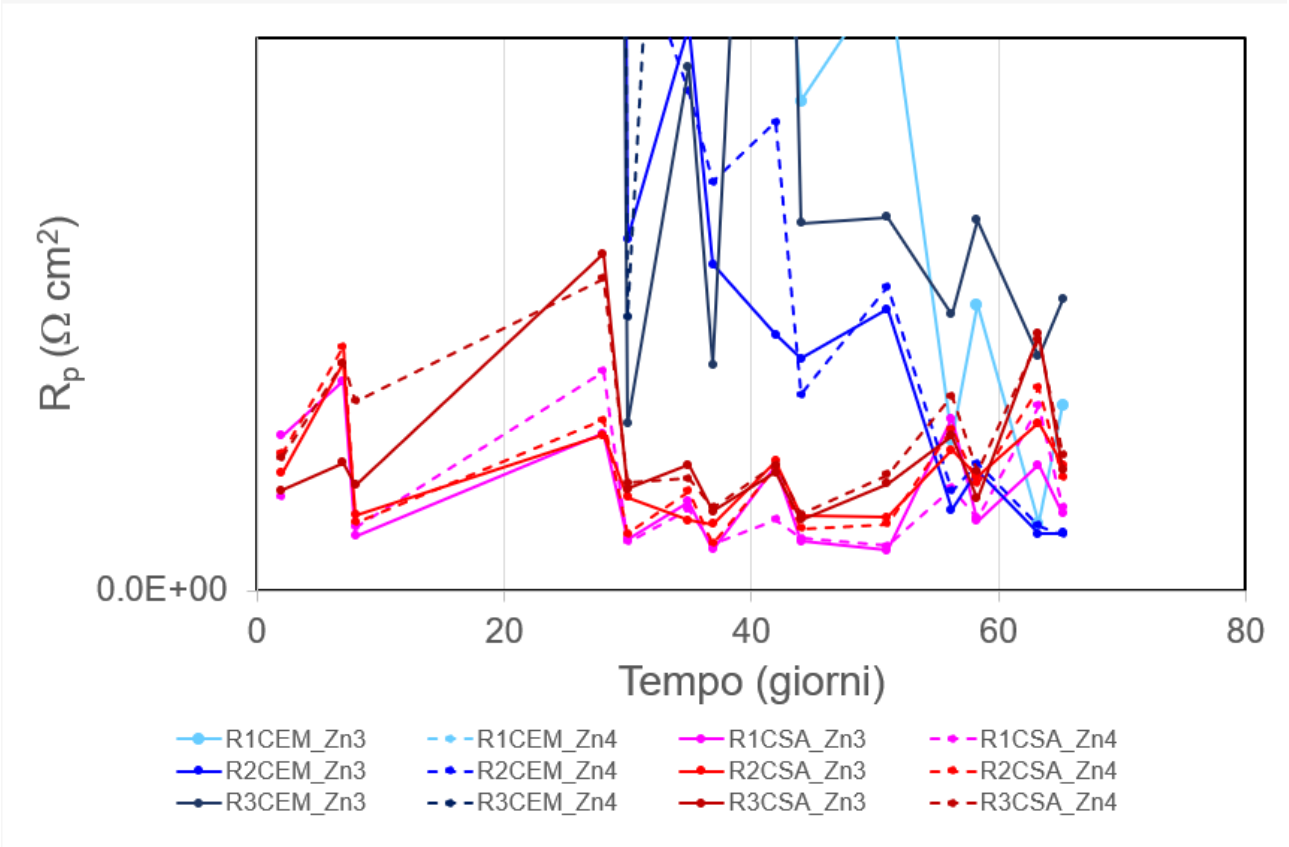


Figura 48: Grafici dell'andamento Rp, nei cicli bagno asciuga, per armature Zn, ponendo attenzione alle matrici CSA;

Confrontando i valori di R_p delle barre in acciaio nero (Figura 49) e in acciaio zincato (Figura 50) si nota che a parità di tipologia di matrice nelle malte in CEM durante i primi 3 cicli le armature zincate mostrano R_p maggiori di quelle in acciaio nero, questo andamento si inverte per i cicli successivi. Al contrario, nelle malte CSA durante i primi 3 cicli le barre in acciaio nero mostrano valori più alti delle barre in acciaio zincato, mentre in seguito questi andamenti si invertono.

