

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA CIVILE E AMBIENTALE

A.A.2019/2020

*“Calcestruzzi self-sensing: effetto di aggiunte conduttive "green" sul comportamento a corrosione di armature indotto da cloruri.”*

*“Self-sensing concrete: effect of “green” conductive additions on the corrosion behaviour of reinforcements induced by chlorides.”*

RELATORE:

Prof.ssa Francesca Tittarelli

CORRELATORI:

Ing. Alessandra Mobili

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di laurea di:

Abdelhamid Meknassi

# Indice

Pagina.

<b>1-Introduzione.....</b>	<b>3</b>
<b>2-Stato dell'arte.....</b>	<b>6</b>
<b>3-Progetto EnDurCrete.....</b>	<b>7</b>
<b>4-Materiali.....</b>	<b>8</b>
4.1 cemento.....	8
4.2 acqua.....	9
4.3 inerti.....	10
4.4 aggiunte conduttive.....	11
4.4.1 Biochar.....	11
4.4.2 fibre di carbonio.....	12
<b>5-Mix design.....</b>	<b>14</b>
5.1 composizione delle malte.....	14
5.2 preparazione dei casseri.....	15
<b>6-caratterizzazione meccanica delle malte.....</b>	<b>19</b>
6.1 resistenza meccanica a flessione.....	19
6.2 resistenza meccanica a compressione.....	24

<b>7- corrosione e metodi di analisi.....</b>	<b>26</b>
7.1 la corrosione delle armature nei materiali cementizi.....	26
7.2 processo elettrochimico.....	27.
7.3 la corrosione delle armature promossa da cloruri.....	29
7.4 metodi di analisi della corrosione.....	30
7.4.1 misura del potenziale di corrosione.....	31
7.4.2 misure elettrochimiche indirette.....	32
7.5 metodo della polarizzazione lineare.....	32
<b>8-prove di corrosione sulle malte.....</b>	<b>34</b>
8.1 introduzione.....	34
8.2-Installazione sperimentale e metodi di misurazione della corrosione.....	35
<b>9-risultati delle prove di corrosione.....</b>	<b>37</b>
9.1 risultati delle prove di corrosione in ambienti non aggressivi.....	37
9.2 risultati delle prove di corrosione promossa da cloruri.....	39
<b>10-conclusioni.....</b>	<b>41</b>
<b>11-appendice.....</b>	<b>44</b>

# 1. Introduzione

La durabilità delle strutture è stata di particolare interesse da parte dei progettisti sin dal passato, questa ricerca di materiali più durevoli ha condotto l'uomo alla realizzazione di un materiale resistente e duraturo: il calcestruzzo armato, che sfrutta da una parte l'alta resistenza a compressione del calcestruzzo, e da un'altra il buon comportamento a trazione dell'acciaio. L'accoppiamento dei due materiali consente di ottenere ottime prestazioni meccaniche.

Il calcestruzzo armato affronta durante la sua vita utile diversi processi di degrado, che interessano sia il calcestruzzo che le barre di acciaio, dovuti alla presenza di agenti aggressivi.

I processi di degrado che subisce il calcestruzzo possono essere di carattere fisico (cicli di gelo-disgelo), chimico (reazioni alcali-aggregati, attacco acido, solfatico), o meccanico (urti, abrasione, erosione).

Le barre di acciaio subiscono invece un processo di corrosione che rappresenta la causa maggiore di degrado delle strutture in calcestruzzo armato; l'innescò di questo fenomeno può essere dovuto alla carbonatazione che si ha per la reazione dell'anidride carbonica presente in ambiente con l'idrossido di calcio che forma il carbonato di calcio e vapore acqueo causando un abbassamento del valore di PH dando luogo alla de-passivazione delle armature che in presenza di acqua e ossigeno si corrodono.

La de-passivazione delle armature metalliche, ciò la perdita del carattere protettivo da parte del film di ossido ferrico nei confronti del substrato metallico, può avvenire anche per la presenza dello ione  $Cl^-$  sulla superficie dei ferri di armatura, a seguito dell'esposizione ai cloruri presenti nei sali disgelanti applicati d'inverno sulle pavimentazioni o nelle acque marine. Anche in questo caso, oltre alla de-passivazione provocata dal cloruro, è necessario che il processo di corrosione sia alimentato da ossigeno ed acqua.

Ciò porta all'esigenza di monitorare in maniera continua lo stato di degrado.

Il monitoraggio può essere di due tipi, distruttivo e non-distruttivo, nella presente tesi verrà studiato il monitoraggio non-distruttivo. Questo può essere condotto grazie all'utilizzo di nuovi materiali con capacità di risposta a determinati stimoli esterni (come variazioni di temperatura, campo degli sforzi, campo elettrico ecc.) che modificano alcune loro proprietà specifiche (colore, rigidità, viscosità...) in modo controllato.

Viene così a crearsi una nuova classe dei materiali detti "smart materials", ossia materiali intelligenti. In questa tesi verranno presi in considerazione nello specifico dei materiali "self-sensing", capaci di diagnosticare il proprio stato di salute mediante variazione delle loro proprietà elettriche, perciò vengono chiamati autodiagnostici.

I materiali cementizi "self-sensing" sono ottenuti aggiungendo alla pasta di cemento una miscela costituita di fibre di carbonio e/o filler carboniosi. L'aggiunta di fibre di carbonio aumenta la conducibilità elettrica della malta creando una rete di conduttori elettrici che viene interrotta in caso di danneggiamento manifestando un aumento della resistività.

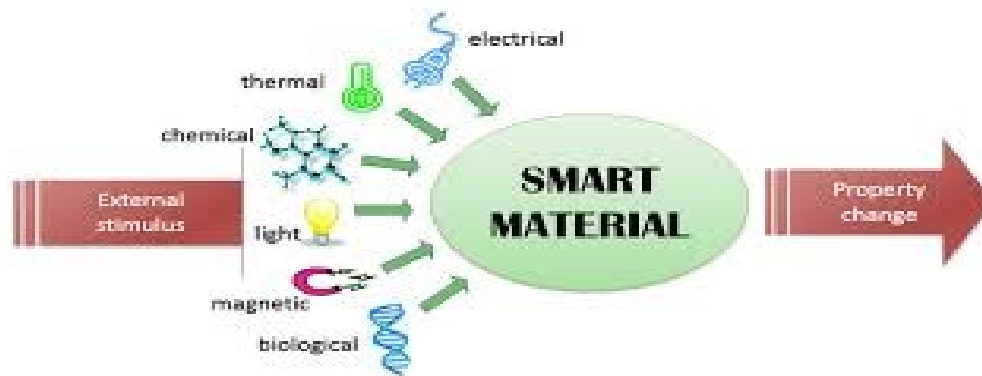


Fig. 1 Materiali intelligenti

Esiste una relazione tra la conducibilità della malta cementizia ed il rischio di corrosione. Poiché in letteratura è indicato che il rischio di corrosione delle armature aumenta al diminuire della resistività elettrica nel calcestruzzo [1,2], come è riportato in tab.1.1.

Concrete resistivity $\rho_{\text{concrete}}$ ( $\Omega \text{ m}$ )	Risk of corrosion
< 100	high
100 - 500	moderate
500 - 1000	low
> 1000	negligible

**Tab.1.1:** relazione tra resistività del calcestruzzo e rischio di corrosione delle armature a 20 °C [3].

L'obiettivo di questa tesi è verificare l'esattezza di questa affermazione, eseguendo prove di corrosione su barre di armature in acciaio inserite in malte con aggiunte di fibre e filler elettricamente conduttivi.

Questa sperimentazione fa parte del progetto europeo EnDurCrete presentato nel capitolo 3.

## **Bibliografia**

- [1] Alonso, M. C., Andrade, C. and Gonzalez, J. A., 'Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcement in carbonated mortar made with several cement types', *Cement and Concrete Research* 8 (1988) 687-698.
- [2] COST 509, 'Corrosion and protection of metals in contact with concrete', Final report, Eds. R.N. Cox, R. Cigna, O. Vennesland, T. Valente, European Commission, Directorate General Science, Research and Development, Brussels, EUR 17608 EN, ISBN 92-828-0252-3, (1997) 148 pp.
- [3] Polder R., Andrade C., Elsener B., Vennesland Ø., Gulikers J., Weidert R. & Raupach M. (2000). Test methods for on site measurement of resistivity of concrete. *Materials and Structures*, 33(10), 603-611.

## 2. Stato dell'arte

Negli ultimi decenni sono state fatte diverse ricerche che hanno avuto come obiettivo lo studio del comportamento dei materiali cementizi elettricamente conduttivi.

Uno studio più recente condotto su malte cementizie con aggiunte di nanofibre di carbonio (CNF) e nanotubi di carbonio (CNT) [1], mostra l'influenza di questi ultimi sul comportamento a corrosione delle armature, la resistività elettrica e le proprietà meccaniche della malta.

Sono state eseguite misurazioni della resistenza elettrica su 28 malte a base di cemento Portland, rinforzate con 0,1% in peso di CNT e 0,1% in peso di CNF. I risultati mostrano una diminuzione della resistenza elettrica ossia della resistività elettrica della malta.

I campioni di malta cementizia nano-modificata sono stati immersi in una soluzione di NaCl al 3,5% in peso, per una durata di 150 giorni, al fine di determinare la condizione di corrosione misurando la variazione del potenziale di corrosione. Trascorsi i primi 20 giorni, la malta di riferimento entra in uno stato di corrosione attivo, il che significa una probabilità di corrosione maggiore del 90%; la malta con aggiunta di nanofibre di carbonio è entrata in uno stato di corrosione attivo dopo 50 giorni di immersione, mentre quella con aggiunta di nanotubi di carbonio non entra nello stato di corrosione attivo durante tutto il periodo d'immersione.

La velocità di corrosione è stata misurata con la tecnica della polarizzazione lineare. I provini con aggiunte di nanotubi e nanofibre di carbonio sono rimasti allo stato passivo durante i primi 25 giorni di esposizione, mentre al termine dei 150 giorni la velocità di corrosione nella malta con nanotubi di carbonio è minore rispetto a quella con nanofibre di carbonio.

Entrambe le misurazioni confermano che l'aggiunta di 0,1% in peso di CNT e CNF aumenta notevolmente la resistenza alla corrosione ritardando significativamente l'inizio della reazione di corrosione.

Nella presente tesi si è quindi deciso di studiare il comportamento a corrosione di armature in acciaio immerse in quattro tipologie di malta per valutare l'effetto delle aggiunte conduttive sulla corrosione indotta da cloruri.

## Bibliografia

[1] Konsta-Gdoutos, M. S., Batis, G., Danoglidis, P. A., Zacharopoulou, A. K., Zacharopoulou, E. K., Falara, M. G., & Shah, S. P. (2017). Effect of CNT and CNF loading and count on the corrosion resistance, conductivity and mechanical properties of nanomodified OPC mortars. *Construction and Building Materials*, 147, 48-57.

### 3. Progetto EnDurCrete

L'industria mondiale del cemento inquina più di intere nazioni come la Cina e gli Stati Uniti, con circa 2,8 miliardi di tonnellate di anidride carbonica rilasciate nell'atmosfera ogni anno (il dato si riferisce al 2015), pari all'8% delle emissioni totali.

Ecco perché il settore delle costruzioni dovrebbe cambiare direzione, cercando di utilizzare nuovi materiali più sostenibili e durevoli, ed è questo lo scopo del progetto EnDurCrete [1].

Il progetto EnDurCrete è un progetto finanziato dall'unione europea che coinvolge industrie e università partners (tra cui l'UNIVPM) per favorire la ricerca di soluzioni innovative, ed ha come obiettivo lo sviluppo di un nuovo calcestruzzo armato sostenibile ed economico che risponda alle esigenze di questo settore. Essendo la produzione del clinker causa principale delle emissioni di anidride carbonica, questo progetto prevede di abbassare il contenuto di clinker sostituendolo con la loppa d'altoforno e cenere volante.

Il concetto di EnDurCrete si basa sulle seguenti nuove tecnologie e strumenti:

- Nuovi cementi CEM II/C e CEM VI;
- Nuovi filler intelligenti a basso costo;
- Strumenti e procedure avanzati continui e non distruttivi;
- Nuovi rivestimenti multifunzionali;
- Sistemi di rinforzo multifunzionali non metallici per calcestruzzo;
- Approccio sperimentale e computazionale accoppiato per la comprensione teorica e sperimentale dei fattori che influenzano la durabilità.

Infine, questo progetto mira a:

- Rafforzare la competitività dell'industria europea, anche nel campo delle tecnologie "verdi";
- bilancio LCA (strumento utilizzato per valutare il potenziale impatto ambientale di un prodotto) positivo;
- Durabilità del calcestruzzo migliorata di almeno il 30%;
- Diminuzione dei costi di almeno il 30%.

### Bibliografia

[1] <http://www.endurcrete.eu/>



## 4. Materiali

La malta è costituita da una miscela di legante idraulico (cemento), acqua e aggregati fini (sabbia) e con l'aggiunta, secondo le necessità, di additivi e/o aggiunte minerali che influenzano le caratteristiche fisiche o chimiche, nonché le prestazioni.

