



**UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

**CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA CIVILE E AMBIENTALE**

*Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica*

**EFFETTO DI CICLI DI BAGNASCIUGA IN SOLUZIONI SIMULANTI L'ACQUA  
MARINA SULL'IMPEDENZA ELETTRICA E SUL COMPORTAMENTO A  
CORROSIONE DELLE ARMATURE IN MALTE SELF-SENSING.**

**EFFECT OF WET-DRY CYCLES IN SOLUTIONS SIMULATING SEA WATER ON  
THE ELECTRICAL IMPEDANCE AND ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF  
REINFORCEMENTS EMBEDDED IN SELF-SENSING MORTARS.**

**Relatore:**

Prof.ssa Francesca Tittarelli

**Tesi di laurea di:**

Stefano Nespeca

**Correlatori:**

Ing. Alessandra Mobili

Prof. Tiziano Bellezze

Anno Accademico A.A. 2019/2020

*Alla mia famiglia*

# INDICE

<b>CAPITOLO 1</b> .....	<b>6</b>
<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>6</b>
1.1 PREMESSA .....	6
1.2 STATO DELL'ARTE [1] .....	8
1.3 PROGETTO ENDURCRETE .....	10
1.4 OBIETTIVO .....	12
BIBLIOGRAFIA .....	14
<b>CAPITOLO 2</b> .....	<b>15</b>
<b>MATERIALI</b> .....	<b>15</b>
2.1 CEMENTO [1] .....	15
2.2 AGGREGATI .....	18
2.2.1 SABBIA .....	20
2.3 ACQUA .....	22
2.4 ADDITIVI .....	23
2.4.1 ADDITIVI SUPERFLUIDIFICANTI [1] .....	24

2.5 FIBRE [1] .....	25
2.5.1 Fibre di carbonio .....	26
2.6 BIOCHAR .....	29
Bibliografia .....	30
<b>3 CAPITOLO .....</b>	<b>31</b>
<b>PROVINI OGGETTO DI STUDIO .....</b>	<b>31</b>
3.1 INTRODUZIONE .....	32
3.2 MIX DESIGN .....	33
3.3 PREPARAZIONE DEI CASSERI .....	34
3.3.1 Provini cilindrici .....	34
3.3.2 Provini prismatici 40x40x160 mm .....	38
3.4 TECNICA DI IMPASTO (Norma UNI) ED ESECUZIONE DEL GETTO .....	39
<b>4 CAPITOLO .....</b>	<b>43</b>
<b>CARATTERIZZAZIONE MECCANICA .....</b>	<b>43</b>
4.1 INTRODUZIONE .....	43
4.2 RESISTENZA MECCANICA A FLESSIONE .....	43

4.2.1	Risultati prova di flessione .....	46
4.3	RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE .....	48
4.3.1	Risultati prova di compressione.....	49
<b>5</b>	<b>CAPITOLO .....</b>	<b>51</b>
	<b>CORROSIONE ARMATURE METALLICHE E PROPRIETA’ ELETTRICHE .....</b>	<b>51</b>
5.1	INTRODUZIONE .....	51
5.1.1	Corrosione promossa dalla carbonatazione .....	52
5.1.2	Corrosione promossa dal cloruro .....	54
5.2	PROCESSO ELETTROCHIMICO .....	54
5.3	METODI DI ANALISI DELLA CORROSIONE .....	57
5.3.1	Misura del potenziale di corrosione.....	57
5.3.2	Misure elettrochimiche indirette .....	59
5.3.3	Metodo della polarizzazione lineare .....	60
5.4	PROPRIETÁ ELETTRICHE CALCESTRUZZI.....	62
5.4.1	Metodo di rilevazione .....	64
	Bibliografia .....	67

<b>6 CAPITOLO .....</b>	<b>68</b>
<b>PROVE DI IMPEDENZA ELETTRICA: RISULTATI SPERIMENTALI..</b>	<b>68</b>
6.1 EFFETTO DELLA STAGIONATURA .....	68
6.2 EFFETTO DEI CICLI DI BAGNO-ASCIUGA.....	69
<b>7 CAPITOLO .....</b>	<b>74</b>
<b>PROVE DI CORROSIONE.....</b>	<b>74</b>
7.1 FASE PRELIMINARE: Resinatura dei provini .....	74
7.2 METODO DI MISURAZIONE DELLA CORROSIONE.....	75
7.3 RISULTATI PROVE IN CONDIZIONI AMBIENTALI .....	79
7.4 RISULTATI PROVE DURANTE CICLI ASCIUTTO-BAGNATO .....	82
Bibliografia .....	85
<b>8 CAPITOLO .....</b>	<b>86</b>
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>86</b>
<b>APPENDICE .....</b>	<b>93</b>
<b>IMPEDENZA ELETTRICA.....</b>	<b>93</b>
<b>POTENZIALE DI CORROSIONE E RESISTENZA ALLA</b>	
<b>POLARIZZAZIONE .....</b>	<b>106</b>

**RINGRAZIAMENTI.....107**

# CAPITOLO 1

## INTRODUZIONE

### 1.1 PREMESSA

Nel campo dell'ingegneria civile/edile, la scelta e la conoscenza del materiale hanno una rilevanza enorme sulla qualità della costruzione finale. La variabile principale su cui il progettista può intervenire per variare la vita utile di una struttura è proprio il materiale, in quanto è sottoposto ad invecchiamento e quindi ad una perdita nel tempo delle proprietà iniziali. Nello specifico, uno dei materiali cui riporre attenzione visto il suo grande utilizzo è il calcestruzzo armato, materiale dai molteplici pregi, ma che ha nella durabilità le problematiche più pressanti. È un materiale che in relazione all'esposizione ambientale e al mix design (che influenza la porosità e quindi i meccanismi di trasporto all'interno del calcestruzzo) può incorrere in numerose cause di degrado, che mitigano la resistenza meccanica e quindi l'integrità strutturale. Queste cause di degrado, per quanto il calcestruzzo sia stato progettato bene e per quanto la posa in opera sia ottimale, inevitabilmente "invecchieranno" il materiale. La stessa normativa conscia di quanto prima detto obbliga una progettazione che garantisca una vita utile minima in base alla tipologia di opera (*Tab 1*). Nonostante venga posto solo un limite inferiore alla vita utile, sarebbe impensabile costruire strutture infinite per due motivi: le tecniche e le quantità di materiali necessari, renderebbero la struttura troppo dispendiosa economicamente per la maggior parte della committenza; l'impiego di materiale

(soprattutto di cemento), genera un impatto ambientale considerevole, rendendo inopportuna una filosofia costruttiva priva di considerazioni in tal senso.