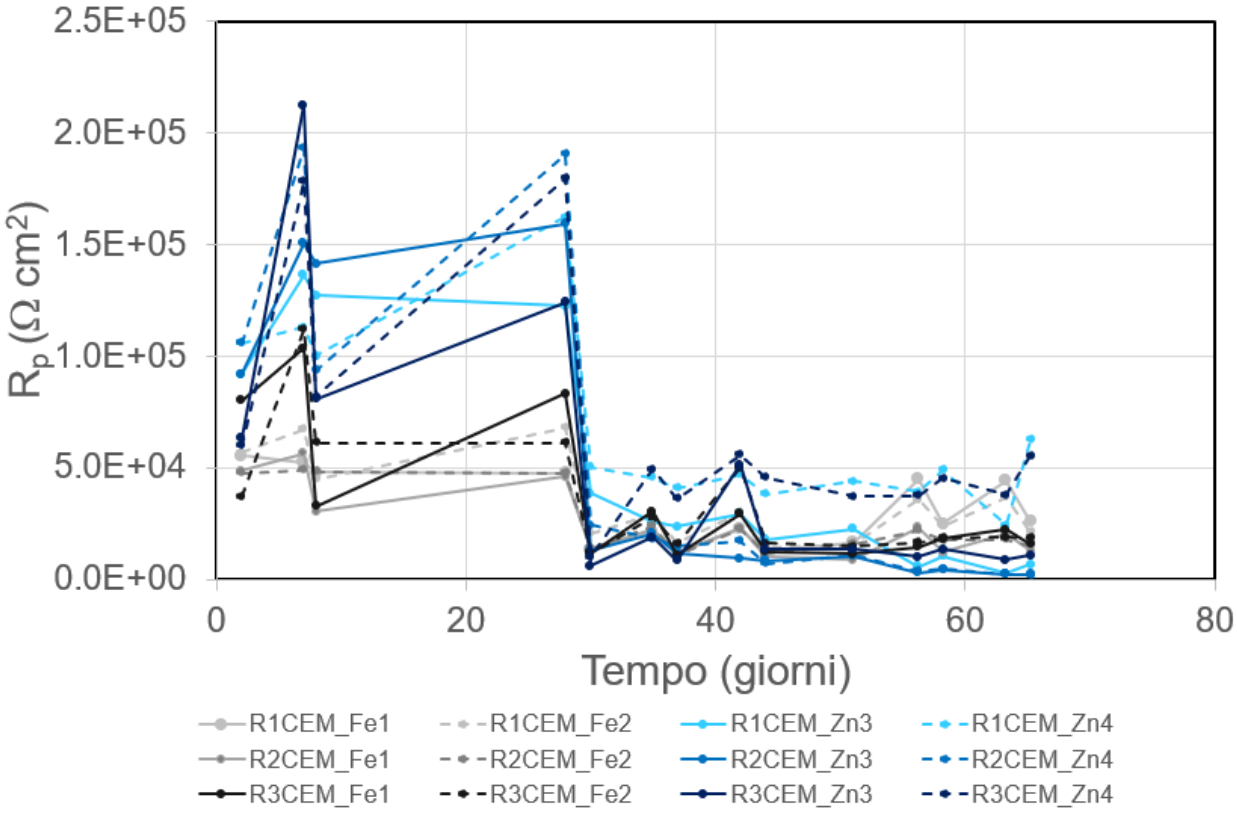


Figura 49: Grafico che confronta acciaio nero e acciaio zincato nella matrice CEM;

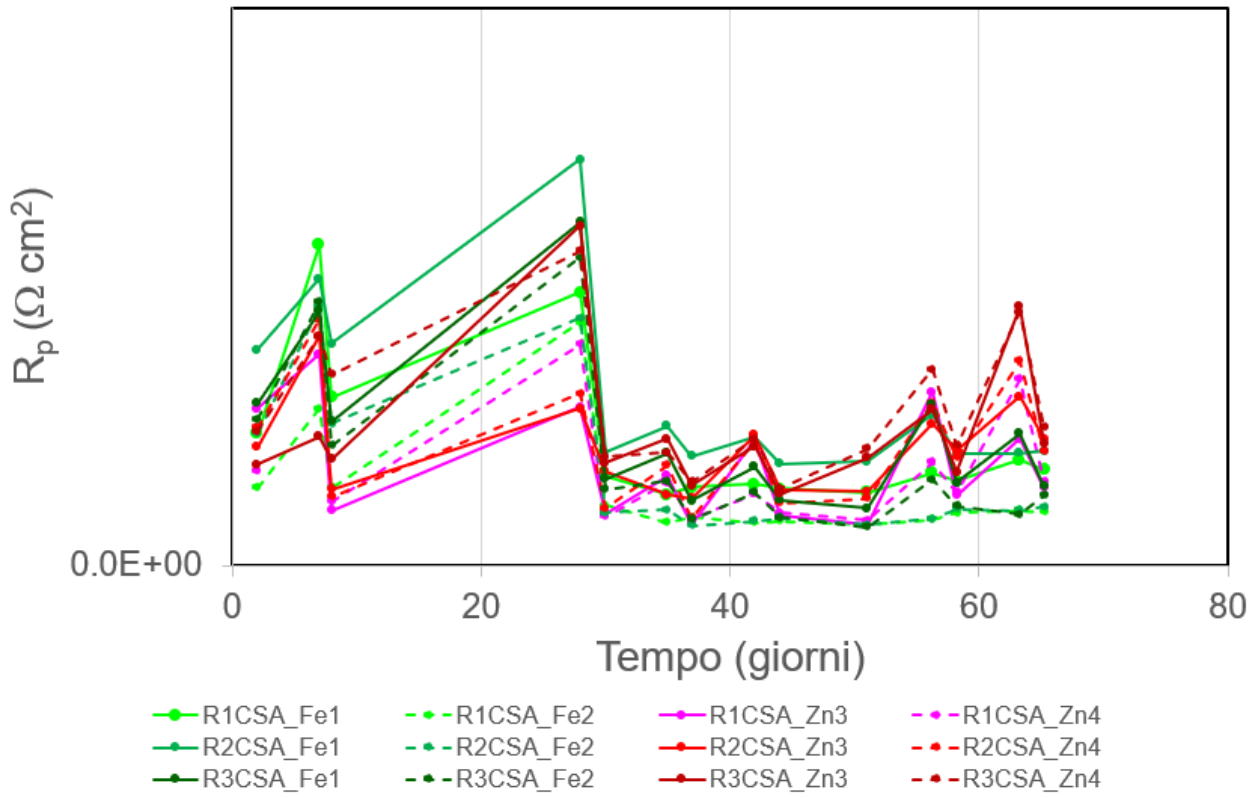


Figura 50: Grafico che confronta acciaio nero e acciaio zincato nella matrice CSA;

7.6.4. Conclusione

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

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

Come per le barre in acciaio nere, anche le barre in **acciaio zincato** risultano più protette dalla corrosione quando sono immerse nella matrice cementizia, indipendentemente dalle classi di resistenza meccanica.