### 4.1. Cemento

Il cemento è un legante idraulico che miscelato con acqua sviluppa proprietà adesive. Il cemento più utilizzato in edilizia è il cemento Portland, prodotto che si ottiene dalla miscelazione del clinker con l'aggiunta di gesso nella quantità necessaria per regolarizzare il processo di idratazione.

La normativa UNI EN 197-1 suddivide i tipi di cemento in cinque classi a seconda della loro composizione (Tab.4.1). Ogni tipo ha un determinato percentuale di aggiunta di pozzolana (naturale o artificiale), loppa d'altoforno, cenere volante, fumo di silice, ecc...

Come è stato accennato nel precedente capitolo, i tipi di cemento utilizzati nella preparazione delle malte di questa sperimentazione sono nuovi e quindi non fanno parte di questa classificazione, ma sono stati sviluppati da Heidelberg Cement AG, con la seguente denominazione:

- CEM II/C (S-LL) (EDC-D): cemento Portland di miscela a cui si sostituisce una percentuale di clinker, che sviluppa un forte calore di idratazione e presenta una bassa resistenza agli attacchi chimici, con la loppa di altoforno (S) e il calcare (LL). La loppa d'altoforno ha la caratteristica di indurire anche in assenza di calce e sviluppa minore calore di idratazione rispetto al clinker, mentre il calcare produce cementi di granulometria fine, riducendo anch'esso il calore di idratazione [2].
- CEM VI/S-V (EDC-PL): cemento Portland a cui si sostituisce una percentuale di clinker, con una percentuale di loppa di altoforno (S) e una di cenere volante silicea (V), cioè una polvere recuperata dai fumi di combustione del carbone.

**Tab.4.1.1** :classificazione dei cementi secondo la norma UNI EN 197-1

Tipi principali	Denominazione dei 27 prodotti (tipi di cemento comune)		Composizione (percentuale in massa <sup>a)</sup> )										Costituenti secondari	
			Costituenti principali											
			Clinker	Loppa di altoforno	Fumo di silice	Pozzolana		Cenere volante		Scisto calcinato	Calcare			
						naturale	naturale calcinata	silicea	calcarea		L	LL		
K	S	D <sup>b)</sup>	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cemento Portland alla loppa	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland ai fumi di silice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alla pozzolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alle ceneri volanti	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland allo scisto calcinato	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cemento Portland al calcare	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
Cemento Portland composito <sup>c)</sup>	CEM II/A-M	80-88	←----- 12-20 -----→										0-5	
	CEM II/B-M	65-79	←----- 21-35 -----→										0-5	
CEM III	Cemento d'altoforno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cemento pozzolanico <sup>c)</sup>	CEM IV/A	65-89	-	←----- 11-35 -----→					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	←----- 36-55 -----→					-	-	-	0-5	
CEM V	Cemento composito <sup>c)</sup>	CEM V/A	40-64	18-30	-	←--- 18-30 ---→		-	-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	-	←--- 31-49 ---→		-	-	-	-	-	0-5	

a) I valori del prospetto si riferiscono alla somma dei costituenti principali e secondari.  
b) La proporzione di fumi di silice è limitata al 10%.  
c) Nei cementi Portland compositi CEM II/A-M e CEM II/B-M, nei cementi pozzolanici CEM IV/A e CEM IV/B e nei cementi compositi CEM V/A e CEM V/B i costituenti principali diversi dal clinker devono essere dichiarati mediante la designazione del cemento (per esempio vedere punto 8).

## 4.2. Acqua

Il cemento essendo legante idraulico ha bisogno dell'acqua per avviare il processo di idratazione, e in seguito la presa e l'indurimento dell'impasto.

Inoltre, la lavorabilità e la resistenza meccanica di un impasto sono due proprietà influenzate dal rapporto acqua/cemento. Più alto è quest'ultimo minore sarà la resistenza meccanica a parità della classe di resistenza del cemento; mentre la lavorabilità viene penalizzata nel caso in cui tenendo invariata la quantità di cemento, la quantità di acqua è insufficiente.

Le acque destinate all'impasto di malte e calcestruzzi devono soddisfare i requisiti di accettazione fissati dalla normativa UNI EN 1008 per evitare problemi di impurità e sali presenti in acqua che possono in qualche modo peggiorare la resistenza meccanica del calcestruzzo.

### 4.3. Inerti

Il termine "inerte" fa pensare a qualcosa che non reagisce, infatti è stato denominato così perché non contribuisce né al processo di idratazione né ai processi di presa.

La granulometria è la caratteristica secondo la quale vengono classificati gli inerti, e prende in considerazione esclusivamente la loro dimensione e non la loro natura o composizione chimica.

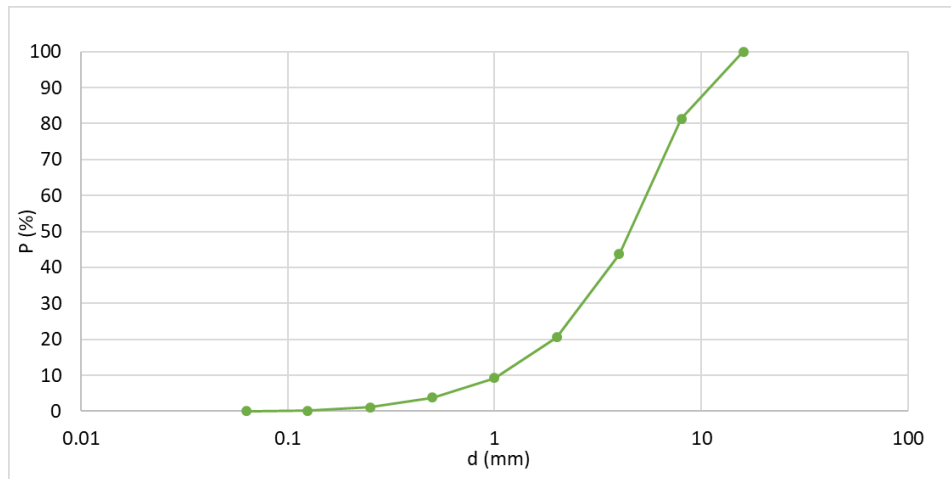
Le principali classi granulometriche sono quattro:

- ghiaia: inerte grosso con diametro maggiore di 4 mm;
- sabbia: inerte fine con diametro dei granuli compreso tra 0.063 e 4mm;
- limo: inerte di granulometria fine compresa tra quella delle sabbie e quella delle argille;
- argilla: inerte estremamente fine con granuli inferiori a 2 $\mu$ m.

Nella presente tesi è stata utilizzata una sabbia calcarea la cui granulometria è riportata di seguito (Fig. 4.1 e Tab. 4.2).

**Tab. 4.3.1** Granulometria sabbia calcarea

Sabbia Lavata					
Setaccio (mm)	Tara (g)	Peso Lordo (g)	Peso Netto (g)	Trattenuto (%)	Passante (%)
16	500.00	500.00	0.00	0.0	100.0
8	475.86	641.97	166.11	18.7	81.3
4	543.01	876.76	333.75	37.5	43.8
2	491.21	697.34	206.13	23.2	20.6
1	459.83	560.31	100.48	11.3	9.3
0.5	422.67	470.77	48.1	5.4	3.9
0.25	412.32	436.21	23.89	2.7	1.2
0.125	395.03	404.08	9.05	1.0	0.2
0.063	466.27	467.66	1.39	0.2	0.0
			Tot:		
			888.9		



**Fig. 4.3.1** Curva granulometrica sabbia calcarea

## 4.4. Aggiunte conduttive

### 4.4.1. Biochar

Il biochar è un sottoprodotto industriale a base di carbonio ottenuto mediante trattamento termico delle biomasse, e più precisamente dalla pirolisi.

Il biochar è stato utilizzato per sostituire il char di gassificazione che è stato utilizzato nelle sperimentazioni precedenti. Quest'ultimo non può essere utilizzato in tutti i paesi europei, a causa dei limiti restrittivi imposti da alcune normative vigenti, in termini di impatto ambientale.

I vantaggi del biochar sono:

- conformità a tutte le normative dei Paesi europei vigenti;
- disponibilità della scheda di sicurezza: rappresenta un requisito fondamentale per la manipolazione e l'uso.

Per poterlo aggiungere alle malte è stato macinato con un mulino a biglie e setacciato a 74  $\mu\text{m}$ . La curva granulometrica del biochar dopo i processi di macinazione e setacciatura è riportata nella fig. 4.4.1.

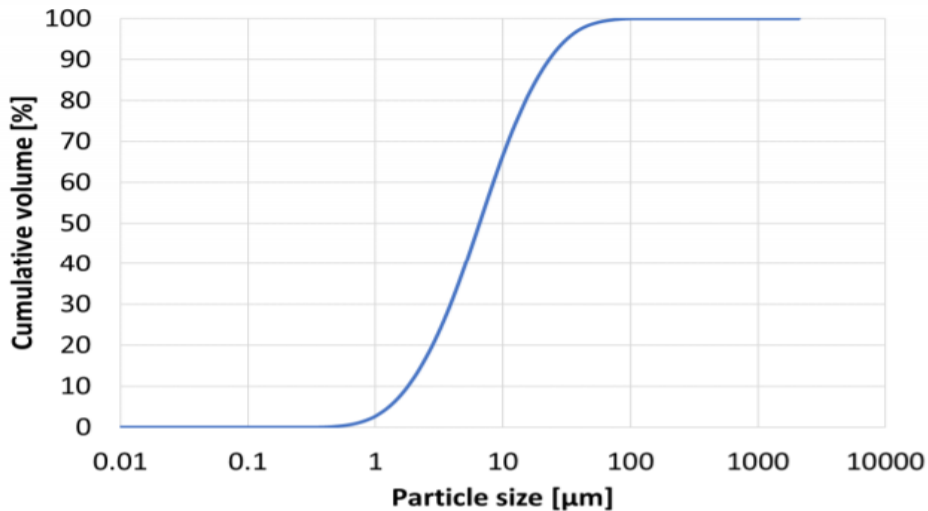


fig.4.4.1. curva granulometrica del biochar.

#### 4.4.2. Fibre di carbonio

Tutti i tipi commercialmente validi di FC sono ottenuti mediante pirolisi di fibre polimeriche, che rappresentano il materiale di partenza, detto precursore. I tipi di precursore sono: rayon (di qualità inferiore e attualmente poco utilizzato), poliacrilonitrile (PAN), catrame/pece (PITCH). Il processo di fabbricazione varia nei particolari a seconda del precursore ma in generale si articola in:

- filatura del polimero precursore (non si effettua per il rayon);
- ossidazione da 220 a 300 °C, in cui il filamento del precursore è trasformato in un filamento infusibile, capace di essere riscaldato ulteriormente senza subire ritiro o alterazione di forma;
- carbonizzazione, cioè riscaldamento in atmosfera inerte da 300 a 1500 °C, in questo modo il filamento è liberato da altri prodotti volatili iniziando la formazione di cristalli di grafite;
- grafitizzazione, ovvero il riscaldamento in atmosfera inerte da 2000 fino ai 3000 °C. A temperature superiori ai 2000 °C, si ottiene la struttura con meno difetti, in cui si riduce la distanza media tra i piani cristallini, e il materiale ottenuto può dirsi certamente grafite. Durante questa fase, se il precursore è il rayon, alle fibre è applicata una forza di trazione per innalzare notevolmente il modulo. Se il precursore è il PAN lo stiramento è applicato a temperature inferiori a quella di grafitizzazione, mentre non è necessario se il precursore è la pece;
- trattamenti superficiali per migliorare l'adesione con la matrice. La resistenza e il modulo delle fibre dipendono principalmente dal precursore utilizzato, dal riscaldamento finale, e dal grado di orientamento dei piani cristallini ottenuto con l'allungamento. Le FC sono offerte in commercio in forma corta o continua.

Le fibre corte si distinguono in:

- macinate con dimensioni, in media, di 0,3 mm;
- corte di circa 6 mm di lunghezza;
- lunghe di 10-50 mm di lunghezza.

Le fibre utilizzate in questa tesi, sono fibre di carbonio riciclate (RCF) provenienti da una miscela di fibre di carbonio e grafite ex-PAN di tutte le origini, tagliate corte ( $6 \pm 0,5$  mm), rivestite con glicerolo (Fig.4.4.2.1).



**Fig4.4.2.1:** *fibre di carbonio riciclate a taglio corto.*

## 5. Mix design

### 5.1. Composizione delle malte

Sono state confezionate quattro malte che differiscono tra loro per la diversa aggiunta delle fibre e dei filler carboniosi all'interno della matrice cementizia (tabella 5.1.1).

Le quattro miscele realizzati sono le seguenti:

- un getto di riferimento (REF), il quale non prevede nessuna aggiunta di materiale carbonioso e sarà utilizzato nella sperimentazione per il confronto con le altre malte;
- un getto con fibre di carbonio riciclate (RCF), il quale prevede l'aggiunta di sole fibre di carbonio come materiale elettricamente conduttivo;
- un getto con filler carbonioso (BCH), il quale prevede l'aggiunta di solo biochar come materiale elettricamente conduttivo;
- un getto sia con fibre che filler (BCH+RCF), il quale prevede la combinazione di biochar e fibre di carbonio riciclate come aggiunte di materiale elettricamente conduttivo.