**Tab. 1** tabella 2.4.1/NTC2018- valori minimi della vita nominale di progetto per diverse costruzioni

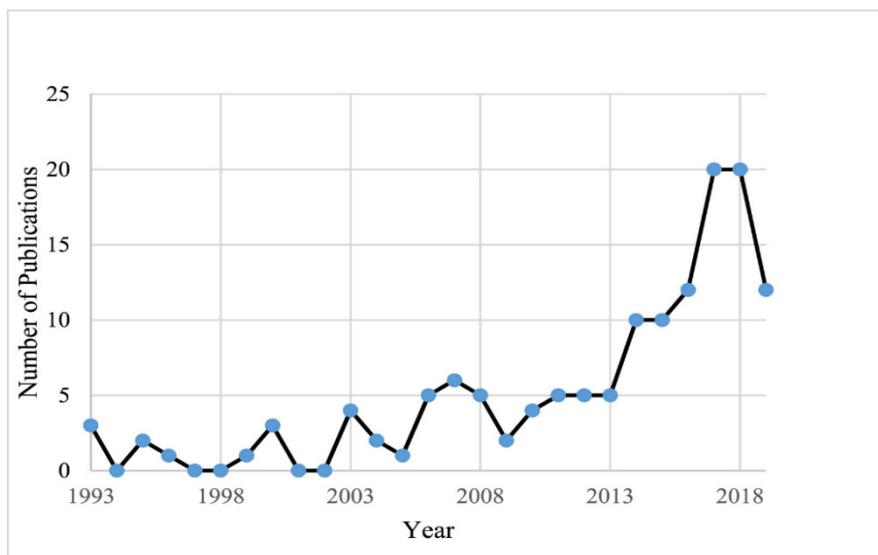
	Tipi di costruzione	Valori minimi di $V_N$ (anni)
1	Costruzioni temporanee e provvisorie	10
2	Costruzioni con livelli di prestazioni ordinari	50
3	Costruzioni con livelli di prestazioni elevati	100

Nel contesto precedentemente esposto, nel quale sia normale pensare a strutture che prima o poi non garantiranno più i livelli di sicurezza necessari, diventa di primaria importanza avere a disposizione tecniche di monitoraggio che permettano di quantificare mediante indicatori di stato le proprietà del materiale in opera; Proprietà poi utilizzate nell'ambito di gestione e manutenzione delle strutture in esame. Le tecniche di monitoraggio più comuni prevedono l'utilizzo di trasduttori elettromeccanici il cui limite è rappresentato dalla necessità di applicare tali sensori in corrispondenza della frattura, fornendo così informazioni solamente puntuali dell'intera opera, con conseguenti limiti nella successiva interpretazione. Sebbene questi sensori siano facili da configurare, a basso costo e con una buona ripetibilità, i componenti elettronici possono essere influenzati dal campo elettromagnetico esterno e possono rilevare appunto solo il cambiamento locale di una struttura. Le loro implementazioni in grandi strutture ingegneristiche comportano costi notevoli. Inoltre, la compatibilità e la durata dei sensori collegati sono incerte rispetto al cambiamento climatico. I sensori incorporati possono anche portare

potenziali problemi di sicurezza a causa delle eterogeneità. Tutto ciò si traduce in un aumento dei costi di manutenzione a lungo termine. Per superare questi svantaggi, è emersa come una delle possibili soluzioni l'utilizzo di malte chiamate "self-sensing", malte che grazie all'aggiunta di componenti particolari all'interno della miscela sono in grado di modificare una determinata caratteristica chimico/fisica a seconda del variare del parametro esterno (carichi, azioni ambientali). Essendo le aggiunte di questi componenti omogeneamente distribuite su tutto l'elemento si avranno informazioni globali della struttura, eliminando il carattere puntuale delle più comuni tecniche di monitoraggio. Questi materiali sebbene abbiano un costo iniziale maggiore delle classiche malte, permettono di risparmiare in ottica futura sui costi di manutenzione e monitoraggio.

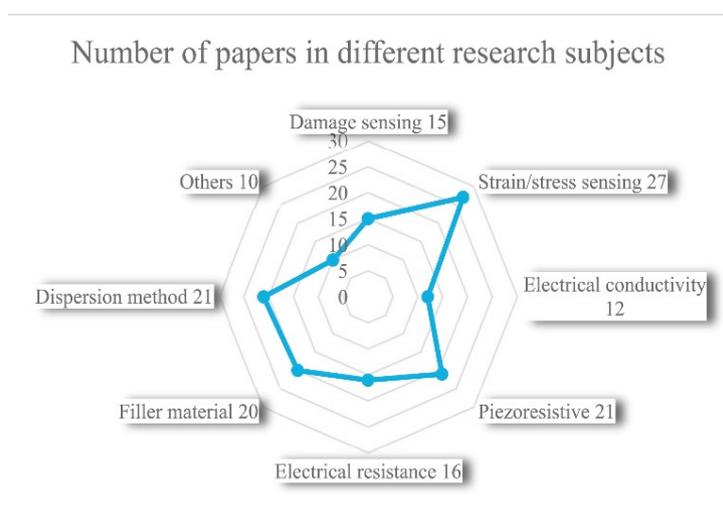
## **1.2 STATO DELL'ARTE [1]**

Il calcestruzzo "self-sensing" è stato introdotto per la prima volta da ricercatori [2] americani nei primi anni '90', nell'ottica di iniziare a concepire "strutture intelligenti in calcestruzzo". Dopo ulteriori studi e dimostrazioni sperimentali, i materiali "self-sensing" hanno guadagnato grande attenzione da parte di ricercatori di tutto il mondo e i risultati della ricerca aumentano di anno in anno (**Fig. 1**). In generale si è visto che aggiungendo alcuni materiali funzionali, (fibra di carbonio, nanotubi di carbonio, polvere di nichel e così via) alla matrice di calcestruzzo, il materiale che ne verrà fuori sarà in grado di variare una propria caratteristica al variare delle possibili situazioni cui sarà esposto, come variazioni di carichi, formazioni di crepe, differenze di temperatura, ecc.



**Fig.1** andamento numero di pubblicazioni scientifiche dai primi anni '90'

Una panoramica delle pubblicazioni presenti in letteratura (**Fig. 2**), mostra come i campi principalmente indagati sono l'utilizzo di materiali per il monitoraggio di sforzi/tensioni, aggiunte in grado di migliorare la conducibilità elettrica, monitoraggio delle fessurazioni/danni, aggiunta di filler alla miscela ecc.



**Fig. 2** Numero di articoli in diversi argomenti di ricerca di compositi cementizi auto-sensibili.

### 1.3 PROGETTO ENDURCRETE

EnDurCrete è un progetto europeo di cui fanno parte 16 partner (Fig. 3) tra aziende e università, nato con l'obiettivo di sviluppare un nuovo calcestruzzo armato economico, sostenibile e con elevata durabilità. Il concetto si basa sull'integrazione di un nuovo cemento a basso contenuto di clinker, inclusi sottoprodotti industriali di alto valore, nuove nanotecnologie, micro tecnologie e sistemi ibridi che garantiscono una maggiore durata delle strutture in calcestruzzo sostenibili con elevate proprietà meccaniche, capacità di auto-guarigione e di automonitoraggio.



*Fig. 3 Partner progetto EnDurCrete*

Analizzando i dati relativi alle emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera, la produzione dell'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 in un anno (il dato si riferisce al 2015), pari all'8% delle emissioni totali. Nello specifico la maggior parte delle emissioni sono dovute alla reazione chimica (calcinazione) necessaria alla fabbricazione del clinker, uno dei principali componenti del calcestruzzo [2]. E' da questa problematica che deriva appunto l'obiettivo del progetto EnDurCrete di concepire un nuovo prodotto a basso contenuto di clinker, in un momento storico in cui la sostenibilità ambientale di un prodotto non può più rimanere in secondo piano.

In sintesi EnDurCrete si basa sulle seguenti nuove tecnologie e strumenti:

- Nuovi cementi CEM II/C e CEM VI;
- Nuovi fillers intelligenti a basso costo;
- Strumenti e procedure avanzati continui e non distruttivi di collaudo;
- 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.

Lo scopo del progetto prevede:

- Rafforzare la competitività dell'industria europea, anche nel campo delle tecnologie "verdi";

- Saldo 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%. [3]

## 1.4 OBIETTIVO

L'obiettivo della sperimentazione che ha preceduto questa tesi, è quello di testare il comportamento di malte self-sensing a basse emissioni di CO<sub>2</sub> (descritte nei capitoli 3 e 4) sotto due aspetti.