Nel periodo della **stagionatura** le barre in acciaio nero mostrano R_p sempre maggiori delle barre zincate, a parità di tipologie di matrice.

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

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

Bibliografia

- F. Tittarelli. Corso di Scienza e tecnologia dei materiali A.A 2019/2020.

- https://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/CompactNonModular/PGSTAT204.html

- AITEC 2016, AITEC 2017, Nanni et al. 2014).

- Corrosion behaviour of bare and galvanized steel in geopolymer and Ordinary Portland Cement based mortars with the same strength class exposed to chlorides.
  Francesca Tittarellia, Alessandra Mobili, Chiara Giosuè, Alberto Belli, Tiziano Bellezze.

- Calcium sulfoaluminate and alkali-activated fly ash cements as alternative to Portland cement: study on chemical, physical-mechanical, and durability properties of mortars with the same strength class.
  Alessandra Mobili, Antonio Telesca, Milena Marroccoli, Francesca Tittarelli.

- https://www.unicalcestruzzi.it/documents/87676/0/Guida+alla+prescrizione.pdf/8c84a361-abf5-8d7c-8933-30dfc8d6f323

- Mario Collepardi, Silvia Collepardi e Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo. EncoSrl. 2014.

- http://store.uni.com/catalogo/uni-en-12620-2013

- http://store.uni.com/catalogo/uni-en-196-1-2005

- PROVE SPERIMENTALI DI RESISTENZA DI CALCESTRUZZI IN OPERA M.T. Cristofaro, S. Barducci; R. Nudo, M. Tanganelli, A. D'Ambrisi, M. De Stefano, R. Pucinotti.

- Pore Solution Chemistry of Calcium Sulfoaluminate Cement and Its Effects on Steel Passivation; by Lingbo Wang,[ORCID], Shulin Zhan, Xudong Tang, Qiang Xu and Kuangliang Qian

Allegati:

1) Tabelle del periodo di stagionatura:

R1CEM_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.354	304	87632	87328
2 h	-0.358	260	169123	168863
1	-0.22	382	175683	175301
2	-0.211	509	191903	191394
3	-0.204	587	209470	208883
4	-0.197	649	219719	219070
7	-0.187	713	343646	342932
8	-0.161	1776	375860	373097
9	-0.148	2763	383935	381172
11	-0.155	3252	394348	391096
14	-0.152	4627	440564	435937
17	-0.107	5772	477217	471444
22	-0.107	8743	563928	555185
26	-0.122	12628	736137	723509
28	-0.123	12582	818049	805467

Tabella 1: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R1CEM_Fe1;

R1CEM_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	0.384	256	124128	123872
2 h	-0.32	243	197443	197199
1	-0.223	340	192524	192184
2	-0.221	450	211470	211020
3	-0.211	513	264171	263659
4	-0.215	569	296320	295751
7	-0.198	618	334299	333681
8	-0.175	1473	410887	409415
9	-0.158	2306	433077	430770
11	-0.158	2660	426545	423885
14	-0.147	5871	504348	498477
17	-0.12	4828	574912	570084
22	-0.148	7010	629714	622704
26	-0.119	10037	822238	812201
28	-0.129	9861	926288	916427

Tabella 2: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R1CEM_Fe2;

R1CEM_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-1.406	256	1008	752
2 h	-1.331939697	257	1621	1364
1	-0.7	361	17396	17035
2	-0.724	461	33338	32877
3	-0.736	534	38490	37956
4	-0.727	605	45367	44762
7	-0.723	632	60498	59866
8	-0.698	1560	78791	77231
9	-0.682	2475	120829	118355
11	-0.673	2987	158909	155921
14	-0.668	4460	201561	197101
17	-0.651	5622	245118	239496
22	-0.571	7605	288205	280599
26	-0.519	10831	367874	357043
28	-0.525	11480	447850	436370

Tabella 3: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R1CEM_Zn3;

R1CEM_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-1.406	208	736	528
2 h	-1.337	237	2374	2137
1	-0.73	333	28686	28352
2	-0.786	449	33021	32572
3	-0.819	510	41279	40769
4	-0.805	605	45367	44762
7	-0.783	633	41335	40702
8	-0.764	1431	40679	39248
9	-0.754	2286	63636	61350
11	-0.758	2740	91483	88742
14	-0.736	3964	128070	124107
17	-0.699	5896	194875	188979
22	-0.647	7570	241134	233564
26	-0.565	10620	374863	364243
28	-0.567	10043	425274	415232

Tabella 4: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R1CEM_Zn4;

R2CEM_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.376	240	173328	173088
2 h	-0.432	249	114670	114422
1	-0.224	413	199796	199383
2	-0.209	578	264062	263484
3	-0.207	663	306914	306251
4	-0.188	740	357202	356462
7	-0.185	763	374370	373607
8	-0.168	1655	371826	370171
9	-0.16	2558	369553	366995
11	-0.16	3311	376363	373052
14	-0.153	4328	391685	387357
17	-0.147	5771	420544	414773
22	-0.139	8104	453235	445131
26	-0.126	11832	532528	520696
28	-0.128	12577	644674	632097