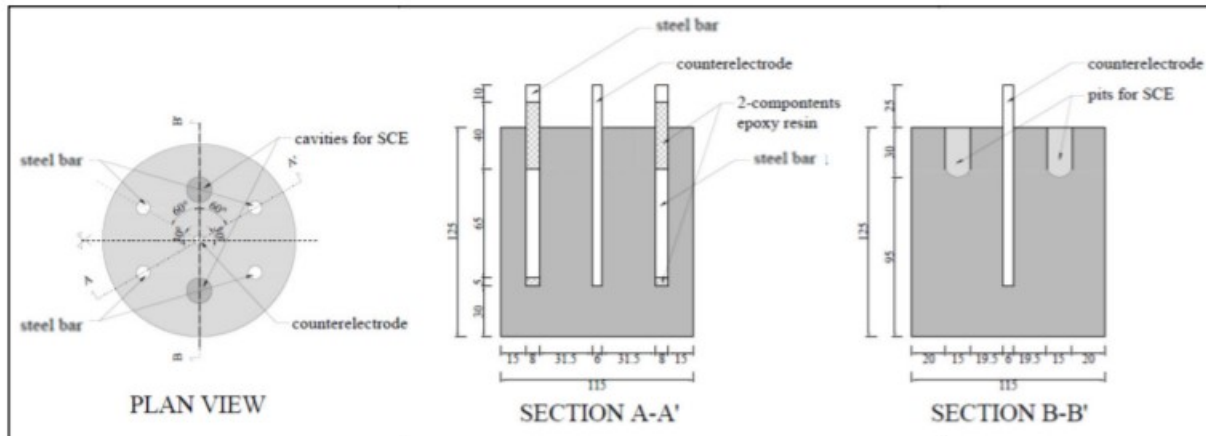
**Tab. 5.1.1.** Mix design delle malte

MISCELA	CEMENTO [kg/m <sup>3</sup> ]	ACQUA [kg/m <sup>3</sup> ]	SABBIA Esincalce 0/8 mm [kg/m <sup>3</sup> ]	SUPERFLUIDIFICANTE DYNAMON SP1 [kg/m <sup>3</sup> ]	BIOCHAR [kg/m <sup>3</sup> ]	RCF [kg/m <sup>3</sup> ]
REF	510	255	1530	2.79	-	-
RCF	508	254	1523	2.78	-	0.93
BCH	508	254	1523	2.78	10.17	-
BCH+RCF	508	254	1522	2.78	10.16	0.92

La malta è stata realizzata con un cemento CEM II / C-M (S-LL) (EDC-D), una sabbia Esincalce (0-8 mm) in condizioni s.s.a. e un superfluidificante a base acrilica (Dynamon SP1, Mapei). Il biochar, nel getto BCH e RCF+BCH, è stato aggiunto allo 0,5% in volume sul totale del getto, mentre le fibre, nel getto RCF e RCF+BCH, sono state aggiunte a 0,05 % in volume sul totale del getto. Le malte sono state preparate con  $a/c = 0,50$  e  $i/c = 3$ , con classe di lavorabilità plastica.

## 5.2. Preparazione dei casseri

I provini hanno forma cilindrica rinforzati (Lollipop) di diametro di 11,5 cm e altezza 12,5 cm, come mostrato in fig.5.2.1.



**fig.5.2.1:** Dimensioni dei provini cilindrici Lollipop.

La cassaforma cilindrica è costituita da un tubo e due coperchi in materiale PVC. Il coperchio inferiore della cassaforma è stato sigillato al tubo mediante silicone (Fig.5.2.2) in modo da sigillare il sistema alla base per ottenere un alloggiamento per la pasta cementizia.

Nel coperchio superiore, invece sono stati praticati sette fori, come in (fig.5.2.3), di cui due per l'alloggiamento dell'elettrodo SCE di riferimento (fig.5.2.4) durante le prove di corrosione, un foro centrale per la barra in acciaio inossidabile AISI 316 ( $\Phi = 6$  mm) che funge da contro elettrodo per la misurazione della  $R_p$  e quattro per l'applicazione delle barre di armatura corrugate ( $\Phi = 8$  mm).



**fig.5.2.2:** tubo in PVC sigillato con il coperchio inferiore





**fig.5.2.3:**assemblaggio delle barre di armatura, degli elettrodi di riferimento e dei contro elettrodi al coperchio superiore del campione a cilindro.



**Fig.5.2.4:** elettrodo al calomelano saturo immerso in una soluzione di KCl

Le barre di armatura, prima di essere inserite nei fori di alloggiamento, vengono isolate con una resina epossidica bicomponente in modo da delimitare su di esse un'area di misurazione di  $16 \text{ cm}^2$  (fig.5.2.5).



**Fig.5.2.5:** *Barre dopo la resinatura*

Tutte le barre e gli elettrodi riferimento sono stati fissati al coperchio superiore mediante degli anelli di elastomero, così da impedirne la mobilità (fig.5.2.6). Per creare l'alloggiamento per l'elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE) sono state utilizzate due provette.



**Fig5.2.6:** *Assemblaggio delle barre di armatura, degli elettrodi di riferimento e dei controelettrodi al coperchio superiore del campione a cilindro.*

Dopo la preparazione dei casseri avviene la fase di miscelazione degli ingredienti con il trapano miscelatore, per ottenere un composto omogeneo.

Nella fase del getto, i casseri vengono riempiti a tratti per agevolare la compattazione. Dopodiché si esegue una rasatura della malta per eliminare le parti in eccesso, e ottenere provini con dimensioni regolari (fig.5.2.7).



**fig.5.2.7:** *rasatura della malta*

Successivamente alla rasatura si inserisce delicatamente il coperchio superiore del campione cilindrico unendolo alla parte inferiore.

I provini vengono poi rivestiti con la pellicola trasparente in modo tale da permettere all'acqua contenuta nell'impasto di non evaporare e sono stati stagionati a 20° C con UR= 100% per 7 giorni e poi lasciati in condizioni ambientali. Lo scassero dei provini è stato effettuato dopo sette giorni dal getto (fig.5.2.8).



**Fig.5.2.8:** i provini dopo la scasseratura.

## 6. Caratterizzazione meccanica delle malte

Durante il corso della sperimentazione sono stati misurati i valori di resistenza a flessione e a compressione a 1, 7 e 28 giorni dal getto sui campioni.

### 6.1 Resistenza meccanica a flessione

Nella prova di flessione a tre punti (Fig. 6.1.1) i provini vengono vincolati con due appoggi nella parte inferiore e caricati in mezzaria nella parte superiore da un cuneo solidale alla cella di carico. L'applicazione della forza genera una sollecitazione di trazione nella parte inferiore del provino e, in contemporanea, una sollecitazione di compressione nella parte superiore.



**Fig.6.1.1:** prova di flessione a tre punti.

La strumentazione utilizzata per la prova a flessione delle malte è costituita da una pressa idraulica con carico massimo di 400 kN (Fig. 6.1.2.) e un supporto con due appoggi metallici di forma cilindrica del diametro di 10 mm e un carico di punta costituito da un cuneo metallico di forma semicilindrica anch'esso del diametro di 10 mm.



**Fig.6.1.2.** *Pressa idraulica per la prova a flessione.*

Il provino viene inserito tra le due facce della pressa e viene disposto in modo che il carico venga applicato perpendicolarmente e centrato (Fig. 6.1.3). Dopo il posizionamento del campione si può iniziare la prova che consiste nell'incrementare gradualmente la forza applicata fino alla rottura del provino. La rottura avviene per la formazione di una fessura in mezzeria del campione, che si innesca nella parte inferiore sollecitata a trazione, e si propaga, con l'aumentare del carico applicato, verso la superficie superiore dividendo a metà il provino (Fig. 6.1.4). Tramite il terminale collegato alla pressa idraulica sono stati ricavati i valori di carico [4]. In questa sperimentazione le prove di resistenza a flessione, come per quelle a compressione sono state eseguite dopo 1, 7 e 35 giorni dal getto.



**Fig.6.1.3.** *Posizionamento del campione nella pressa.*



**Fig.6.1.4.** *Rottura del provino sottoposto alla prova a flessione.*

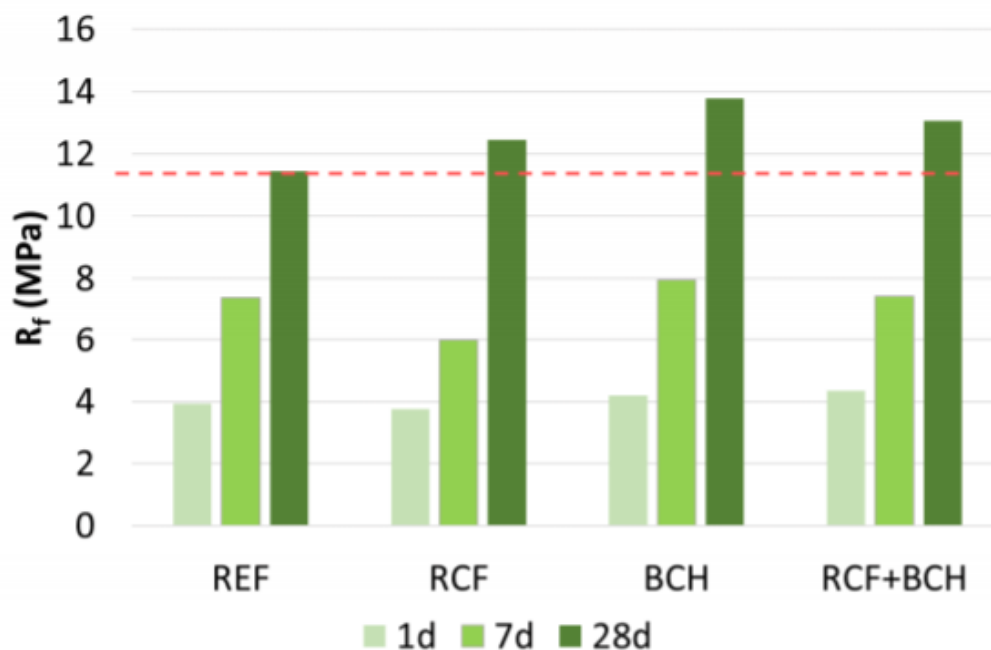
Dalla prova meccanica a flessione è stata ottenuta la tensione massima a flessione  $F$  del provino e, di conseguenza, è stata ricavata la resistenza a flessione  $R_f$  espressa in MPa mediante la relazione:

$$R_f = 1.5 * \frac{F * I}{b * h^2}$$

Dove:

- $R_f$  è la resistenza a flessione (MPa);
- $F$  è il carico massimo applicato (N);
- $l$  è la distanza tra i due appoggi in metallo, pari a 10 cm;
- $b$  è la larghezza del provino, pari a 4 cm;
- $h$  è l'altezza del provino, pari a 4 cm.

Il grafico sottostante descrive l'andamento della resistenza meccanica a flessione (fig.6.1.5).



**fig.6.1.5:** resistenza a flessione durante il tempo di stagionatura

L'andamento della resistenza meccanica a flessione aumenta all'aumentare del tempo di stagionatura. La malta realizzata con il biochar presenta un valore di resistenza a flessione maggiore delle altre malte.

Le malte con aggiunte conduttive hanno resistenza maggiore a quella di riferimento.

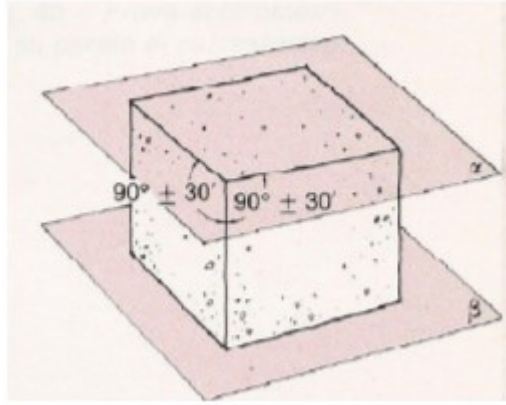
## 6.2-Resistenza meccanica a compressione

La determinazione della resistenza meccanica a compressione sui provini di calcestruzzo e malta, realizzati nella sperimentazione, è avvenuta tramite delle prove di schiacciamento condotte mediante una pressa idraulica di adeguata potenza (Fig.6.2.1) il cui carico massimo è pari a 1500 kN.



**Fig.6.2.1.** *Pressa utilizzato per la prova di schiacciamento sui provini di calcestruzzo.*

Prima di essere sottoposti a prove di rottura per compressione, i provini sono stati rettificati in modo da ottenere una regolarità geometrica migliore possibile, ottenendo così facce tra di loro parallele e angoli retti (Fig. 6.2.2).



**Fig.6.2.2.** *Rappresentazione della regolarità geometrica del provino per essere idoneo alla prova di schiacciamento.*

Il provino è stato poi posizionato in modo centrato sul basamento cilindrico posto sopra il piatto inferiore della pressa e, tramite l'azionamento del macchinario, portato a contatto con il piatto superiore.