-Valutare se e di quanto l'aggiunta di fibre e/o fillers influenza la resistività elettrica delle malte soggette a queste aggiunte, rispetto alla malta di riferimento. Questo perché, essendo il calcestruzzo un materiale di base poco conduttivo (e quindi difficile da monitorare), un aumento della conducibilità dovuto a queste aggiunte, renderebbe appunto possibili soluzioni “self-sensing” in grado di monitorare sforzi, deformazioni e stati fessurativi del calcestruzzo in tempo reale senza la necessità di appositi sensori aggiuntivi (o integrandoli in maniera efficiente).

- Se da un lato queste aggiunte offrono benefici al monitoraggio e quindi alla durabilità, è noto in letteratura che più è alta la conducibilità (bassa resistività), più aumenta il rischio di corrosione delle barre di armatura affogate nella miscela (**Tab. 2**). Di conseguenza è stato valutato anche il rischio di corrosione delle barre di armatura inserite all'interno dei provini.

**Tab. 2** Correlazione tra resistività elettrica del calcestruzzo a 20 °C e rischio di corrosione delle armature immerse [4] [5].

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

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Tian, Z., Li, Y., Zheng, J., & Wang, S. (2019). A state-of-the-art on self-sensing concrete: Materials, fabrication and properties. *Composites Part B: Engineering*, 177, 107437.
  
- [2] Cemento, perché fa così male al clima e come “ripulirlo”  
<https://www.qualenergia.it/>
  
- [3] <http://www.endurcrete.eu/>
  
- [4] Alonso, C., Andrade, C., & González, J. A. (1988). Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types. *Cement and concrete research*, 18(5), 687-698.
  
- [5] Cox, R. N., Cigna, R., Vennesland, O., & Valente, T. COST 509-Corrosion and protection of metals in contact with concrete-Final Report: European Commission, Directorate General Science. *Research and Development, Brussels, EUR, 17608*.

# CAPITOLO 2

## MATERIALI

### 2.1 CEMENTO [1]

Il cemento è uno dei 4 ingredienti presenti all'interno del calcestruzzo, con il compito di reagire con l'acqua e formare una pasta inizialmente plastica, che nel giro di qualche ora non è più modellabile (**presa**) e successivamente diventa dura come una pietra artificiale (**indurimento**). Il cemento fondamentale, sul quale si basano quasi tutti i leganti idraulici moderni, è costituito dal cemento Portland. Questo cemento è prodotto cuocendo un'opportuna miscela di terre naturali e/o artificiali (calcare, argilla, cenere di pirite ecc.) e macinando successivamente (**Fig.3**) il prodotto della cottura (**clinker** di cemento Portland). Poiché il clinker da solo presenterebbe dei limiti pratici di impiego nella miscelazione con acqua (presa rapida) esso viene co-macinato con un determinato quantitativo di minerali solfatici (gesso o anidride) nella misura del 4-8% sul cemento. Questi due minerali vengono detti regolatori della presa. La miscela di clinker e gesso (o anidride) viene denominata **cemento Portland**. Nel clinker di cemento Portland sono presenti circa l'80% di silicati alla cui idratazione si deve lo sviluppo delle prestazioni meccaniche e il 20% di alluminati che sono responsabili della presa. Oltre all'ingrediente principale (clinker) i vari tipi di cemento si distinguono per la presenza in percentuali variabili, di altri costituenti tutti di natura minerale, che

includono: loppa d'altoforno, cenere volante, fumo di silice, pozzolana, scisto calcinato e calcare.

Nella (**Tab. 2**) sono indicate le proporzioni dei costituenti minerali, accanto all'ingrediente principale (clinker) per i vari tipi e sottotipi di cemento (norma UNI EN 197-1).

**Tab. 2** Cementi secondo la normativa UNI-EN 197-1; classificazione al variare dei costituenti di natura minerale

Tipi principali	Denominazione dei 27 prodotti (tipi di cemento comune)		UNI EN 197/1:2001 - Composizione (Percentuale in massa) <sup>a</sup>										Costituenti secondari	
			Clinker	Loppa di altoforno	Fumi di silice	Pozzolana		Cenere volante		Scisto calcinato	Calcare			
						Naturale P	Naturale calcinato Q	Silicea V	Calcica W		T	L		LL
K	S	D <sup>b)</sup>												
<b>CEM I</b>	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
<b>CEM II</b>	Cemento Portland alla loppa	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland ai fumi di silice	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
	Cemento Portland alla pozzolana	CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alle ceneri volanti	CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
		CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	Cemento Portland allo scisto calcinato	CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
Cemento Portland al calcare	CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5	
	CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
	CEM II/A-M	80-94	6-20	6-20	6-20	6-20	6-20	6-20	6-20	6-20	-	-	0-5	
Cemento Portland composito <sup>c)</sup>	CEM II/B-M	65-79	21-35	21-35	21-35	21-35	21-35	21-35	21-35	21-35	-	-	0-5	
<b>CEM III</b>	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
<b>CEM IV</b>	Cemento pozzolanico <sup>c)</sup>	CEM IV/A	65-89	-	11-35	11-35	11-35	11-35	11-35	-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	36-55	36-55	36-55	36-55	36-55	-	-	-	0-5	
<b>CEM V</b>	Cemento composito <sup>c)</sup>	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30	18-30	18-30	18-30	-	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	-	31-50	31-50	31-50	31-50	-	-	-	-	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 CEM V/A e CEM V/B i costituenti principali diversi dal clinker devono essere dichiarati nella denominazione del cemento.

Di seguito una descrizione delle tipologie presenti in tabella.

- I. Cemento Portland** almeno 95% di clinker
- II. Cemento Portland di miscela** (17 sottotipi) dove il clinker è ancora predominante (almeno 65%) e dove gli altri costituenti possono oscillare entro due intervalli (6-20% 21-35%), nel primo caso nella sigla corrispondente apparirà la lettera A, mentre se l'intervallo composizionale è maggiore apparirà la lettera B.
- III. Cemento d'altoforno** 3 sottotipi, per il quale sono previsti 3 livelli composizionali nel contenuto di loppa che vengono individuati nella sigla del cemento con: A (loppa 36-65%), B (loppa 66-80%), C (loppa 81-95%). Quest'ultimo rappresenta il cemento con il minor contenuto di clinker e che, proprio per questo, si caratterizza per il bassissimo calore di idratazione (apprezzato nei getti di massa), oltre che per un'ottima resistenza all'attacco dei solfati, dei sali disgelanti e dell'acqua di mare. Ovviamente questo tipo per la carenza di clinker (necessario all'ottenimento di un'elevata resistenza meccanica alle brevi stagionature) non potrà essere disponibile se non nella classe di resistenza più bassa (32,5N).
- IV. Cemento pozzolanico** (2 sottotipi), dove il contenuto di clinker è compreso negli intervalli 65-89% (A) oppure 45-64% (B) e come costituente minerale è presente una miscela di micro-silice, cenere silicica e pozzolana naturale o industriale. Anche qui il minor contenuto di clinker non permette di avere le classi di resistenza più elevate.

- V. **Cemento composito** (2 sottotipi) con un contenuto di clinker ridotto (40-64% oppure 20-39%) e con una miscela di loppa, pozzolana e cenere silicica come costituenti minerali.