Tabella 5: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R2CEM_Fe1;

R2CEM_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.379	224	84064	83840
2 h	-0.349	202	115671	115469
1	-0.212	330	246518	246188
2	-0.201	438	269281	268843
3	-0.198	5678	293454	287776
4	-0.179	1986	316795	314809
7	-0.177	2342	347632	345290
8	-0.161	1338	355089	353751
9	-0.154	1765	351659	349894
11	-0.156	2222	357589	355367
14	-0.149	3075	367004	363929
17	-0.149	4014	410858	406844
22	-0.135	5319	427680	422361
26	-0.123	7577	499510	491934
28	-0.123	7766	618034	610268

Tabella 6: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R2CEM_Fe2;

R2CEM_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-1.426	208	672	464
2 h	-1.303	212	1659	1447
1	-0.776	342	18764	18422
2	-0.201	461	29292	28831
3	-0.8	532	32505	31973
4	-0.776	609	34340	33731
7	-0.784	609	44282	43673
8	-0.755	1300	56663	55364
9	-0.757	1875	52132	50257
11	-0.763	2365	74021	71656
14	-0.745	3266	119036	115771
17	-0.728	3895	253714	249820
22	-0.692	5734	339722	333988
26	-0.627	8124	563101	554978
28	-0.624	8565	567660	559095

Tabella 7: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R2CEM_Zn3;

R2CEM_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-1.427	224	736	512
2 h	-1.291	248	1698	1449
1	-0.745	409	22759	22350
2	-0.767	572	26018	25446
3	-0.762	650	30749	30099
4	-0.744	609	34340	33731
7	-0.748	740	50600	49860
8	-0.719	1758	88440	86682
9	-0.703	2378	106158	103779
11	-0.689	3236	159421	156186
14	-0.666	4430	174313	169883
17	-0.642	5592	222655	217062
22	-0.598	8021	395809	387788
26	-0.537	11727	630710	618983
28	-0.531	12445	663896	651451

Tabella 8: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R2CEM_Zn4;

R3CEM_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.387	160	138336	138176
2 h	-0.388	164	149916	149751
1	-0.227	400	137187	136787
2	-0.214	596	189455	188859
3	-0.209	686	235191	234505
4	-0.202	782	259796	259014
7	-0.196	759	279830	279071
8	-0.176	1235	280486	279251
9	-0.163	1720	306113	304392
11	-0.17	1845	386920	385075
14	-0.175	2257	486457	484200
17	0.153	2720	589316	586596
22	-0.148	3443	743367	739924
26	-0.144	4678	814133	809456
28	-0.149	4794	926177	921383

Tabella 9: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R3CEM_Fe1;

R3CEM_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.38	160	128080	127920
2 h	-0.381	165	84362	84197
1	-0.232	382	131084	130703
2	-0.21	554	202384	201830
3	-0.203	655	260782	260127
4	-0.193	749	289052	288304
7	-0.183	701	316789	316088
8	-0.156	1149	324249	323100
9	-0.151	1557	345950	344393
11	-0.146	1686	393578	391892
14	-0.153	2140	468004	465864
17	-0.147	2511	525863	523352
22	-0.139	3234	788069	784835
26	-0.124	4321	862170	857849
28	-0.13	4390	897967	893577

Tabella 10: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R3CEM_Fe2;

R3CEM_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-1.426	144	656	512
2 h	-1.281	150	1175	1025
1	-0.717	373	4137	3764
2	-0.669	547	10067	9520
3	-0.661	648	19380	18732
4	-0.637	744	31349	30605
7	-0.658	713	33620	32907
8	-0.649	1129	39808	38679
9	-0.613	1542	54733	53190
11	-0.587	1675	93891	92216
14	-0.568	2160	68900	66740
17	-0.523	2564	201144	198580
22	-0.526	4324	274319	269995
26	-0.462	4216	281652	277437
28	-0.47	4393	377510	373116

Tabella 11: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R3CEM_Zn3;

R3CEM_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-1.424	160	672	512
2 h	-1.292	166	1402	1236
1	-0.7643	392	2704	2312
2	-0.675	588	7642	7054
3	-0.662	691	18381	17691
4	-0.64	795	24981	24186
7	-0.647	781	30879	30098
8	-0.635	1208	40868	39660
9	-0.619	1672	45223	43551
11	-0.61	1907	75369	73462
14	-0.594	2379	48536	46157
17	-0.548	2564	126031	123467
22	-0.553	3571	278322	274751
26	-0.495	5015	297118	292103
28	-0.491	5093	320334	315240

Tabella 12: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R3CEM_Zn4;

R1CSA_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.261	1888	333600	331712
2 h	-0.257	2858	230421	227563
1	-0.445	4880	62544	57664
2	-0.492	4953	52733	47780
3	-0.517	4830	29388	24558
4	-0.513	5385	33058	27674
7	-0.515	5271	32675	27404
8	-0.491	27766	55760	27994
9	-0.442	71316	87044	15728
11	-0.332	180233	421703	241470
14	-0.262	679918	1102658	238573
17	-0.157	1349061	1589661	240600
22	-0.085	1362330	1625369	263039
26	-0.105	1251679	1597645	345967
28	-0.277	1522031	2061922	539891

Tabella 13: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R1CSA_Fe1;