**Fig.6.2.3.** *Posizionamento del provino all'interno della pressa.*

Dopo il posizionamento del campione si può iniziare la prova che consiste nell'incrementare gradualmente la forza applicata fino alla rottura del provino.

Il tipo di rottura del provino è indice della resistenza, infatti se il cubetto si rompe in modo da creare un provino di forma a "clessidra" (Fig. 6.2.4), con le facce che formano un angolo di circa 45° con la base, il materiale ha raggiunto una buona resistenza a compressione. Nel caso in cui invece il cubetto tenda a sgretolarsi senza precisi piani di rottura il provino possiede una scadente resistenza meccanica a compressione.



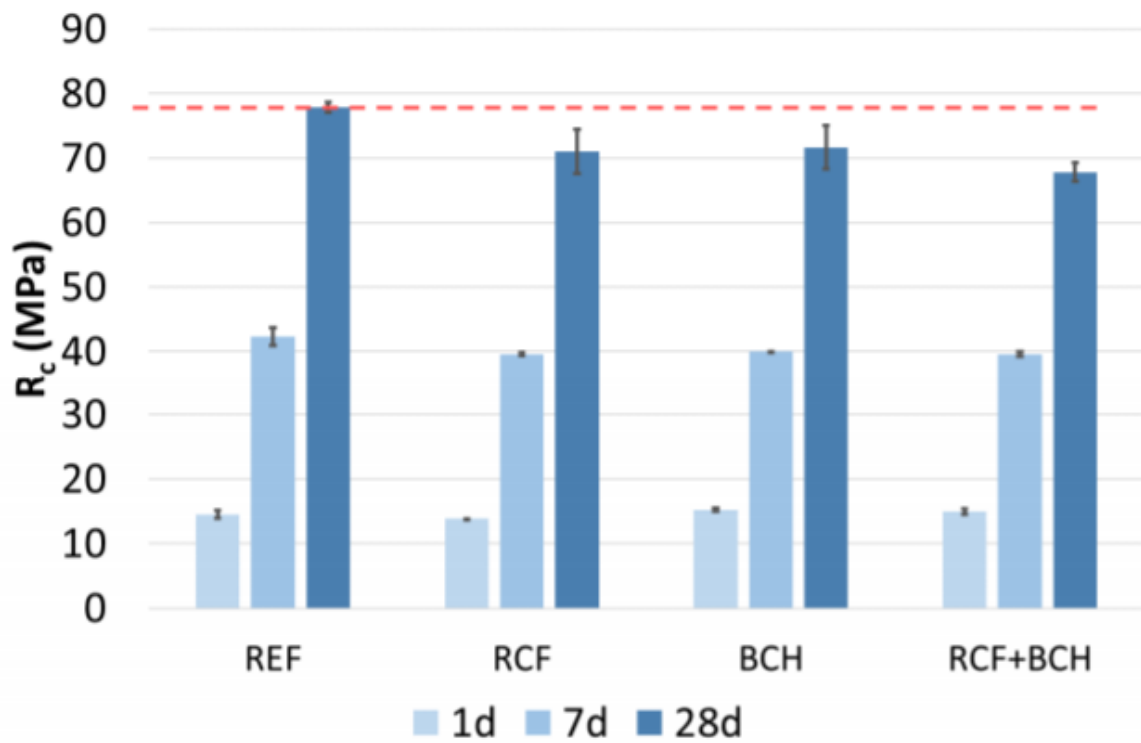


**Fig.6.2.4.** Rottura del provino con forma a “clessidra”

I valori della resistenza meccanica a compressione sono riportati nella tabella(tab.6.2.1) e il grafico (fig.6.2.5) seguenti:

**Tab.6.2.1:** valori ottenuti dalle prove di compressione

	Rc (MPa)		
	1 giorno	7 giorni	28 giorni
REF COR	14.54	42.30	77.90
RCF COR	13.85	39.60	71.00
BCH COR	15.23	40.02	71.68
RCF+BCH COR	14.98	39.63	67.84



**Fig.6.2.5:** andamento della resistenza durante il tempo di stagionatura

Per ogni campione, l'andamento della resistenza meccanica a compressione aumenta all'aumentare del tempo di stagionatura.

Confrontando la malta di riferimento con quelle con aggiunte conduttive si nota che quest'ultimi presentano una resistenza a compressione minore.

## 7. Corrosione e metodi di analisi

### 7.1- la corrosione delle armature nei materiali cementizi

Nel calcestruzzo le armature di acciaio sono protette contro la corrosione per effetto dell'elevata alcalinità della soluzione nei pori ( $\text{pH} > 13$ ); in tali condizioni si forma un sottile film di ossidi di ferro (strato di passivazione) che è in grado di inibire il processo di corrosione.

L'innesco della corrosione può tuttavia avere luogo se lo strato di passivazione è danneggiato. Ciò accade quando, a causa della carbonatazione, il pH nel calcestruzzo è ridotto oltre un valore limite.

L'importanza del pH è stata dimostrata da Marcel Pourbaix nel 1946 attraverso l'introduzione di diagrammi Potenziale/pH (Fig.7.1.1) i quali permettono sia di valutare la condizione del metallo per cui si passiva, sia di conoscere, al variare del pH la tendenza termodinamica di un metallo a subire la corrosione o a restare immune [1].

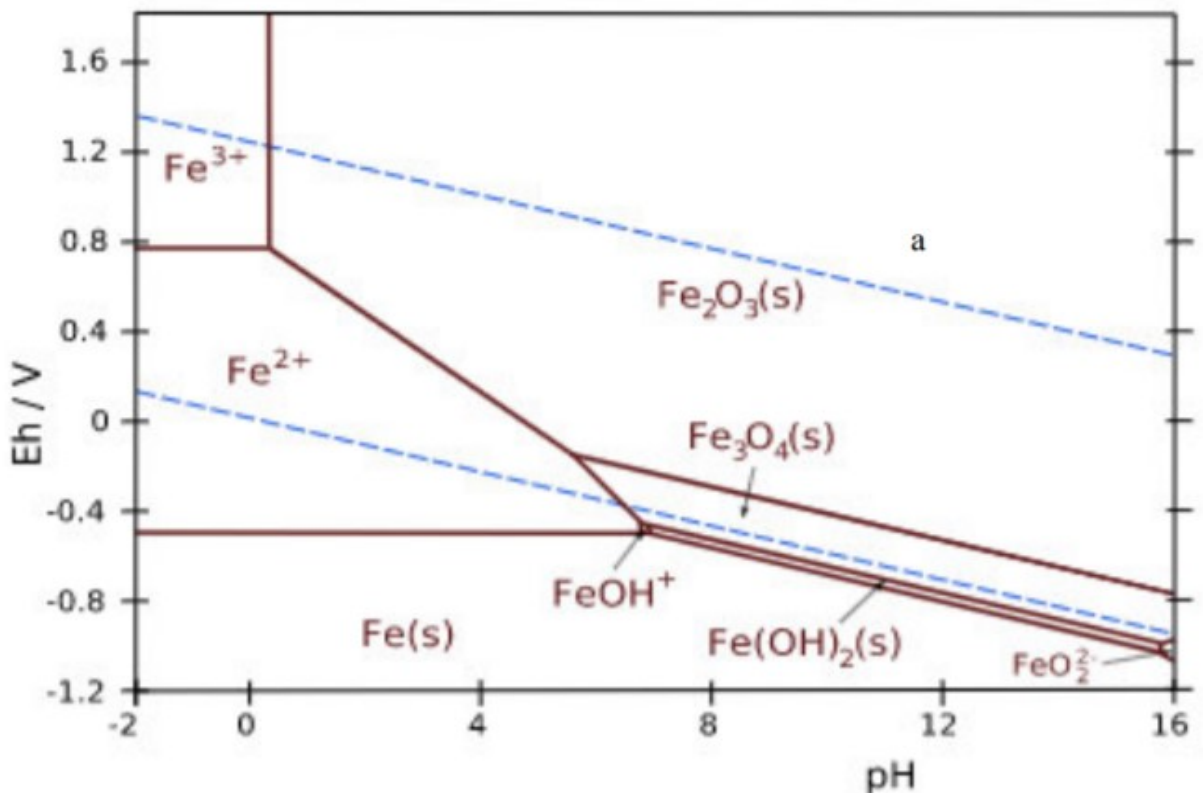


Fig.7.1.1: diagrammi di potenziale/pH (Pourbaix)

Nell'asse delle ordinate il diagramma di Pourbaix riporta il potenziale elettrico Eh, mentre nell'asse delle ascisse il pH, che è legato alla concentrazione di ioni idrogeno.

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

Nel diagramma la zona "Fe" indica la fase stabile del metallo, cioè dove esiste lo stato di immunità.

Nel caso di pH elevati (zona  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) il metallo si trova in uno stato passivo.

Al di sopra della retta tratteggiata "a" si ha una corrosione da idrogeno e ossigeno per qualsiasi valore di pH e di potenziale. In questo caso il ferro nel tempo perde le sue caratteristiche protettive per due possibili motivi:

- Corrosione per carbonatazione, l'alcalinità del ferro viene lentamente neutralizzata dall'anidride carbonica che entra dall'ambiente esterno;
- Corrosione per attacco da cloruri, in presenza di ambienti marini o a contatto con sali antigelo.

Nella vita utile delle strutture in calcestruzzo armato si possono individuare due fasi (Fig.7.1.2):

- fase di innesco della corrosione, cioè il tempo nel quale gli agenti aggressivi penetrano nel cls e trasformano l'ambiente protettivo in un ambiente in grado di corrodere l'acciaio;
- fase di propagazione della corrosione, la quale ha inizio dalla distruzione del film protettivo.

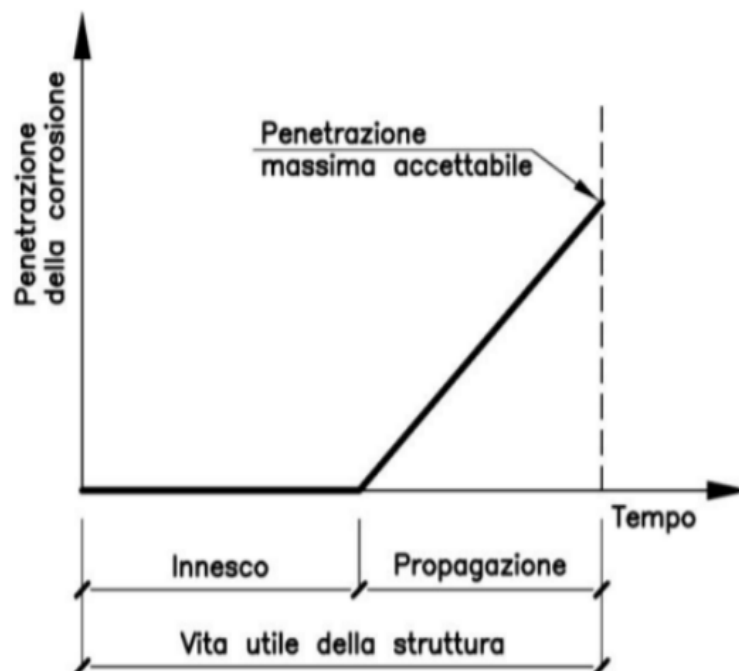
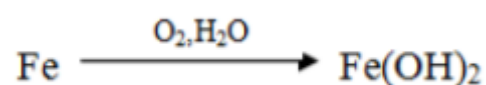


Fig.7.1.2: *evoluzione del fenomeno corrosivo.*

## 7.2- processo elettrochimico

La corrosione è un fenomeno di natura elettrochimica che determina una interazione chimico-fisica del materiale metallico con l'ambiente che lo circonda.

Il ferro in presenza di acqua ed ossigeno produce l'ossido ferrico secondo la reazione seguente:



La corrosione è costituita da quattro processi principali che avvengono contemporaneamente (fig.7.2.1).

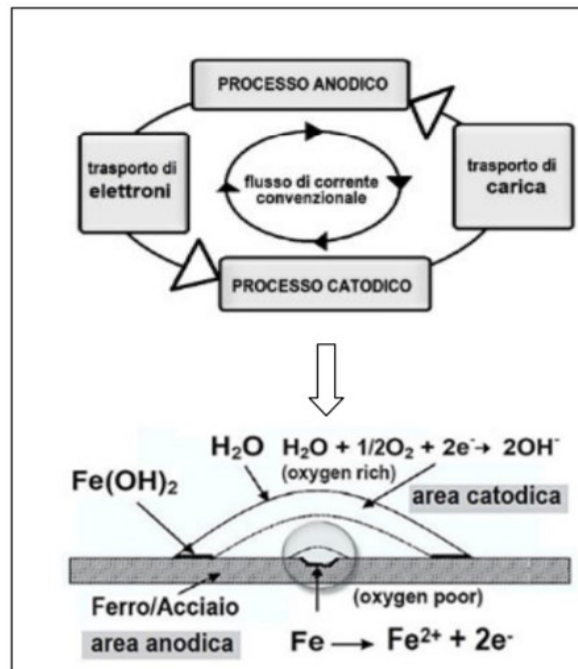


Fig.7.2.1: schema del processo elettrochimico

In dettaglio, i quattro processi sono:

- processo Anodico: avviene l'ossidazione del metallo che dà luogo a prodotti di corrosione e libera elettroni nel metallo. Nel caso del ferro ho la reazione  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ;
- processo Catodico, riduce gli elettroni prodotti dal processo anodico. In questo caso si parla di riduzione dell'ossigeno e produzione di alcalinità  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ;
- trasporto degli elettroni all'interno del metallo dalle regioni anodiche a quelle catodiche dove sono consumati;
- circolazione della corrente elettrica all'interno del calcestruzzo, dalle regioni anodiche a quelle catodiche, trasportata dagli ioni in quanto il cemento in presenza di acqua è un elettrolita.