Nel seguente lavoro di tesi è stato utilizzato un nuovo cemento sviluppato nell'ambito del progetto EnDurCrete, con composizione percentuale e caratteristiche riservate, che non rientrano nella normativa UNI-EN 197-1 sviluppato da Heidelberg Cement AG con seguente denominazione: CEM II/C (S-LL) (EDC-D) cemento Portland di miscela a cui si sostituisce una percentuale di clinker, che sviluppa un forte calore di idratazione e presenta una bassa resistenza agli attacchi chimici con la loppa di altoforno (S) e calcare (LL). La loppa di altoforno ha la caratteristica di indurire anche in assenza di calce e sviluppa minore calore di idratazione rispetto al clinker, mentre il calcare produce cementi di granulometria fine, riducendo anch'esso il calore di idratazione.

## **2.2 AGGREGATI**

L'altra componente del calcestruzzo, è l'aggregato o più comunemente chiamato inerte. Gli aggregati sono componenti lapidei con la funzione di ridurre il volume del componente collante il cui costo è maggiore per l'impiego del legante derivante sempre da un processo di cottura a temperature relativamente elevate: quanto più grande è il volume occupato dall'inerte tanto minore è il costo del calcestruzzo. Ma il beneficio derivante dall'impiego dell'inerte, disperso in forma di granuli piccoli e grossi inglobati nella matrice cementizia è anche giustificato da una minore deformazione del calcestruzzo a seguito di una sollecitazione meccanica (maggior

modulo elastico) e di una minore contrazione provocata da una essiccazione ambientale (ritiro igrometrico). Per le ragioni economiche e per la maggior stabilità del calcestruzzo il volume occupato dall'inerte è prevalente rispetto al volume occupato dall'elemento collante (acqua + legante). Ogni tipo di materiale lapideo prima di essere utilizzato, deve rispondere a dei criteri di idoneità per evitare che il calcestruzzo si degradi anche se esposto in ambienti non aggressivi. La lista delle sostanze nocive include il cloruro, il solfato ed il solfuro, la silice alcali-reattiva, le miche, i limi argillosi e le sostanze organiche. Inoltre, deve essere assente il comportamento gelivo degli inerti, cioè la caratteristica di frantumarsi quando, dopo essere stati saturati con acqua, sono esposti a temperature che favoriscono la formazione del ghiaccio. Gli inerti debbono anche soddisfare alcuni requisiti meccanici in termini di resistenza all'abrasione. Le norme italiane per l'applicazione della norma europea EN 12620 sono la UNI 8520-1 che descrive le istruzioni per eseguire le prove sugli aggregati e la UNI 8520-2 che precisa i requisiti di accettazione. Gli inerti vengono suddivisi, in base alla loro grandezza, in:

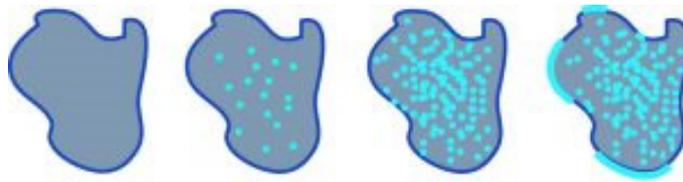
- inerti finissimi (filler), con diametro inferiore a 0,063 mm;
- inerti fini (sabbia), con diametro compreso tra 0,063 - 4 mm;
- inerti grossi (ghiaia), con diametro maggiore di 4 mm.

Una volta scelti i tipi di aggregati bisogna quindi specificare l'assortimento granulometrico. In linea di massima con qualche rara eccezione, l'inerte deve essere bene assortito in modo tale che i granuli più fini si possano collocare nei vuoti

interstiziali presenti tra quelli dei granuli più grossi. La formulazione matematica a nostra disposizione è quella di Bolomey [1.0], ottenuta modificando la precedente formulazione di Fuller-Thompson [1.1] che, nonostante garantisce il buon assortimento prima descritto, non fornisce una granulometria facilmente lavorabile con conseguenti problematiche in cantiere per le classi di consistenza più alte.

$$P = A + (100 - A)(d/D)^{1/2} \quad [1.0] \qquad P = 100(d/D)^{1/2} \quad [1.1]$$

Dove P è la percentuale di materiale passante al setaccio con apertura d, D è il diametro massimo e A il parametro che tiene conto della lavorabilità richiesta. Un'ultima problematica di cui tener conto riguarda l'umidità dell'aggregato (**Fig.4**), in quanto può modificare notevolmente la quantità di acqua di impasto (a) realmente immessa nel calcestruzzo e quindi, attraverso questa variazione può provocare modifiche nella lavorabilità che dipende proprio dal valore di a e può condizionare la  $R_{ck}$  attraverso la variazione del rapporto a/c.



**Fig. 4** Granulo di inerte con umidità interna (zona punteggiata) o sulla superficie (indicata in azzurro)

### 2.2.1 SABBIA

Nella presente tesi, l'inerte utilizzato per la sperimentazione è la sabbia calcarea Esincalce 0/8 (**Fig. 5**).



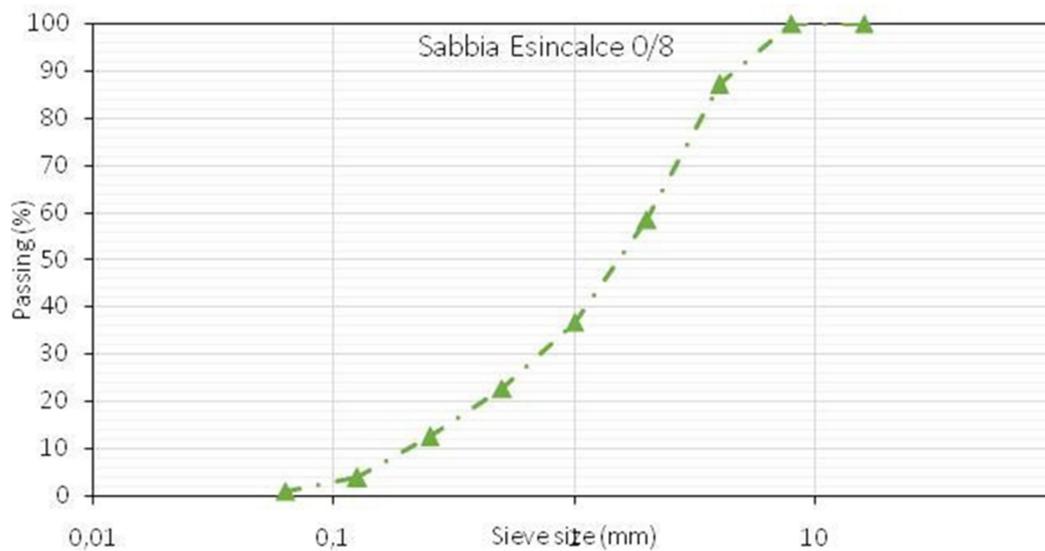
**Fig. 5** sabbia esincalce 0-8 mm

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

Di seguito sono riportati i dati rilevati dall'analisi granulometrica (**Tab. 3**) e relativo grafico (**Fig. 6**), Densità= 2.65 g/cm<sup>3</sup>

**Tab. 3**

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



**Fig. 6** *Curva granulometrica sabbia*

## 2.3 ACQUA

Un' altro protagonista nel processo produttivo del calcestruzzo è l'acqua. Senza l'acqua non si può produrre il calcestruzzo perché il cemento non si idrata e quindi non indurisce. Ma se si esagera con l'acqua si confeziona un mediocre calcestruzzo in termini di resistenza meccanica e durabilità. Le tentazioni per abbondare in acqua sono fondamentalmente due: a differenza degli altri due ingredienti, il costo dell'acqua è pressoché nullo, cosicché abbondare in acqua non comporta nessun aumento nel costo del prodotto finito; più acqua nel calcestruzzo significa ottenere un conglomerato più fluido, cioè più facile da lavorare e più apprezzato sul cantiere dagli addetti alla messa in opera.