R1CSA_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.29	2208	225536	223328
2 h	-0.237	3327	159679	156352
1	-0.425	5709	37354	31644
2	-0.484	5489	38309	32820
3	-0.52	3424	6426	3002
4	-0.512	3680	45074	41394
7	-0.52	5758	29269	23511
8	-0.486	28903	79249	50346
9	-0.426	100630	187759	87130
11	-0.349	247545	483749	236204
14	-0.293	1036701	1442942	332857
17	-0.219	2228694	2599270	370576
22	-0.062	2434562	2876321	441759
26	-0.088	17459292	17995628	536335
28	-0.289	2465412	3016591	551179

Tabella 14: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R1CSA_Fe2;

R1CSA_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.759	1952	17712	15760
2 h	-0.622	*	*	*
1	-0.78	4687	136232	131545
2	-0.817	4611	12665	8054
3	-0.849	4448	13633	9184
4	-0.86	5003	9307	4304
7	-0.895	4768	8702	3934
8	-0.802	24873	51200	26327
9	-0.713	39210	81655	42445
11	-0.593	142870	282333	139462
14	-0.51	478889	637233	158344
17	-0.437	880885	1063996	183111
22	-0.315	968238	1254368	286130
26	-0.335	7425001	3891037	366035
28	-0.45	15082274	16022465	400191

Tabella 15: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R1CSA_Zn3;
**errore di misurazione;*

R1CSA_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0		*	*	*
2 h	-0.527	*	*	*
1	-0.745	2813	52927	50114
2	-0.7918	4981	11883	6902
3	-0.846	4655	8318	3663
4	-0.861	3088	9307	6219
7	-0.858	5351	8994	3643
8	-0.752	26634	38780	12146
9	-0.671	40143	183686	143543
11	-0.526	150597	390143	239545
14	-0.434	490252	736086	248970
17	-0.391	1058583	1352137	293554
22	-0.311	1164104	1436534	272431
26	-0.316	7459431	7769322	309890
28	-0.424	1640691	1954563	313872

Tabella 16: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R1CSA_Zn4;
**errore di misurazione;*

R2CSA_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.3015	1904	261408	259504
2 h	-0.283	3419	244467	241048
1	-0.482	5784	57827	52043
2	-0.499	5766	51693	45927
3	-0.512	5626	41529	35903
4	-0.508	6122	56780	50657
7	-0.503	5977	46922	40946
8	-0.465	25297	78595	53298
9	-0.419	54290	129068	74778
11	-0.361	113369	320039	206670
14	-0.263	263036	621949	358913
17	-0.267	414306	757995	343690
22	-0.19	1463116	1802168	339052
26	-0.184	1474419	1850654	376235
28	-0.259	1275761	1758095	482334

Tabella 17: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R2CSA_Fe1;

R2CSA_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.2684	2016	275584	273568
2 h	-0.356	3330	108503	105173
1	-0.516	5633	47266	41633
2	-0.53	5693	37812	32120
3	-0.539	5421	32026	26604
4	-0.539	5893	36529	30635
7	-0.547	5720	29368	23649
8	-0.493	25195	87137	61942
9	-0.45	61237	124749	63512
11	-0.38	118853	250567	131714
14	-0.293	286404	452782	166378
17	-0.258	369486	552697	183211
22	-0.176	373256	566184	192928
26	-0.172	2560545	2790334	229789
28	-0.235	1321260	1670421	349161

Tabella 18: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R2CSA_Fe2;

R2CSA_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.688	2016	9424	7408
2 h	-0.607	2585	60175	57590
1	-0.856	4325	6399	2075
2	-0.925	4285	5867	1582
3	-0.944	4099	4471	372
4	-0.939	4491	6239	1748
7	-0.864	4036	4666	631
8	-0.745	16397	31469	15072
9	-0.653	39111	66384	27636
11	-0.556	78851	255619	176768
14	-0.466	189881	491596	301715
17	-0.424	242210	544040	301830
22	-0.386	213976	504623	290647
26	-0.355	1359982	1699628	339646
28	-0.389	16254	356962	340708

Tabella 19: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R2CSA_Zn3;

R2CSA_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	*	*	*	*
2 h	-0.579	2635	63724	61088
1	-0.86	4167	8048	3881
2	-0.911	4165	8437	4273
3	-0.928	4003	6621	2619
4	-0.935	4409	9131	4722
7	-0.914	4180	6534	2355
8	-0.724	17192	29552	12360
9	-0.653	38431	50251	11820
11	-0.542	73385	108755	35371
14	-0.46	162522	208381	47280
17	-0.413	223496	377818	154322
22	-0.382	200415	398562	198147
26	-0.357	1136583	1399595	263012
28	-0.402	481036	769839	288803

Tabella 20: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R2CSA_Zn4;
** errore di misurazione*

R3CSA_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.326	1568	1673	105
2 h	-0.406	3825	68422	64598
1	-0.498	7312	55584	48273
2	-0.535	7255	44633	37377
3	-0.552	7091	38993	31902
4	-0.556	7767	44184	36417
7	-0.56	7446	35606	28160
8	-0.52	18444	49782	31338
9	-0.418	38563	89430	50867
11	-0.427	61406	144404	82998
14	-0.357	100157	253578	153421
17	-0.32	153519	351091	197572
22	-0.266	306232	575828	269595
26	-0.226	659055	934795	275740
28	-0.24	613369	965047	351679

Tabella 21: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R3CSA_Fe1;
** errore di misurazione;*