Questi quattro processi devono riprodursi tutti insieme e alla stessa velocità, infatti la corrente scambiata sulla superficie delle armature in senso anodico ( $I_a$ ), la corrente scambiata in senso catodico sulle armature ( $I_c$ ), la corrente che passa all'interno dell'armatura dalla regione anodica a quella catodica ( $I_m$ ) e quella che circola all'interno della matrice cementizia ( $I_{cls}$ ) devono essere uguali:

$$I_a = I_c = I_{cls} = I_m = I_{corr}$$

Dove:

-  $I_a$  rappresenta il numero di elettroni liberati dalla reazione anodica;

-  $I_c$  rappresenta il numero di elettroni che vengono consumati dalla reazione catodica.

Il valore di  $I_{corr}$ , misura la velocità di corrosione. Tra tutti i processi precedentemente descritti quello del trasporto degli elettroni non è mai un processo lento, che può, quindi, influenzare la velocità di corrosione, mentre gli altri tre possono incidere.

La velocità di corrosione risulta elevata quando si verificano contemporaneamente tutte e tre le seguenti condizioni:

- la resistività della matrice cementizia risulta bassa;
- le armature non sono in condizioni di passività;
- la velocità con cui l'ossigeno riesce ad arrivare alla superficie delle armature è alta [1].

### **7.3-la corrosione delle armature promossa da cloruri**

I cloruri rappresentano, in tutto il mondo, una causa frequente di corrosione delle armature metalliche in calcestruzzo. Infatti, nonostante le normative attuali per la progettazione delle strutture in calcestruzzo armato vietino l'impiego di materie prime che ne contengano una significativa concentrazione, i sali a base di cloruri possono penetrare dall'ambiente esterno. Si pensi, ad esempio, alle strutture marine o in prossimità del mare ed a quelle opere stradali sulle quali è necessario spargere sali disgelanti a causa della neve. La penetrazione del cloruro nel calcestruzzo avviene o per diffusione o attraverso una combinazione di diffusione e convezione. La penetrazione è accompagnata dalla combinazione dei cloruri con i composti idratati del cemento. La penetrazione per diffusione avviene in calcestruzzo saturo di acqua, in contatto con una soluzione di cloruro, poiché si stabilisce un gradiente nella concentrazione del cloruro tra la superficie (in contatto con i cloruri) e la soluzione acquosa che riempie di pori del calcestruzzo. Gli ioni cloruro si muovono nella soluzione dei pori dalle regioni a maggior concentrazione (vicino alla superficie) verso le regioni di minor concentrazione (dentro il calcestruzzo). La diffusione è normalmente il meccanismo di trasporto principale per i cloruri, specialmente nel calcestruzzo saturo d'acqua. La penetrazione degli ioni cloruro mediante convezione è, invece, dovuta al movimento dell'acqua nei pori interconnessi presenti all'interno del calcestruzzo [2].

La corrosione avviene con la combinazione di due fattori, entrambi necessari. La presenza di cloruri, che depassivano i ferri e l'umidità unita all'ossigeno. Ad esempio, una struttura completamente immersa nell'acqua marina, presenterà un contenuto di cloruri sicuramente molto alto, ma avendo le porosità totalmente sature di umidità, l'ossigeno non riuscirà a penetrare e di conseguenza la corrosione dei ferri non avverrà o sarà trascurabile. Considerando sempre una struttura realizzata nell'acqua di mare, la zona che sarà più interessata dal degrado dovuto ai cloruri è la splash-zone, cioè quella che a causa del moto ondoso o delle maree è periodicamente bagnata e asciutta [3].

### **7.4-Metodi di analisi della corrosione**

Le analisi elettrochimiche consistono nella misura di parametri direttamente legati allo svolgimento del processo corrosivo.

I metodi più utilizzati sono:

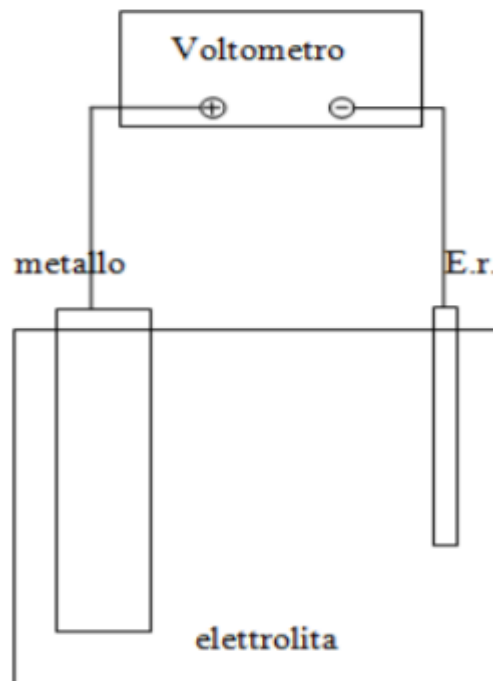
- la misura del potenziale di corrosione;
- misure elettrochimiche indirette.

### 7.4.1-Misura del potenziale di corrosione

La misura del potenziale di corrosione è una misura diretta e consiste nella rilevazione del potenziale a cui si trova il metallo, utilizzando un elettrodo di riferimento.

Per eseguire questa analisi si utilizza un voltmetro in grado di misurare la differenza di potenziale tra due punti di un circuito.

Il metallo, di cui si vuole misurare il potenziale, viene collegato al polo positivo del voltmetro ad alta impedenza e l'elettrodo di riferimento al polo negativo. Il circuito si chiude attraverso l'elettrolita e la tensione letta dal voltmetro rappresenta il potenziale del metallo misurato rispetto all'elettrodo di riferimento (Fig.7.4.1.1).



**Fig.7.4.1.1:** *scema di collegamento per la misura del potenziale*

Si precisa che l'elettrodo che si prende come riferimento deve essere immerso in una opportuna soluzione compatibile con l'elettrolita, in modo tale da produrre una reazione elettrochimica.

Nel caso in cui, durante la misurazione non circola corrente, l'elettrodo di riferimento avrà un potenziale costante corrispondente al potenziale di equilibrio della reazione che lo caratterizza. Gli elettrodi che possono essere utilizzati come riferimento possono essere molti, quello impiegato più frequentemente è l'elettrodo al calomelano saturo (SCE) (Fig.7.4.1.2), costituito da un involucro in cui è presente mercurio in equilibrio con il cloruro di mercurio. Nel caso dell'elettrodo di riferimento SCE la soluzione impiegata per l'immersione dell'elettrodo nella matrice cementizia è il cloruro di potassio (KCl), il quale realizza mediante un setto poroso il contatto elettrolitico con il materiale. Si denota che il potenziale di questo elettrodo è di +241 mV rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno (SHE) [4].

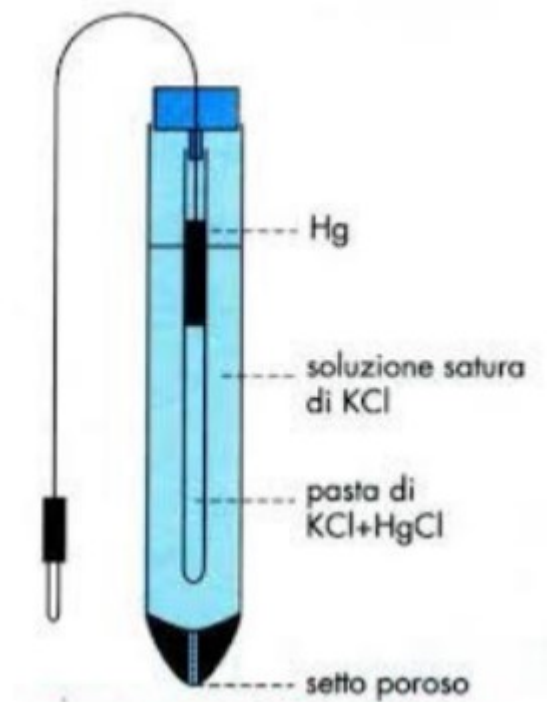


Fig.7.4.1.2: elettrodo al calomelano saturo

Quando il materiale non è polarizzato da correnti esterne il potenziale misurato con l'elettrodo di riferimento è il potenziale di corrosione, questa grandezza può consentire di verificare lo stato di corrosione del metallo.

#### 7.4.2-Misure elettrochimiche indirette

La misura del potenziale di corrosione non è sufficiente per stabilire la velocità di corrosione del metallo, infatti non c'è alcuna relazione diretta tra le due grandezze. Esistono dei metodi elettrochimici che, alterando le condizioni di corrosione del metallo attraverso l'applicazione di correnti esterne, consentono di risalire alla velocità di corrosione. Questi metodi prevedono l'impiego di un terzo elettrodo che ha la funzione di erogare corrente durante la prova per polarizzare catodicamente o anodicamente il metallo. Per l'erogazione della corrente si utilizza un potenziostato che, grazie ad un circuito di retroazione, è in grado di imporre un determinato potenziale al metallo, facendo circolare la corrente necessaria per la polarizzazione a tale valore (Fig.7.4.2.1).



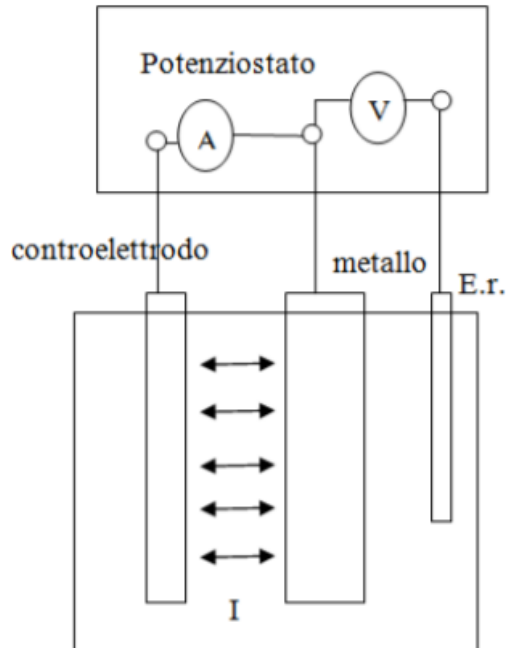


fig.7.4.2.1: schema di collegamento del circuito

## 7.5- Metodo della polarizzazione lineare

Il metodo della polarizzazione lineare è una tecnica indiretta che consente di ottenere delle "curve di polarizzazione" (Fig.7.5.1- Fig.7.5.2) di un metallo da dove si possono ricavare i valori della resistenza di polarizzazione e la velocità di corrosione.

Si definisce resistenza di polarizzazione  $R_p$  il rapporto tra la variazione del potenziale e la densità di corrente ( $dE/i$ ), questa grandezza è inversamente proporzionale alla velocità di corrosione.

Il metodo di misura è stato elaborato da Stern e Geary e consiste nel sottoporre il metallo ad una lieve polarizzazione, ovvero perturbare mediante una corrente esterna l'interfaccia metallo-elettrolita in modo da ottenere una variazione di potenziale  $dE$ .