Per avere un giusto dosaggio nel mix design dell'acqua ci sono due principi fondamentali che vengono seguiti e tradotti in procedimenti operativi: La regola di Lyse e la legge di Abrams. Un ultimo cenno riguarda la possibilità che sia nel trasporto che in cantiere venga aggiunta acqua all'impasto, variando il rapporto a/c e quindi la resistenza meccanica, che sarà minore di quella di progetto con tutto quello che ne consegue. Questo per sottolineare la necessità di avere una direzione del cantiere presente e vigile nei momenti dei getti per evitare tale problematica [2].

## **2.4 ADDITIVI**

Gli additivi sono prodotti chimici aggiunti, solitamente in piccole quantità, agli altri ingredienti del calcestruzzo al fine di migliorarne una o più prestazioni. A seconda della funzione coinvolta nel miglioramento gli additivi possono essere classificati in vari tipi, i più importanti dei quali sono:

- acceleranti
- ritardanti
- inibitori di corrosione
- battericidi
- idrofobizzanti

- antiritiro
- superfluidificanti (e fluidificanti)

#### 2.4.1 ADDITIVI SUPERFLUIDIFICANTI [1]

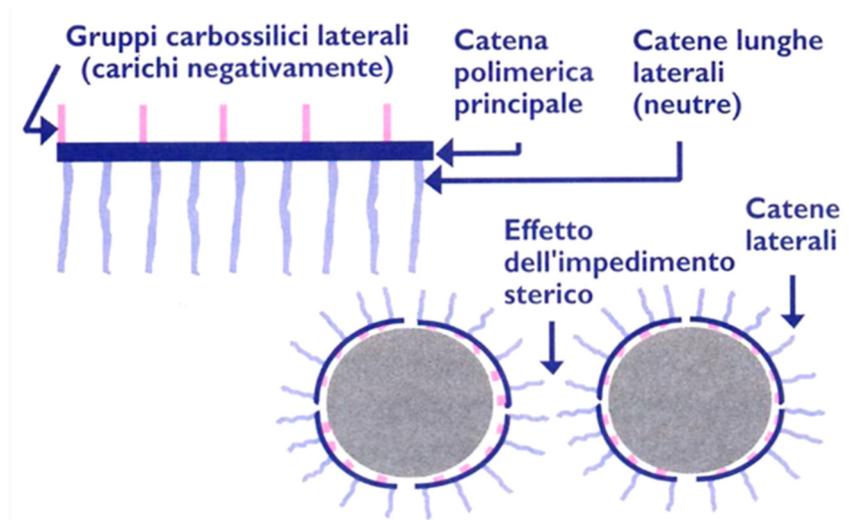
Sono una classe di additivi in grado che ha rivoluzionato il mondo delle costruzioni in c.a. e c.a.p. È possibile, infatti, a seconda della modalità di impiego:

- Migliorare la lavorabilità e l'affidabilità delle strutture in opera (a pari a/c)
- Aumentare la  $R_{ck}$  e durabilità riducendo l'acqua (a) e quindi a/c (a pari lavorabilità).
- Ridurre il ritiro igrometrico, il gradiente termico e la deformazione viscosa riducendo sia l'acqua (a) che il cemento (c), a pari a/c e pari lavorabilità.

Tutti i superfluidificanti sono basati su polimeri idrosolubili. I primi ad essere immessi sul mercato erano basati su poli-naftalen-solfonati, PNS, o su polimelammin-solfonati, PMS. Più recentemente verso l'inizio del 1990 sono stati introdotti i poli-carbossilati (PC) che formano una famiglia molto vasta di nuovi polimeri tutti caratterizzati dall'assenza dei gruppi solfonici presenti nei PNS e PMS. Da un punto di vista prestazionale i superfluidificanti a base di PC sono capaci di fluidificare il calcestruzzo molto di più che non quelli a base di gruppi solfonici. In linea di massima la quantità di additivo impiegata, rispetto alla massa del cemento si aggira sull'1%.

Nella seguente sperimentazione è stato utilizzato un superfluidificante a base acrilica Dynamon SP1 Mapei, caratterizzato dalla presenza di ramificazione laterali

che contribuiscono a fluidificare maggiormente il sistema con un effetto di impedimento sterico (Fig. 7).



*Fig. 7 Deflocculazione per impedimento sterico*

## 2.5 FIBRE NEI CONGLOMERATI CEMENTIZI [1]

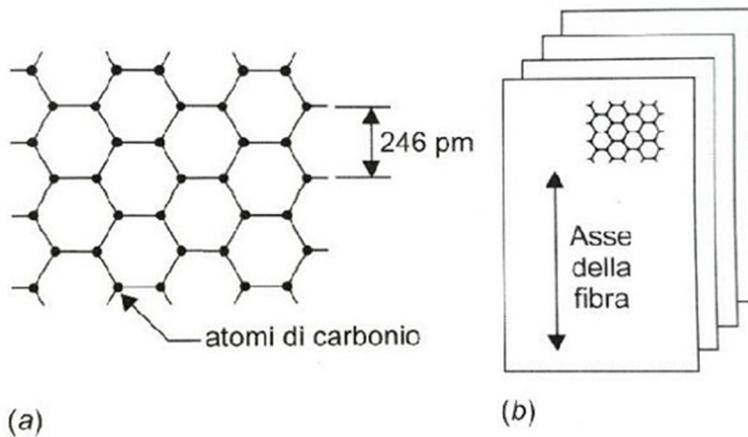
Il calcestruzzo fibro-rinforzato (FRC) rappresenta una delle innovazioni più ragguardevoli nello sviluppo dei materiali cementizi. Mediante l'impiego di fibre è, infatti, possibile modificare sensibilmente alcune proprietà del calcestruzzo dando vita a materiali nuovi con caratteristiche prestazionali più complete. Esistono diversi tipi di fibre impiegate nel rinforzo dei sistemi cementizi, quelle maggiormente utilizzate sono di tipo metallico, polimerico, in vetro, in carbonio o in materiale naturale (cellulosa, legno ecc.). L'influenza delle fibre sulle proprietà meccaniche di un conglomerato cementizio dipende dalle proprietà del materiale di cui sono costituite, in particolare dalla tenacità, dal modulo elastico a trazione e da alcuni parametri geometrici quali:

- La forma
- La lunghezza
- Il diametro equivalente (diametro del cerchio di area equivalente alla sezione media della fibra)
- Rapporto d'aspetto (rapporto tra la lunghezza della fibra e il suo diametro equivalente)

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

### **2.5.1 Fibre di carbonio**

Le fibre di carbonio (FC) a struttura reticolare di grafite sono state introdotte verso la fine degli anni '60 per soddisfare le esigenze dell'industria aerospaziale, che richiedeva fibre aventi una resistenza e un modulo di elasticità molto elevati. Sono composte al 99,9% da carbonio grafiteo chimicamente puro, avente una struttura cristallina esagonale, in cui i cristalli sono disposti in piani allineati parallelamente all'asse della fibra (**Fig. 8**).



**Fig. 8** Struttura grafite delle fibre di carbonio: (a) reticolo esagonale degli atomi di carbonio nei diversi strati; (b) unità strutturale della fibra (insieme di piani paralleli all'asse della fibra).

Le fibre di carbonio FC che si trovano in commercio vengono ottenute attraverso il processo di pirolisi di fibre polimeriche, che rappresenta il materiale di partenza e viene chiamato precursore. I tipi di precursore sono: rayon (di qualità inferiore e attualmente poco utilizzato), poliacrilonitrile (PAN), catrame/pece (PITCH).