R3CSA_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.3077	1968	161616	159648
2 h	-0.419	4368	56395	52027
1	-0.506	7923	42657	34735
2	-0.536	8030	37683	29653
3	-0.553	7745	32996	25252
4	-0.56	8251	35986	27734
7	-0.572	7945	28436	20490
8	-0.527	23532	58538	35006
9	-0.473	45554	88877	43323
11	-0.406	79432	158754	79322
14	-0.344	136767	246092	109325
17	-0.34	165206	256902	91696
22	-0.247	372337	549610	177274
26	-0.226	888288	1250196	361908
28	-0.238	805993	1180267	374274

Tabella 22: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R3CSA_Fe2;

R3CSA_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.608	2128	18160	16032
2 h	-0.605	4744	59793	55049
1	-0.831	8725	11121	2396
2	-0.893	8098	9566	1468
3	-0.905	7838	9441	1603
4	-0.885	8632	10750	2118
7	-0.831	9491	12500	3010
8	-0.64	29384	42777	13393
9	-0.513	55552	72604	17052
11	-0.449	104240	146161	41920
14	-0.406	196323	316178	119855
17	-0.387	302662	444235	141574
22	-0.418	297621	449525	151903
26	-0.325	1204201	1488165	283964
28	-0.331	1150143	1515923	365779

Tabella 23: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R3CSA_Zn3;

R3CSA_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
0	-0.6372	1840	10848	9008
2 h	-0.656	4032	33424	29392
1	-0.857	6937	7956	1018
2	-0.924	7117	7917	800
3	-0.932	6782	8041	1260
4	-0.926	7550	10105	2555
7	-0.898	6658	8434	1776
8	-0.685	20880	31285	10405
9	-0.599	42211	58815	16605
11	-0.496	71165	102858	31693
14	-0.433	125582	165265	39683
17	-0.403	190208	264578	74371
22	-0.426	201367	298754	97387
26	-0.335	730070	904281	174211
28	-0.343	739072	952203	213131

Tabella 24: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di stagionatura per R3CSA_Zn4;

2) Tabelle del periodo dei cicli bagnasciuga:

R1CEM_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.542	467	55796	55329
6	-0.433	2878	55279	52401
8	-0.586	400	48481	48081
28	-0.448	7355	55055	47700
30	-0.639	414	13804	13390
35	-0.518	2026	23695	21669
37	-0.631	403	12483	12080
42	-0.518	1838	24460	22622
44	-0.622	407	13593	13185
51	-0.618	485	16750	16265
56	-0.45	1816	46694	44878
58	-0.582	505	25305	24801
63	-0.475	1734	45959	44225
65	-0.582	511	26538	26027

Tabella 25: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R1CEM_Fe1;

R1CEM_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.524	428	57199	56771
6	-0.404	2479	69677	67198
8	-0.581	433	45313	44880
28	-0.415	6479	74445	67966
30	-0.599	429	21036	20607
35	-0.502	1960	31412	29452
37	-0.608	450	16639	16189
42	-0.519	1897	31832	29935
44	-0.613	463	14872	14408
51	-0.636	525	15877	15352
56	-0.455	1848	37692	35844
58	-0.571	560	24367	23806
63	-0.492	1859	38712	36853
65	-0.58	544	21571	21027

Tabella 26: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R1CEM_Fe2;

R1CEM_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.703	430	92513	92084
6	-0.688	2698	139041	136342
8	-0.701	425	127417	126992
28	-0.786	7135	129523	122388
30	-0.96	385	38840	38454
35	-0.931	1942	27378	25436
37	-0.979	396	24062	23666
42	-0.935	1833	31025	29192
44	-1.051	416	18112	17695
51	-1.105	425	22839	22414
56	-0.934	1644	7108	5463
58	-1.044	497	10841	10345
63	-0.952	1483	3900	2416
65	-1.129	475	7170	6695

Tabella 27: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R1CEM_Zn3;

R1CEM_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.691	412	106167	105755
6	-0.695	2467	115284	112817
8	-0.692	425	100575	100150
28	-0.579	6489	168865	162376
30	-0.653	399	50835	50436
35	-0.646	1872	47360	45488
37	-0.648	421	41399	40977
42	-0.636	1714	48688	46974
44	-0.648	431	38509	38079
51	-0.679	472	44246	43774
56	-0.637	1651	40894	39244
58	-0.638	510	49508	48997
63	-0.888	1584	25893	24310
65	-0.892	501	62878	62377

Tabella 28: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R1CEM_Zn4;

R2CEM_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.462	469	49237	48767
6	-0.442	2951	59289	56338
8	-0.6	462	30814	30352
28	-0.444	7698	53511	45813
30	-0.608	441	13683	13241
35	-0.494	2156	24452	22296
37	-0.613	453	12181	11728
42	-0.468	2135	25139	23005
44	-0.597	464	10632	10168
51	-0.636	495	9067	8572
56	-0.468	1942	25280	23337
58	-0.604	535	12713	12178
63	-0.473	1819	22099	20280
65	-0.59	498	13218	12720

Tabella 29: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R2CEM_Fe1;

R2CEM_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.307	428	48169	47741
6	-0.427	2200	51198	48998
8	-0.565	436	48821	48385
28	-0.431	5845	53533	47688
30	-0.62	406	14197	13791
35	-0.496	1725	25569	23844
37	-0.638	460	11289	10829
42	-0.485	1653	24163	22511
44	-0.625	467	11915	11448
51	-0.611	469	16258	15789
56	-0.49	1532	23452	21919
58	-0.603	513	18126	17613
63	-0.495	1816	19505	17689
65	-0.606	510	15707	15197

Tabella 30: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R2CEM_Fe2;