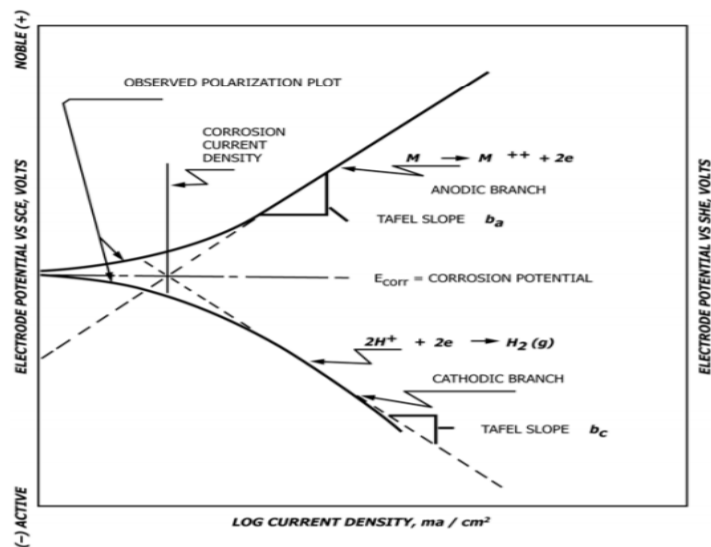
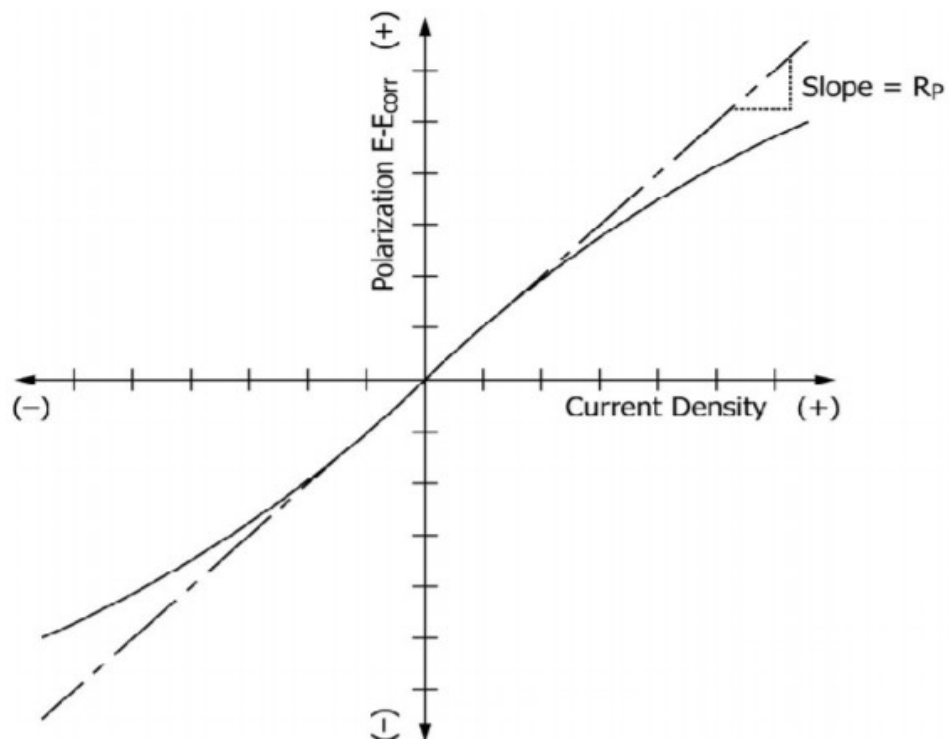


Fig.7.5.1: Curva di polarizzazione potenzio-dinamica tracciata in scala semilogaritmica.



**Fig.7.5.2:** Curva di polarizzazione lineare.

La tecnica della polarizzazione lineare consente di misurare la velocità di corrosione del metallo senza modificare significativamente il suo potenziale. L'analisi prevede, infatti, di polarizzare il metallo in un intervallo molto piccolo ( $\pm 10$  mV) e all'intorno del suo potenziale di corrosione libera, dove il legame tra il potenziale (E) e la corrente esterna (i esterna) è presso che lineare, come si può osservare nella curva di polarizzazione della (fig.7.5.2). In base alla teoria formulata da Stern e Geary, si può dimostrare che la pendenza della retta che lega E e i nell'intorno di  $E_{corr}$  rappresenta la resistenza di polarizzazione  $R_p$ .

#### **Bibliografia:**

**[1]:** Alberto Belli. "Malte geopolimeriche a base di metacaolino o cenere volante e malte cementizie: confronto delle prestazioni e della durabilità a parità di classe di consistenza". Università Politecnica Delle Marche. A.A.2013-2014.

**[2]:** Ing. Antonio Bossio, MODELLAZIONE ANALITICA DEL PROCESSO DI CORROSIONE DI ARMATURE IN CALCESTRUZZO ARMATO E VALIDAZIONE SPERIMENTALE MEDIANTE PROVE NON DISTRUTTIVE. Dottorato di ricerca. Anno 2013.

**[3]:** UGO ZORZI. "EFFETTI DELLA CORROSIONE IN STRUTTURE IN C.A.: ASPETTI ANALITICI E MODELLAZIONE NUMERICA" tesi di laurea, Università degli studi di Padova. A.A. 2013/2014

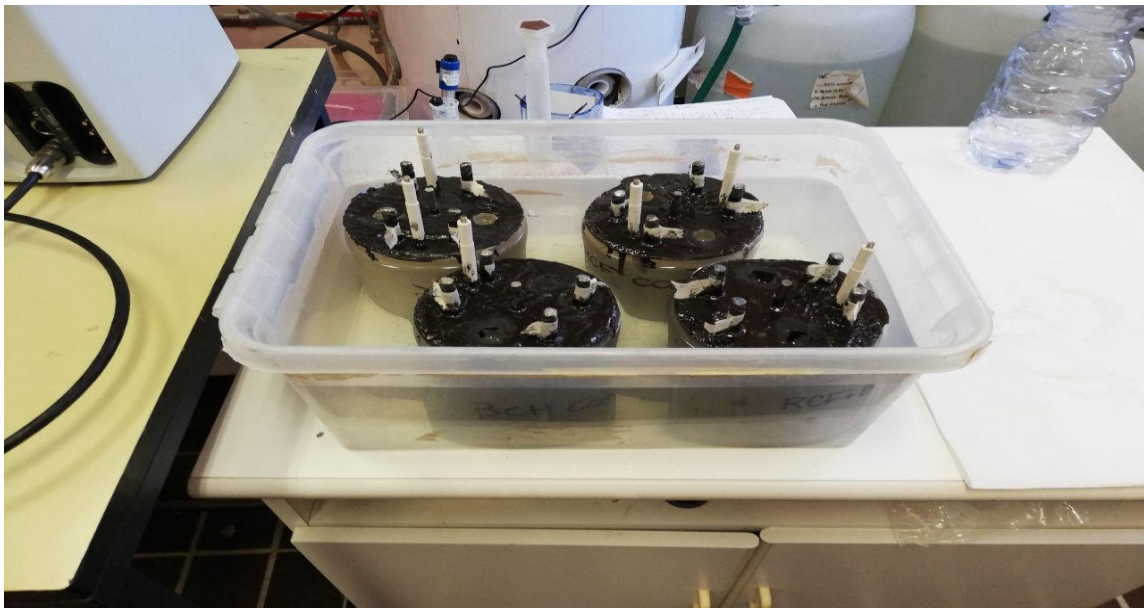
**[4]** Pietro Pedferri e Luca Bertolini. La corrosione nel calcestruzzo e negli ambienti naturali. Città Studi Edizioni.

## 8. Prove di corrosione sulle malte

### 8.1-Introduzione

Come è stato accennato nel primo capitolo, l'obiettivo di questa tesi è di verificare se nelle malte con aggiunte conduttive, il rischio di corrosione promossa dai cloruri è più alto rispetto a quella di riferimento.

Perciò i provini sono stati sottoposti a cicli settimanali di asciutto-bagnato in una soluzione al 3.5% di NaCl (fig.8.1.1).



**Fig.8.1.1:** *provini immersi in una soluzione al 3.5% di NaCl*

Prima di iniziare le prove di corrosione, i provini sono stati resinati dalla parte superiore ed inferiore, per permettere alla soluzione di penetrare solo dalla superficie laterale.

Durante ogni ciclo i provini vengono immersi nella soluzione per un periodo di 2 giorni alla fine del quale vengono misurati i valori di potenziale di corrosione e della resistenza alla polarizzazione, dopodiché i provini si mettono all'asciutto per i restanti 5 giorni, e le misurazioni vanno ripetute appena prima dell'inizio del successivo ciclo.

## 8.2-Installazione sperimentale e metodi di misurazione della corrosione

Le misurazioni sono state eseguite mediante un potenziostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 204 (fig.8.2.1).



**Fig.8.2.1:** potenziostato/galvanostato AUTOLAB

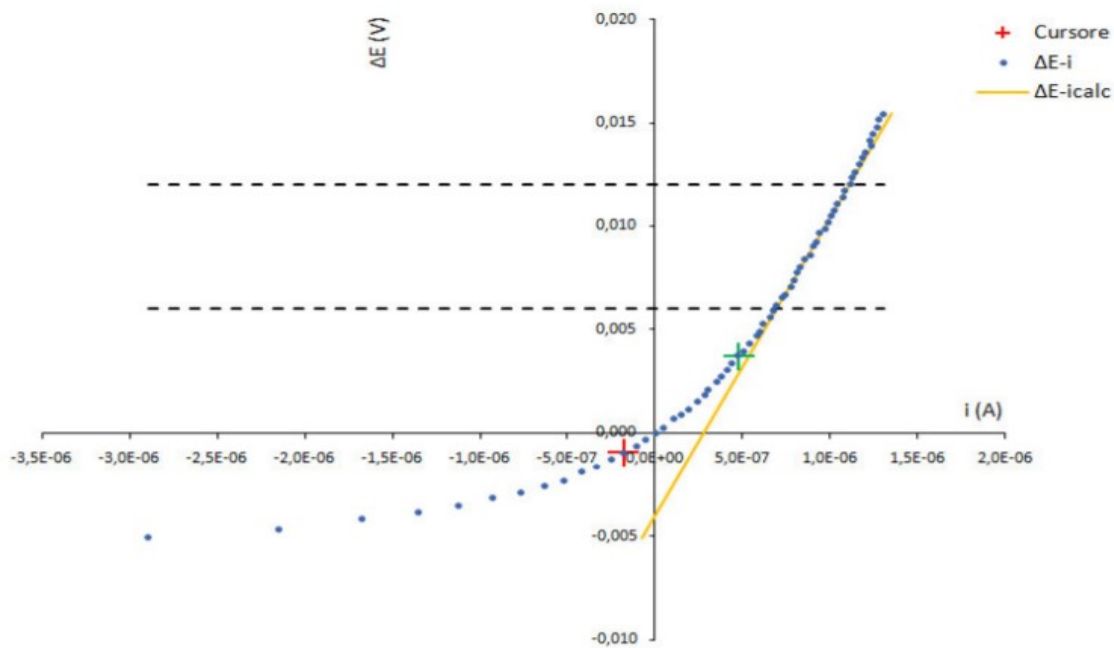
Lo strumento viene collegato al provino da testare mediante tre morsetti di cui uno collegato all'elettrodo di riferimento, uno al contro-elettrodo e l'altro alla barra in acciaio da analizzare.

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 mediante misurazioni del potenziale di corrosione libero ( $E_{corr}$ ), usando come riferimento un elettrodo al calomelano saturo (SCE, +0,241 V vs SHE). Per garantire il contatto elettrolitico tra l'SCE e la matrice cementizia, i fori presenti nel provino per l'inserimento dell'elettrodo di riferimento, sono stati riempiti con una soluzione satura di  $Ca(OH)_2$ .

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

La resistenza di polarizzazione è stata determinata utilizzando la curva  $\Delta E/i$  (Fig.8.2.2) ottenuta mediante foglio di calcolo Excel.



**Fig.8.2.2:** Curva di polarizzazione ottenuta dal foglio di calcolo Excel.

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

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

La resistenza (R) è stata calcolata, quindi, considerando il valore della pendenza in un tratto lineare della curva nel ramo anodico lontano dall'intorno di zero.

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

La resistenza di polarizzazione è ottenuta moltiplicando la resistenza R per la superficie della barra esposta a corrosione che nel presente caso è 16 cm<sup>2</sup>:

$$Rp[\Omega * cm^2] = R * A_b$$

## 9. Risultati delle prove di corrosione

Le prove di corrosione sono state eseguite prima in ambienti non aggressivi, per due mesi, quindi sia durante che dopo il periodo di stagionatura; dopodiché i provini sono stati sottoposti a cicli di asciutto bagnato in una soluzione al 3.5% di NaCl, per una durata di 35 giorni, corrispondente a sei cicli.

### 9.1-Risultati delle prove di corrosione in ambienti non aggressivi

Nei grafici riportati di seguito in fig.9.1.1 e fig.9.1.2 sono illustrati gli andamenti dei potenziali di corrosione e delle resistenze di polarizzazione per ogni campione di malta realizzato.