Il processo varia secondo la tipologia commerciale di fibra di carbonio ma in generale è caratterizzato dai seguenti procedimenti:

- filatura del polimero precursore
- 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.

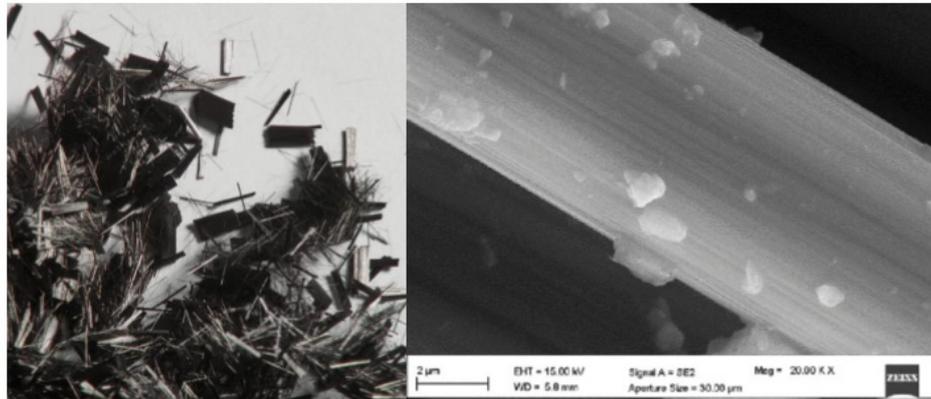
Le caratteristiche meccaniche delle fibre, quali resistenza e modulo elastico dipendono principalmente dal precursore utilizzato, dal riscaldamento finale, e dall'orientamento dei piani cristallini.

Le fibre di carbonio sono disponibili 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. 9**).

Le caratteristiche delle RCF sono riportate nella (**Tab. 6**)



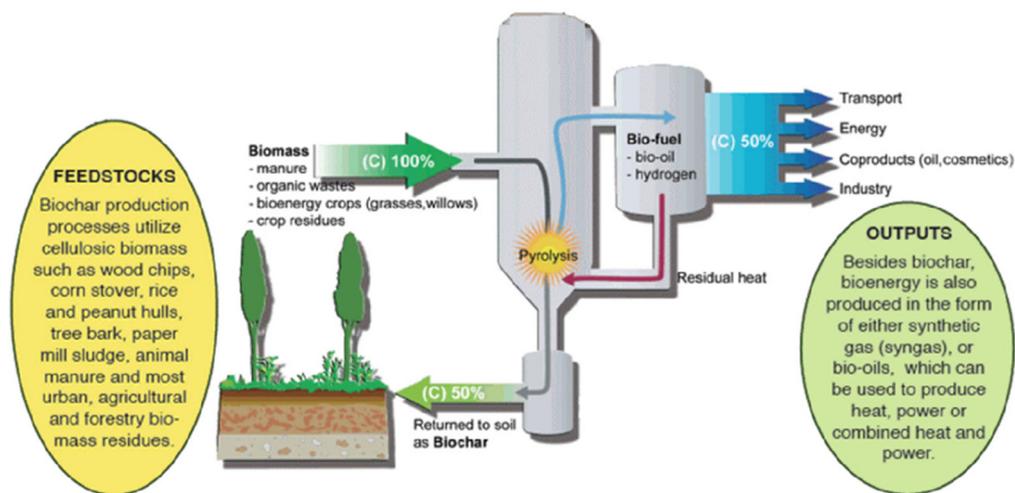
**Fig. 9** Fibre di carbonio riciclate (sinistra) e analisi SEM (destra).

**Tab. 6** Caratteristiche delle RCF

Resistenza a trazione media (MPa)	Modulo Elastico medio E (MPa)	Densità (g/cm <sup>3</sup> )	Allungamento a rottura %	Resistenza spec. (Ohm-cm)
3500	230 000	1,7 < d < 2	1,5	0,0015

## 2.6 BIOCHAR

Il biochar è un materiale di scarto ottenuto dalla pirolisi lenta delle biomasse. Viene definito processo di pirolisi lenta, la conversione termica della biomassa per riscaldamento lento con temperatura 400 °C - 650 °C ed in assenza di ossigeno (**Fig. 11**).



**Fig. 11** Processo di pirolisi lenta da cui si ottiene come sottoprodotto il biochar [4].

Per poter utilizzare il biochar come filler, questo è stato macinato attraverso un mulino a biglie (100 g alla volta per 20 minuti) e successivamente setacciato a 74 µm. La macinazione del biochar è stata necessaria per ottenere una polvere finissima in grado di distribuirsi in maniera uniforme all'interno della matrice cementizia.

Il materiale appena descritto è il filler utilizzato in alcuni provini oggetto di studio di questa tesi (BCH; RCF+BCH). [2]

## Bibliografia

-[1] Mario Collepari, Silvia Collepari and Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo sesta edizione. EncoSrl. 2014.

-[2] G. Pierini. "Effetto di aggiunte conduttive sostenibili sul comportamento a corrosione di armature in calcestruzzi self-sensing esposti ad ambienti ricchi di cloruri." . Tesi di Laurea Facoltà di Ingegneria, Università Politecnica Delle Marche, A.A. 2019/2020.

-[3] <https://www.teasistemisrl.it/impianti-ecologici/cogenerazione-syngas/>.

## **3 CAPITOLO**

### **PROVINI OGGETTO DI STUDIO**

### 3.1 INTRODUZIONE

La sperimentazione che ha preceduto questo lavoro di tesi e di cui è stata la base, prevedeva l'utilizzo di provini opportunamente preparati per permettere di testare l'impedenza e il rischio di corrosione. Come visibile in **Tab.7** sono stati realizzate due tipologie di provini, 4 cilindrici per effettuare le prove di corrosione e 24 prismatici per prove di impedenza e caratterizzazione meccanica. Sono state realizzate 4 malte diverse REF, RCF, BCH, RCF+BCH di cui di seguito viene riportato il mix design (3.2) e le operazioni effettuate per avere i provini finiti pronti per la sperimentazione (3.3, 3.4).

Tipo di cemento	Miscela				Dimensione	Numero totale di campioni
	REF	RCF	BCH	RCF+BCH		
<b>CEM II/C (S-LL) (EDC-D)</b>	6	6	6	6	(0.04 x 0.04 x 0.16) m	<b>24</b>
	1	1	1	1	Diametro 0.115 m, Altezza 0.125 m	<b>4</b>

**Tab. 7** Descrizione provini oggetto di studio

### 3.2 MIX DESIGN

Nella tabella che segue (**Tab. 8**) sono riportati i quantitativi di cemento, acqua, sabbia (Esincalce), superfluidificante (Dynamon SP1), Biochar e fibre, per ogni tipo di malta.