R2CEM_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.696	443	92513	92071
6	-0.684	2313	152707	150394
8	-0.722	452	141672	141220
28	-0.744	6473	165652	159179
30	-0.974	411	13125	12715
35	-0.808	1780	22195	20416
37	-0.935	439	12251	11812
42	-0.937	1707	10969	9262
44	-0.957	443	8841	8397
51	-0.875	452	10622	10170
56	-0.922	1571	4495	2924
58	-1.044	529	4863	4334
63	-0.911	1341	3403	2061
65	-1.127	490	2578	2088

Tabella 31: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R2CEM_Zn3;

R2CEM_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.673	473	106167	105694
6	-0.656	2826	195910	193084
8	-0.713	452	93997	93545
28	-0.57	8014	197600	190586
30	-0.981	427	24677	24250
35	-0.928	1926	19990	18063
37	-0.99	440	15219	14779
42	-0.846	1977	16928	16951
44	-1.002	445	7529	7084
51	-0.936	457	11443	10986
56	-0.959	1641	5243	3602
58	-1.024	525	5120	4595
63	-0.903	1749	4105	2357
65	-1.056	509	2520	2011

Tabella 32: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R2CEM_Zn4;

R3CEM_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.2	639	80762	80123
6	-0.351	2124	105508	103384
8	-0.434	557	33215	32658
28	-0.337	5211	88456	83246
30	-0.493	534	12220	11686
35	-0.4	1815	32264	30449
37	-0.508	532	11353	10821
42	-0.423	1839	31034	29195
44	-0.506	518	12891	12373
51	-0.558	516	11951	11435
56	-0.488	1474	15945	14472
58	-0.509	587	18582	17995
63	-0.453	1449	23494	22045
65	-0.518	545	16212	15666

Tabella 33: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R3CEM_Fe1;

R3CEM_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.405	578	37589	37011
6	-0.291	1925	113845	111921
8	-0.375	512	61577	61065
28	-0.378	5127	66408	61281
30	-0.488	586	12301	11715
35	-0.449	1789	29744	27956
37	-0.478	505	16409	15904
42	-0.388	1749	51679	49930
44	-0.493	495	16554	16059
51	-0.564	537	15280	14743
56	-0.53	1348	17674	16326
58	-0.545	555	18952	18397
63	-0.501	1239	20108	18869
65	-0.54	527	19066	18539

Tabella 34: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R3CEM_Fe2;

R3CEM_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.626	650	63770	63120
6	-0.562	1884	214281	212397
8	-0.652	568	81485	80916
28	-0.723	4992	129096	124104
30	-0.892	603	6625	6021
35	-0.864	1721	20660	18938
37	-0.964	658	8839	8181
42	-0.688	1675	52962	51287
44	-0.888	517	13794	13277
51	-0.833	473	13966	13492
56	-0.856	1240	11236	9996
58	-0.921	524	13931	13407
63	-0.817	1182	9661	8479
65	-0.924	487	11018	10530

Tabella 35: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R3CEM_Zn3;

R3CEM_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.635	687	60579	59893
6	-0.579	2060	180478	178418
8	-0.661	603	82236	81633
28	-0.52	5216	184837	179621
30	-0.612	560	10453	9893
35	-0.554	1950	51394	49444
37	-0.618	533	36463	35930
42	-0.558	1881	57706	55825
44	-0.636	535	46185	45651
51	-0.731	492	37611	37119
56	-0.697	1427	38984	37558
58	-0.763	561	45615	45054
63	-0.71	1343	39200	37857
65	-0.736	506	56031	55525

Tabella 36: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R3CEM_Zn4;

R1CSA_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.59	226	4958	4732
6	-0.572	2653	14159	11506
8	-0.602	142	6164	6021
28	-0.526	11998	21798	9800
30	-0.601	109	3317	3208
35	-0.605	228	2773	2545
37	-0.606	110	2923	2812
42	-0.61	288	3205	2918
44	-0.602	120	2878	2758
51	-0.622	112	2732	2620
56	-0.603	310	3635	3325
58	-0.606	109	3136	3027
63	-0.617	182	3968	3787
65	-0.607	102	3526	3424

Tabella 37: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R1CSA_Fe1;

R1CSA_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.596	194	2961	2767
6	-0.562	2448	8076	5628
8	-0.612	138	2927	2789
28	-0.547	7972	16684	8712
30	-0.611	123	2290	2167
35	-0.609	276	1807	1531
37	-0.619	106	1832	1726
42	-0.15	540	2069	1529
44	-0.617	99	1682	1583
51	-0.644	124	1566	1442
56	-0.617	290	1925	1636
58	-0.62	104	1993	1889
63	-0.629	229	2185	1956
65	-0.62	116	2027	1911

Tabella 38: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R1CSA_Fe2;

R1CSA_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-1.002	202	5812	5609
6	-0.813	1838	9420	7582
8	-1.042	172	2131	1959
28	-0.525	6930	12604	5674
30	-0.924	136	1987	1851
35	-0.631	310	3515	3204
37	-0.842	161	1629	1469
42	-0.62	419	4895	4476
44	-0.806	160	1945	1785
51	-0.866	171	1631	1459
56	-0.61	357	6580	6223
58	-0.803	169	2686	2518
63	-0.629	298	4829	4531
65	-0.807	158	2948	2790

Tabella 39: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R1CSA_Zn3;