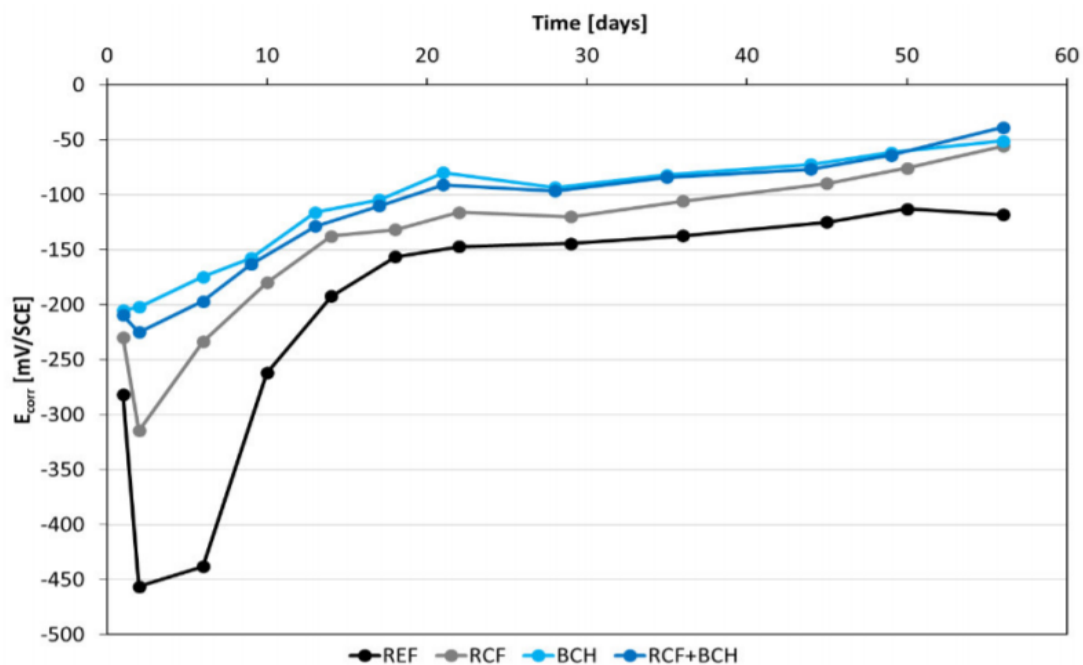
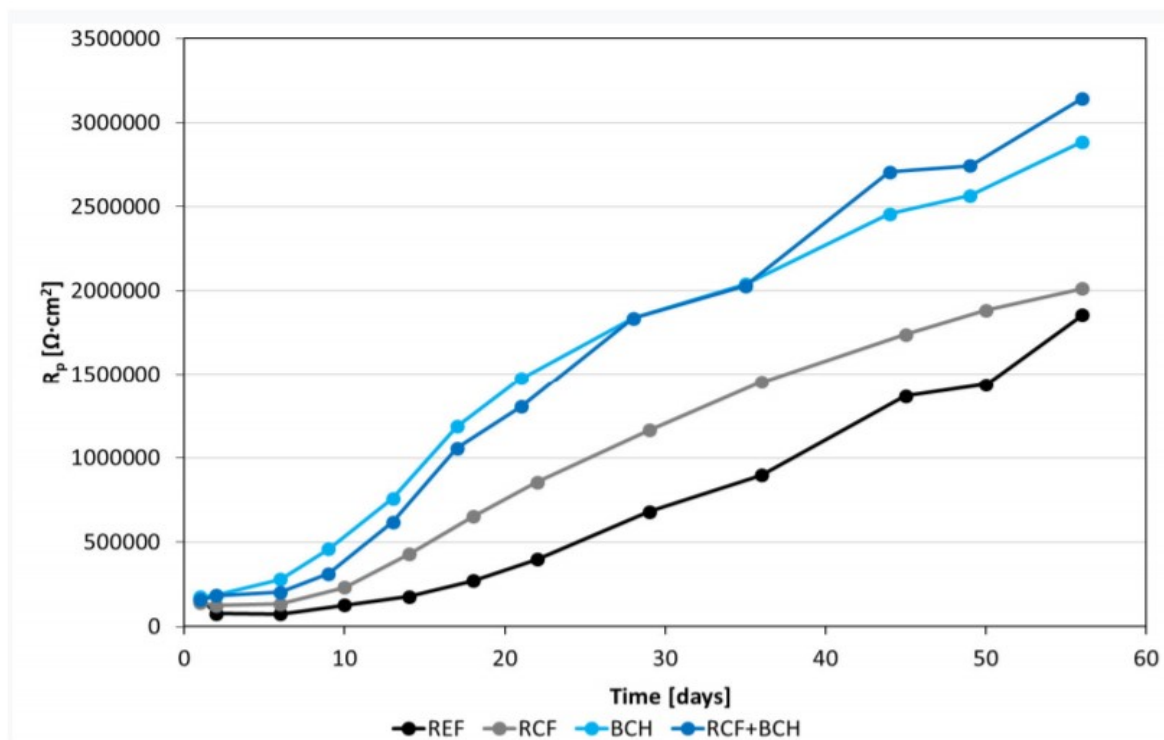


Fig.9.1.1: andamento del potenziale di corrosione  $E_{corr}$  delle armature di acciaio incorporate nelle malte



**Fig.9.1.2:** Andamento della resistenza di polarizzazione ( $R_p$ ) delle armature di acciaio incorporate nelle malte.

Dai risultati ottenuti dalle prove di corrosione si nota che i valori del potenziale di corrosione delle armature inserite nel campione REF mostrano una diminuzione subito dopo i primi due giorni dal getto, da  $-280\text{mV} / \text{SCE}$  a  $-450\text{mV} / \text{SCE}$ . La stessa tendenza è stata seguita dalle armature dei RCF e BCH+RCF, in cui  $E_{\text{corr}}$  va da  $-230\text{mV}$  a  $-315\text{mV}/\text{SCE}$  e da  $-210\text{mV}$  a  $-225 \text{mV}/\text{SCE}$ , rispettivamente. Solo i rinforzi inseriti in BCH mostrano un andamento crescente dopo i primi giorni. Durante la prima settimana, le armature nel campione REF hanno mantenuto i valori di  $E_{\text{corr}}$  molto bassi, il che è legato ad un alto rischio di corrosione; tuttavia, dopo 10 giorni dal getto, il potenziale di corrosione inizia ad aumentare, raggiungendo  $-120\text{mV} / \text{SCE}$  a 56 giorni. Al contrario in tutte le altre barre immerse nelle malte contenenti aggiunte conduttive, i valori di  $E_{\text{corr}}$  aumentano fino a  $-50\text{mV}/\text{SCE}$  dopo 56 giorni. Dai risultati ottenuti, la probabilità di corrosione sembra sempre bassa per le armature inserite nelle malte prodotte con BCH e RCF, sia sole che combinate insieme, mentre appare elevata, specialmente nei primi 10 giorni di stagionatura, dove  $E_{\text{corr}} < -275 \text{mV}/\text{SCE}$ , solo per quelle inserite nel REF.

L'andamento della resistenza alla polarizzazione segue abbastanza bene ciò che è stato registrato per il potenziale di corrosione, infatti i valori più bassi di  $R_p$  sono stati misurati per le armature inserite nel REF. Le barre di acciaio inserite nella malta RCF sembrano più protette dalla corrosione e i valori di  $R_p$  più alti sono calcolati per le armature in RCF+BCH e in BCH. Dopo 56 giorni dal getto le armature del campione RCF+BCH mostrano la più alta resistenza di polarizzazione.

Confrontando i valori ottenuti, è possibile notare che le aggiunte conduttive forniscono valori più elevati di  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  alle barre di armatura rispetto alla malta di riferimento. Pertanto, è possibile dedurre che le aggiunte conduttive hanno un effetto positivo sulla protezione contro la corrosione delle armature anche se aumentano la conducibilità elettrica della matrice cementizia.

## 9.2-Risultati delle prove di corrosione promossa da cloruri

Durante queste prove, i quattro campioni sono stati sottoposti a cicli di asciutto-bagnato in una soluzione al 3,5% di NaCl. Le misurazioni sono state eseguite due volte per ogni ciclo, la prima avviene subito dopo due giorni di immersione in soluzione e la seconda dopo 5 giorni in asciutto. I risultati riportati di seguito sono riferiti alle prove in asciutto.

Di seguito sono illustrati i grafici che descrivono l'andamento del potenziale di corrosione (fig.9.2.1) e l'andamento della resistenza alla polarizzazione nel tempo (fig.9.2.2).

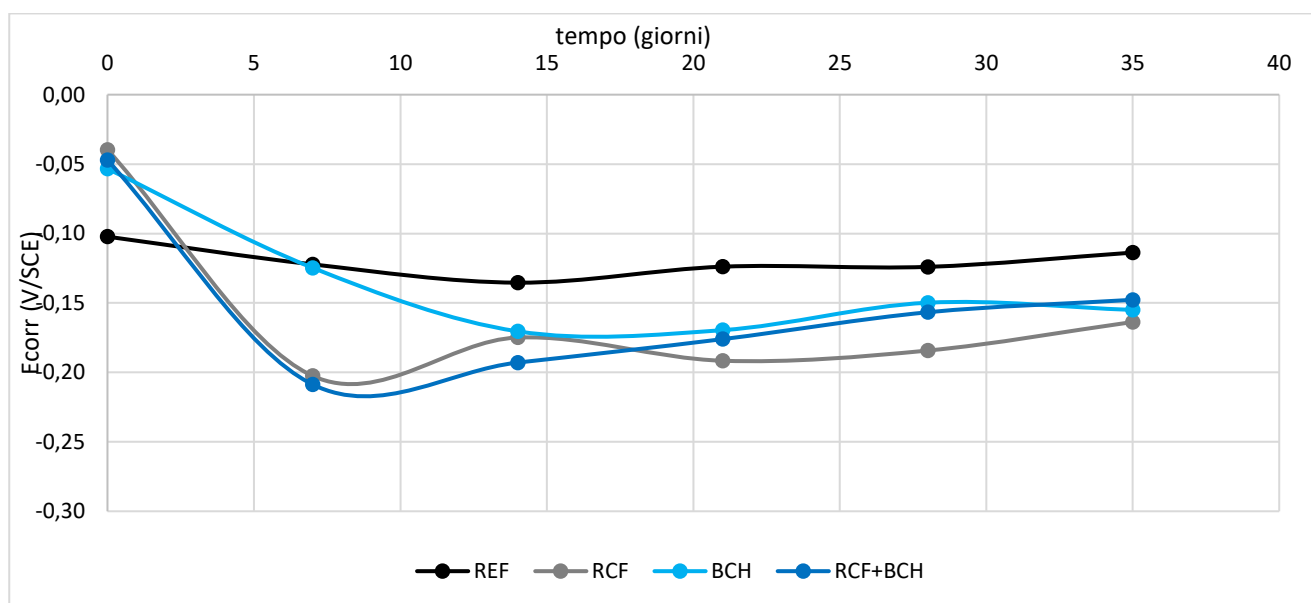


Fig9.2.1: andamento del potenziale di corrosione ( $E_{corr}$ ) nel tempo

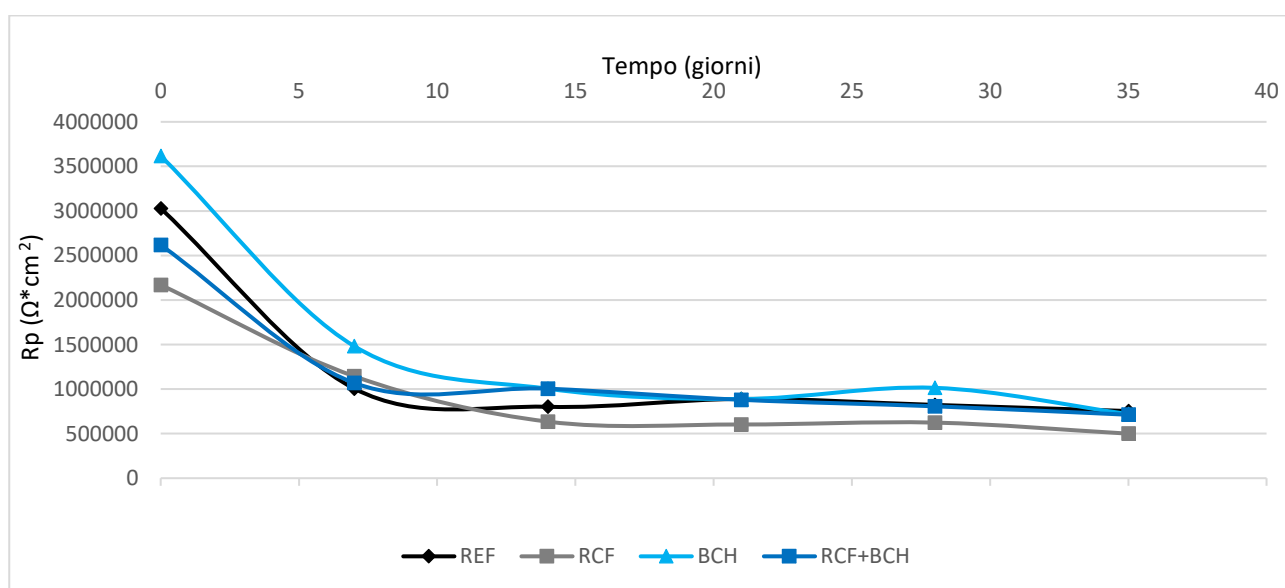


Fig.9.2.2: andamento nel tempo della resistenza alla polarizzazione ( $R_p$ ) delle barre inserite nelle malte



Dai risultati ottenuti dalle prove di corrosione si constata che le barre inserite nella malta di riferimento (REF) passano da un valore di potenziale di corrosione  $E_{corr}$  più basso (-0,102 V/SCE) all'inizio delle prove ad un valore più alto (-0,122 V/SCE) rispetto alle barre inserite nelle malte con aggiunte conduttive dopo il primo ciclo. Le armature di tutte le malte hanno un andamento decrescente durante la prima settimana, dopo la quale i rinforzi nella malta di riferimento mantengono valori di  $E_{corr}$  sempre più positivi di quelli in malte con aggiunte conduttive. Durante la seconda settimana i rinforzi di REF e BCH continuano a decrescere mentre quelle di RCF e RCF+BCH cominciano ad aumentare, da -0,202 V/SCE a -0,175 V/SCE, e da -0,209 V/SCE a -0,193 V/SCE rispettivamente, mantenendo valori di potenziale di corrosione sempre più positivi delle armature nella malta con BCH e in quella di riferimento che presenta un valore maggiore di  $E_{corr}$  pari a -0,135 V/SCE nel giorno 14. Dopodiché i rinforzi in REF e in BCH subiscono un lieve aumento del valore di potenziale di corrosione. Quest'ultimo invece aumenta significativamente nelle barre della malta con RCF+BCH da -0,193 V/SCE a -0,176 V/SCE, mentre nelle armature della malta con RCF questo valore decresce da -0,175V/SCE a -0,192V/SCE. Dopo 35 giorni dall'inizio delle prove le barre inserite in REF raggiungono il valore più alto di potenziale di corrosione(-0,114V/SCE) seguite da quelle in RCF+BCH che presentano un valore di  $E_{corr}$  pari -0,148V/SCE e quelle in BCH, mentre in RCF viene registrato il valore più basso (-0,164V/SCE) rispetto alle altre malte.