Miscela	Cemento [kg/m <sup>3</sup> ]	Acqua [kg/m <sup>3</sup> ]	Sabbia Esincalce 0/8 [kg/m <sup>3</sup> ]	Dynamon SP1 [kg/m <sup>3</sup> ]	Biochar [kg/m <sup>3</sup> ]	Fibre [kg/m <sup>3</sup> ]
<b>REF</b>	510	255	1530	2.79	-	-
<b>RCF</b>	510	255	1529	2.79	-	0.922
<b>BCH</b>	508	254	1523	2.78	10.17	-
<b>RCF+BCH</b>	508	254	1522	2.78	10.16	0.917

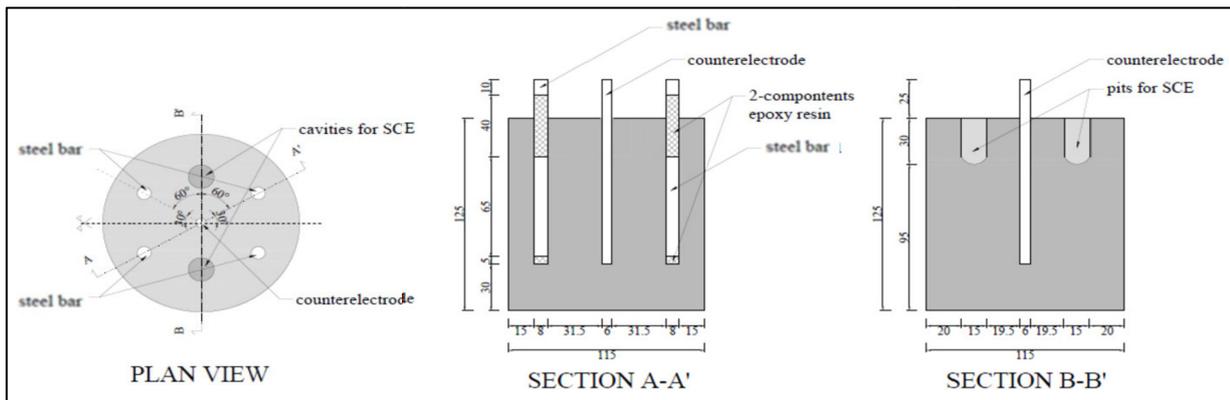
**Tab. 8** Mix design delle malte

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 rapporto acqua/cemento (a/c) pari a 0.50 e rapporto inerte/cemento (i/c) pari a 3 in peso, con classe di lavorabilità plastica.

### 3.3 PREPARAZIONE DEI CASSERI

#### 3.3.1 Provini cilindrici

Per ogni tipologia di malta è stato realizzato un campione cilindrico rinforzato (lollipop) di diametro 11,5 cm e di altezza 12,5 cm, come riportato in (Fig. 12).



**Fig. 12** Dimensioni dei provini cilindrici lollipop

Per realizzare i campioni cilindrici è stata utilizzata come cassaforma per il getto, un tubo e due coperchi di materiale PVC. Per la base del cassero invece sono stati uniti il coperchio e il tubo in PVC mediante il silicone per ottenere una cassaforma stagna e impedire la fuoriuscita della malta cementizia verso l'esterno durante e dopo il getto (Fig. 13).

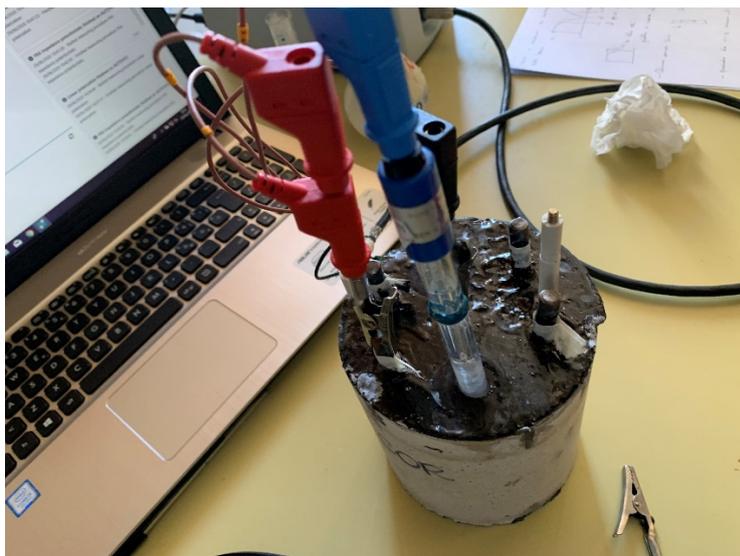


**Fig. 13** Tubo in PVC sigillato

Il coperchio superiore è stato modificato in modo tale da fungere da supporto e alloggiamento durante il getto per le quattro barre di armature corrugate ( $\varnothing = 8$  mm), per la barra in acciaio inossidabile AISI 316 ( $\varnothing = 6$  mm) che funge da contro elettrodo per la misurazione della  $R_p$ , per due ulteriori elettrodi di riferimento in titanio. Sono stati creati due alloggiamenti per l'elettrodo SCE di riferimento (**Fig. 14a/****Fig. 14b**) durante le prove di corrosione.



**Fig. 14a** Elettrodo al calomelano



**Fig. 14b** Elettrodo al calomelano durante la prova con l'Autolab

Nello specifico sono stati praticati 9 fori, tutte le barre e gli elettrodi di riferimento sono stati fissati al coperchio superiore mediante degli anelli di elastomero, così da impedirne la mobilità (**Fig. 15**). Per creare l'alloggiamento dell'elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE) sono state utilizzate due provette. Le barre di armatura, prima di essere inserite nei fori di alloggiamento, sono state ricoperte con una resina epossidica bicomponente in modo da delimitare su di esse un'area di misurazione di  $16 \text{ cm}^2$  (**Fig. 16**).

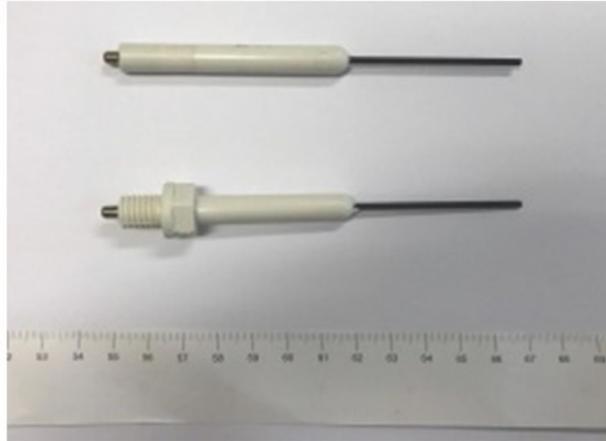


*Fig. 15* Assemblaggio delle barre di armatura, degli elettrodi di riferimento e dei controelettrodi al coperchio superiore del campione cilindrico.



*Fig. 16* Barre di armatura ( $\text{Ø} = 8 \text{ mm}$ ) resinare.

Sono stati aggiunti due ulteriori fori per l'inserimento di altri elettrodi di riferimento in titanio (**Fig. 17**) con lo scopo di verificare se, la differenza di misurazione con i due elettrodi di riferimento, dipendesse anche dalla caduta ohmica nella matrice cementizia.



*Fig. 17 Elettrodi di riferimento in titanio.*

### **3.3.2 Provini prismatici 40x40x160 mm**

La formatura dei provini prismatici di dimensione 40x40x160 mm prevede l'utilizzo di casseri in acciaio da tre provini, montati tramite serraggio con viti o a incastro (**Fig. 17**). Su questi provini sono poi installati 4 elettrodi in acciaio inox necessari per le misurazioni di impedenza.



**Fig. 17** Casseri provini 40x40x160

### **3.4 TECNICA DI IMPASTO (Norma UNI) ED ESECUZIONE DEL GETTO**

La tecnica d'impasto impiegata per la lavorazione dei provini è quella riportata nella norma UNI EN 196-1, ed è la stessa per tutti i tipi di provini. Il primo passo della procedura prevede il mescolamento della sabbia Esincalce con le fibre di carbonio e/o il biochar, se previsti, distribuendoli il più uniformemente possibile.