R1CSA_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-1.023	220	3582	3362
6	-0.81	*	*	*
8	-1.036	196	2477	2281
28	-0.529	8150	16078	7928
30	-0.941	145	1888	1742
35	-0.631	299	3253	2955
37	-0.847	168	1836	1667
42	-0.624	379	2940	2561
44	-0.836	160	2034	1874
51	-0.889	178	1800	1621
56	-0.595	336	4039	3703
58	-0.781	179	2785	2606
63	-0.621	280	6971	6691
65	-0.797	157	3145	2987

Tabella 40: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R1CSA_Zn4;
** errore di misurazione*

R2CSA_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.565	313	8038	7725
6	-0.506	3983	14268	10285
8	-0.588	206	8150	7944
28	-0.503	12510	27058	14548
30	-0.6	161	4210	4048
35	-0.592	719	5719	5001
37	-0.603	229	4140	3911
42	-0.602	561	5188	4627
44	-0.602	145	3799	3654
51	-0.624	173	3904	3731
56	-0.617	503	5897	5394
58	-0.61	179	4182	4002
63	-0.626	309	4344	4035
65	-0.604	656	4771	4115

Tabella 41: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R2CSA_Fe1;

R2CSA_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.58	307	5025	4717
6	-0.499	4035	13322	9287
8	-0.601	210	5293	5082
28	-0.487	11987	20860	8874
30	-0.611	160	2056	1897
35	-0.596	727	2731	2004
37	-0.614	298	1721	1423
42	-0.608	535	2110	1575
44	-0.613	167	1855	1688
51	-0.636	169	1630	1461
56	-0.618	602	2263	1661
58	-0.615	165	2188	2023
63	-0.633	319	2288	1969
65	-0.612	147	2238	2090

Tabella 42: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R2CSA_Fe2;

R2CSA_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-1.033	301	4549	4248
6	-0.694	2694	10918	8224
8	-1.007	215	2929	2714
28	-0.501	7363	12977	5614
30	-0.949	169	3546	3377
35	-0.68	625	3157	2533
37	-0.926	191	2584	2393
42	-0.629	592	5273	4682
44	-0.968	176	2878	2702
51	-0.969	198	2841	2642
56	-0.622	483	5569	5086
58	-0.816	210	4309	4099
63	-0.65	378	6422	6044
65	-0.886	185	4737	4551

Tabella 43: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R2CSA_Zn3;

R2CSA_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-1.022	314	5250	4936
6	-0.746	2739	11556	8817
8	-1.026	227	2670	2444
28	-0.529	12182	18334	6152
30	-0.991	173	2214	2041
35	-0.618	666	4255	3589
37	-0.86	202	1891	1689
42	-0.605	595	5048	4453
44	-0.834	191	2426	2235
51	-0.827	218	2619	2401
56	-0.603	496	6345	5849
58	-0.778	220	4091	3871
63	-0.6	393	7735	7342
65	-0.772	205	4293	4088

Tabella 44: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R2CSA_Zn4;

R3CSA_Fe1				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.557	695	6519	5824
6	-0.502	6111	15237	9126
8	-0.625	442	5616	5174
28	-0.425	22291	34617	12326
30	-0.608	294	3401	3107
35	-0.54	1175	5199	4024
37	-0.615	373	2682	2308
42	-0.548	1583	5116	3532
44	-0.616	278	2627	2348
51	-0.636	291	2323	2033
56	-0.568	946	6735	5789
58	-0.617	303	3278	2975
63	-0.591	646	5377	4732
65	-0.617	303	3125	2822

Tabella 45: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R3CSA_Fe1;

R3CSA_Fe2				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-0.586	620	5864	5243
6	-0.51	6479	15907	9428
8	-0.639	406	4710	4304
28	-0.45	21053	32104	11052
30	-0.609	303	3014	2711
35	-0.545	1363	4373	3010
37	-0.626	432	2085	1652
42	-0.545	1128	3747	2619
44	-0.627	266	1987	1722
51	-0.646	308	1690	1382
56	-0.556	952	4022	3070
58	-0.628	303	2422	2119
63	-0.577	809	2649	1839
65	-0.628	303	2822	2519

Tabella 46: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R3CSA_Fe2;

R3CSA_Zn3				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-1.055	577	4200	3623
6	-0.673	5650	10278	42628
8	-1.009	420	4224	3804
28	-0.543	17610	29785	12175
30	-1.019	348	4025	3677
35	-0.642	1526	6076	4549
37	-0.935	371	3229	2858
42	-0.661	1306	5573	4267
44	-0.931	337	2887	2550
51	-0.938	390	4240	3850
56	-0.694	1180	6787	5607
58	-0.931	402	3735	3334
63	-0.655	958	10232	9274
65	-0.931	401	4782	4382

Tabella 47: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R3CSA_Zn3;

R3CSA_Zn4				
Tempo (giorni)	**Ecorr_m (V)**	**|Z| LF (ohm cmq)**	**Rp_NC (ohm cmq)**	**Rp (ohm cmq)**
2	-1.049	661	5459	4798
6	-0.623	5911	10133	4222
8	-0.99	457	7301	6845
28	-0.522	20802	32095	11293
30	-1.004	327	4223	3896
35	-0.651	1364	5422	4058
37	-0.949	355	3349	2994
42	-0.659	1161	5699	4538
44	-0.926	337	3097	2760
51	-0.925	360	4535	4176
56	-0.634	1003	8026	7024
58	-0.885	376	4662	4286
63	-0.639	810	9887	9077
65	-0.885	376	5308	4932

Tabella 48: Valori Ecorr e Rp, nel periodo di bagnasciuga per R3CSA_Zn4;