L'andamento della resistenza alla polarizzazione delle armature di tutte le malte è a sua volta decrescente nella prima settimana. Le barre in BCH presentano un valore di  $R_p$  sempre più alto rispetto alle altre malte fino a due settimane dall'inizio delle prove. Durante la terza settimana questo valore viene superato dalla malta con BCH+RCF, ma subito dopo i rinforzi in BCH tornano ad avere il valore di  $R_p$  più alto ( $1014581 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) fino a 28 giorni. Dopodiché la  $R_p$  decresce in tutte le quattro malte, registrando un valore massimo nelle armature inserite in REF ( $753806 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), mentre il valore minimo è stato misurato in RCF ( $500000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), in cui la  $R_p$  è 33,67% più bassa della malta di riferimento.

Confrontando i valori di  $R_p$  e di  $E_{corr}$  nelle malte con aggiunte conduttive con quella di riferimento, si può notare che le armature inserite nelle malte con aggiunte conduttive mostrano valori di  $E_{corr}$  e  $R_p$  leggermente più bassi della malta di riferimento quindi una probabilità di corrosione più alta, quando le misure sono condotte in asciutto. Le armature meno protette dalla corrosione sono risultate quelle nella malta RCF contenente fibre di carbonio riciclate.

## 10-Conclusioni

Questa sperimentazione è stata sviluppata all'interno del progetto europeo EnDurCrete, che ha come obiettivo la realizzazione di un nuovo calcestruzzo economico e sostenibile con capacità autodiagnosticante. Perciò sono stati testati diversi calcestruzzi e malte cementizie con aggiunte conduttive di fibre e/o filler carboniosi, per determinare la combinazione più adatta alla realizzazione di questo nuovo materiale.

L'obiettivo di questa sperimentazione è verificare se aumentando la conduttività di una malta cementizia con fibre e/o filler carboniosi, aumenta il rischio di corrosione delle armature.

Nella sperimentazione sono stati effettuati test di corrosione su quattro getti di malta, come filler conduttivo è stato utilizzato il biochar aggiunto in quantità pari allo 0,5% in volume, mentre le fibre utilizzate sono fibre di carbonio riciclate e introdotte in quantità pari allo 0,05% sul totale del getto.

Sono state realizzate 4 malte differenti:

- una malta di riferimento (REF), la quale non prevede nessuna aggiunta di materiale carbonioso e sarà utilizzato nella sperimentazione per il confronto con le altre malte;
- una malta con fibre di carbonio riciclate (RCF), la quale prevede l'aggiunta di sole fibre di carbonio come materiale elettricamente conduttivo;
- una malta con filler carbonioso (BCH), la quale prevede l'aggiunta di solo biochar come materiale elettricamente conduttivo;
- una malta sia con fibre che filler (BCH+RCF), la quale prevede la combinazione di biochar e fibre di carbonio riciclate come aggiunte di materiale elettricamente conduttivo.

I risultati delle prove meccaniche eseguite sulle quattro malte indicano un aumento della resistenza meccanica nel tempo. La resistenza a compressione nelle malte con aggiunte conduttive è leggermente inferiore alla malta di riferimento, mentre la resistenza a flessione presenta valori maggiori nelle malte con aggiunte conduttive (fig.10.1-fig.10.2).

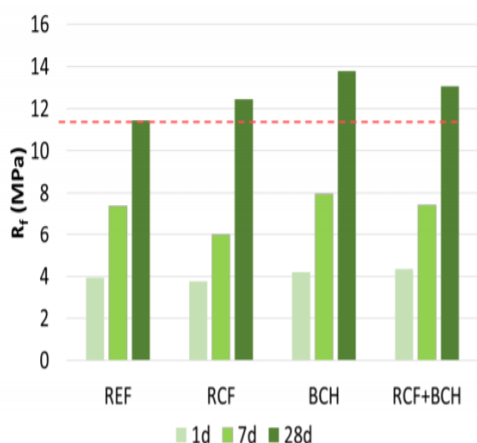


Fig.10.1: andamento della  $R_f$  nel tempo di stagionatura dei provini

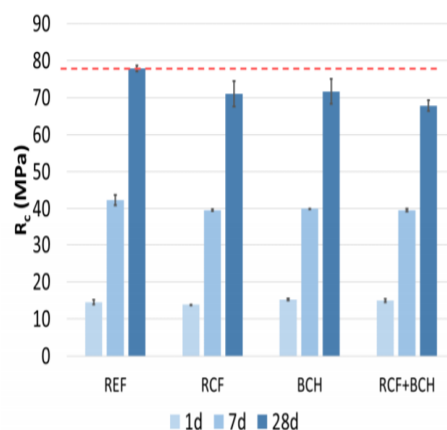


fig.10.2: andamento della  $R_c$  nel tempo di stagionatura dei provini

Le prove di corrosione sono state eseguite prima in ambienti non aggressivi (durante i primi 2 mesi di stagionatura), le aggiunte conduttive hanno mostrato un effetto positivo sulla protezione delle armature contro la corrosione, poiché i risultati ottenuti mostrano un aumento dei valori di  $E_{corr}$  e di  $R_p$ , il che significa una bassa probabilità di corrosione (fig.10.3-fig.10.4).

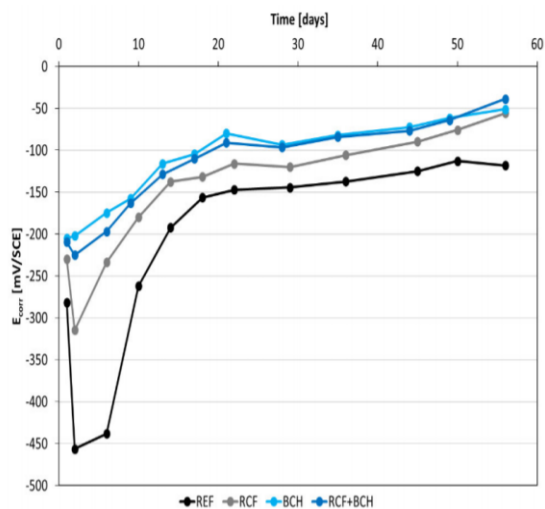


Fig.10.3: andamento del potenziale di corrosione.

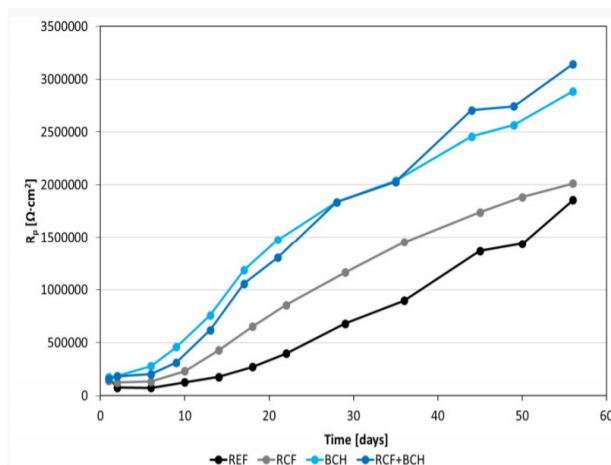
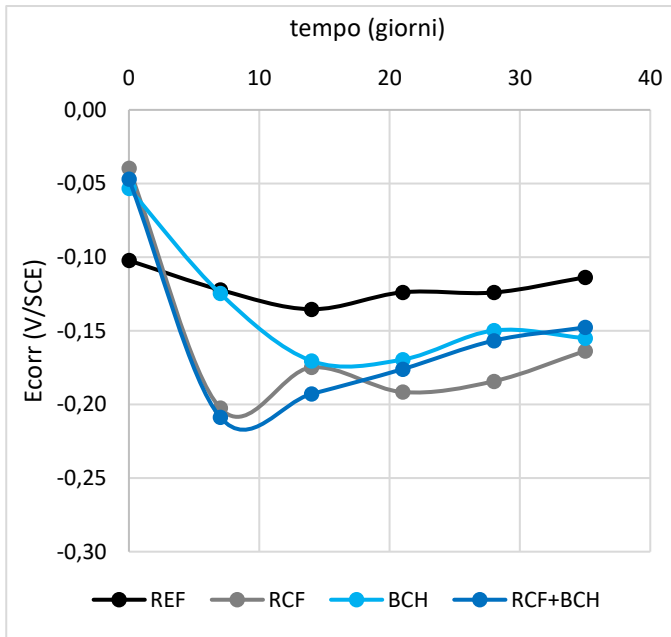
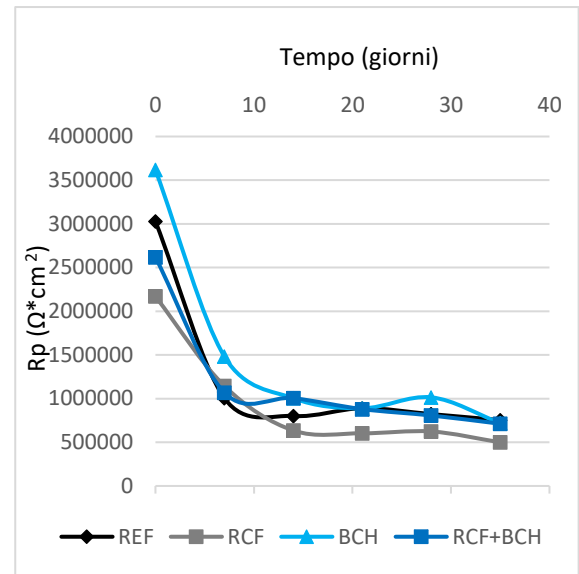


Fig.10.4: andamento della resistenza di polarizzazione.

In seguito, le malte sono state sottoposte a cicli di asciutto-bagnato in una soluzione al 3,5% di NaCl e le misure di corrosione sono state effettuate nel periodo in asciutto. I risultati ottenuti mostrano che le barre inserite nella malta di riferimento risultano più protette dalla corrosione promossa da cloruri di quelle nelle malte con aggiunte conduttive, poiché, dopo 35 giorni, quest'ultime presentano valori di  $E_{corr}$  e di  $R_p$  più bassi della malta di riferimento, specialmente se preparate con fibre di carbonio riciclate. Perciò si può affermare che le armature nelle malte con aggiunte conduttive hanno una probabilità di corrosione promossa da cloruri leggermente più alta rispetto alla malta di riferimento in condizione asciutta (fig.10.5-fig.10.6). I valori comunque sia si mantengono sempre inferiori al valore di  $E_{corr} > -275$  mV/SCE che indica una probabilità di corrosione inferiore al 10% secondo la normativa ASTM-C876 [1].



**Fig.10.5:** andamento del potenziale di corrosione.



**Fig.10.6:** andamento della resistenza alla polarizzazione.

## BIBLIOGRAFIA

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

# 11-APPENDICE

Per ogni campione, i valori riportati nelle seguenti tabelle (tab.11.1-tab.11.2) rappresentano la media delle misurazioni effettuate ad ognuna delle quattro barre.

**Tab.11.1:** valori del potenziale di corrosione corrispondenti ad un determinato tempo

potenziale di corrosione (V)						
provino	0	7	14	21	28	35
REF	-0.102	-0.122	-0.135	-0.124	-0.124	-0.114
RCF	-0.040	-0.202	-0.175	-0.192	-0.184	-0.164
BCH	-0.053	-0.125	-0.170	-0.170	-0.150	-0.155
RCF+BCH	-0.047	-0.209	-0.193	-0.176	-0.157	-0.148

**Tab.11.2:** valori della resistenza alla polarizzazione di ogni campione corrispondenti ad un determinato tempo

resistenza alla polarizzazione ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )						
Provino \ Tempo (gg)	0	7	14	21	28	35
REF	3028655	1005947	801495	889960	822428	753806
RCF	2169856	1144401	634921	603087	623802	500000
BCH	3617710	1482148	1004311	888774	1014581	720000
RCF+BCH	2618126	1069119	1005289	879540	806954	712151