Dopo aver aggiunto cemento e acqua e si è iniziato a mescolare con l'ausilio di un trapano miscelatore (**Fig. 18**), il procedimento utilizzato è stato seguito come sintetizzato e riportato:

1. aggiungere tutta l'acqua e mescolare a bassa velocità per 30 secondi;
2. aggiungere la sabbia con le fibre di carbonio e/o il biochar in fase di miscelazione e dopo 30 secondi procedere ad alta velocità per altri 30 secondi;
3. fermare il procedimento per 90 secondi (durante i primi 30 secondi rimuovere dalle pareti e dal fondo la malta);
4. continuare a mescolare per altri 60 secondi ad alta velocità.

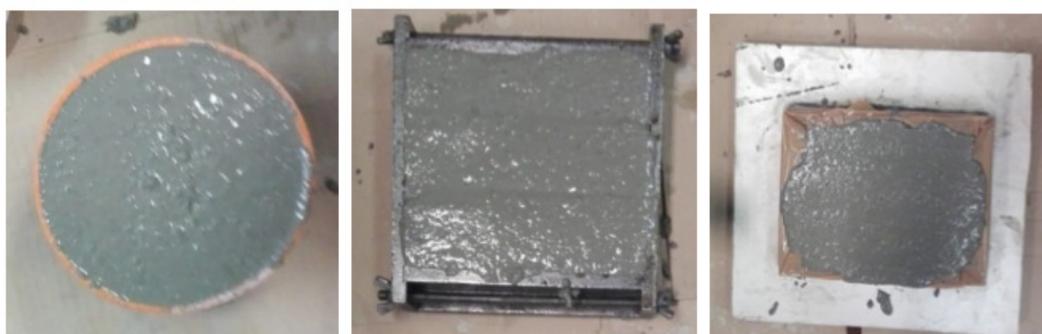
Una volta terminata la miscelazione di tutte le componenti previste, si va ad eseguire la fase di getto, riempiendo ogni cassero per strati successivi, facilitando la compattazione (manuale), diminuendo così la porosità del prodotto stagionato.

**Fig. 18** Trapano miscelatore e altri strumenti necessari per la tecnica di impasto.



*Fig. 18* Trapano miscelatore e altri strumenti necessari per la tecnica di impasto.

I casseri prima di accogliere l'impasto sono stati opportunamente trattati con un disarmane in modo tale da semplificare la scasseratura e avere un provino dalla forma geometrica il più regolare possibile. L'impasto è stato versato negli appositi casseri, la superficie è stata rasata per rimuovere la malta in eccesso ed ottenere provini di dimensioni uniformi (**Fig. 21**).



*Fig. 21* Casseri dopo essere stati riempiti e rasati.

Subito dopo aver eseguito la rasatura dei provini, al provino cilindrico viene aggiunto il coperchio superiore (**Fig. 22**) in cui sono alloggiati e fissate le quattro barre di armatura corrugate ( $\varnothing = 8\text{mm}$ ), la barra in acciaio inossidabile AISI 316 ( $\varnothing = 6\text{ mm}$ ), i due elettrodi di riferimento in titanio e le due provette per creare i due alloggiamenti per l'elettrodo SCE di riferimento.



*Fig. 22 Coperchio superiore provini cilindrici per alloggiamento vari elementi*

I provini vengono poi rivestiti con la pellicola trasparente in modo tale da non permettere all'acqua contenuta nell'impasto di evaporare, sono stati stagionati a  $20^{\circ}\text{C}$  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. 23**).



*Fig. 23* Provino dopo scassero prima della resinatura

## 4 CAPITOLO

### CARATTERIZZAZIONE MECCANICA

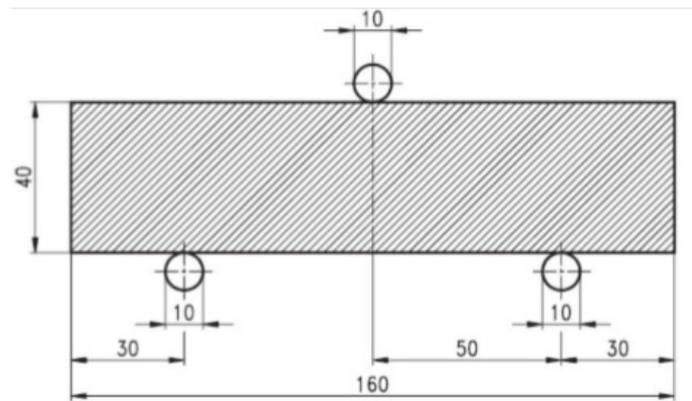
#### 4.1 INTRODUZIONE

La caratterizzazione meccanica di un materiale è l'insieme delle tecniche che permette di valutare il comportamento di un materiale sotto l'applicazione di forze. Le proprietà meccaniche possono essere misurate con diverse prove di caratterizzazione, in questo caso sono state effettuate prove di flessione e compressione su provini prismatici di dimensione 40x40x160 mm realizzati per tutte le miscele. Le prove, sono state svolte in accordo alle normative UNI EN 1015-11 del 2007 e UNI EN 196-1 del 2005, eseguite esattamente a 1, 7 e 28 giorni di stagionatura.

#### 4.2 RESISTENZA MECCANICA A FLESSIONE

La prova di flessione utilizzata è quella su 3 appoggi (**Fig. 24**), dove il provino viene vincolato alla base con due appoggi agli estremi e caricato in mezzaria dalla parte opposta agli appoggi. Il carico viene applicato mediante una pressa idraulica con carico massimo di 400 kN munita di cella di carico collegata ad un terminale che registra i dati ottenuti (**Fig. 25**). Attraverso la cella si è potuto ricavare il valore

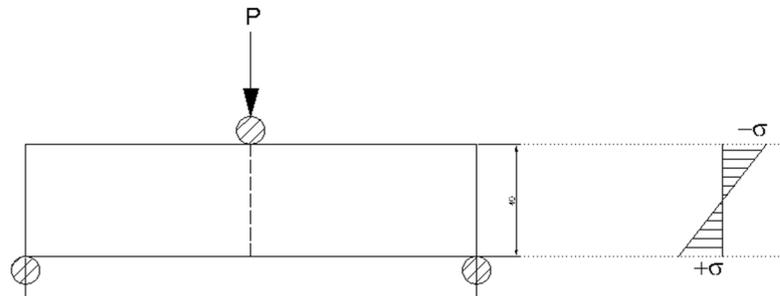
della forza opposta dal provino all'avanzamento del pistone cilindrico. Le sollecitazioni impresse al provino saranno quindi compressione nel lembo superiore (zona sovrastante l'asse neutro) e trazione nel lembo inferiore (zona sottostante l'asse neutro) (Fig. 26).



**Fig. 24** Schema e dimensioni prova di flessione su 3 appoggi



*Fig. 25* Attrezzatura di prova



**Fig. 26** Grafico andamento tensioni lungo la sezione trasversale

Una volta posizionato correttamente il provino ha inizio la prova che consiste in un incremento graduale della forza applicata fino ad arrivare al collasso del provino. La rottura si manifesta per la formazione di una fessura in mezzeria del provino, che si innesca nella parte inferiore sollecitata a trazione (essendo il calcestruzzo un materiale a comportamento fragile) e si propaga con l'avanzare della prova verso la superficie superiore fino a dividere il provino in due parti. (**Fig. 27**).



**Fig. 27** Rottura provino a fine prova

#### 4.2.1 Risultati prova di 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:

$$R_f = 1,5 \frac{F \cdot l}{b \cdot h^2}$$

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 100 mm;
- $b$  è la larghezza del provino, pari a 40 mm;
- $h$  è l'altezza del provino, pari a 40 mm.

Di seguito vengono riportati i valori dei risultati ottenuti attraverso la prova a flessione per ogni tipo di malta a 3 tempi di stagionatura (1,7,28 giorni) (Fig. 28).

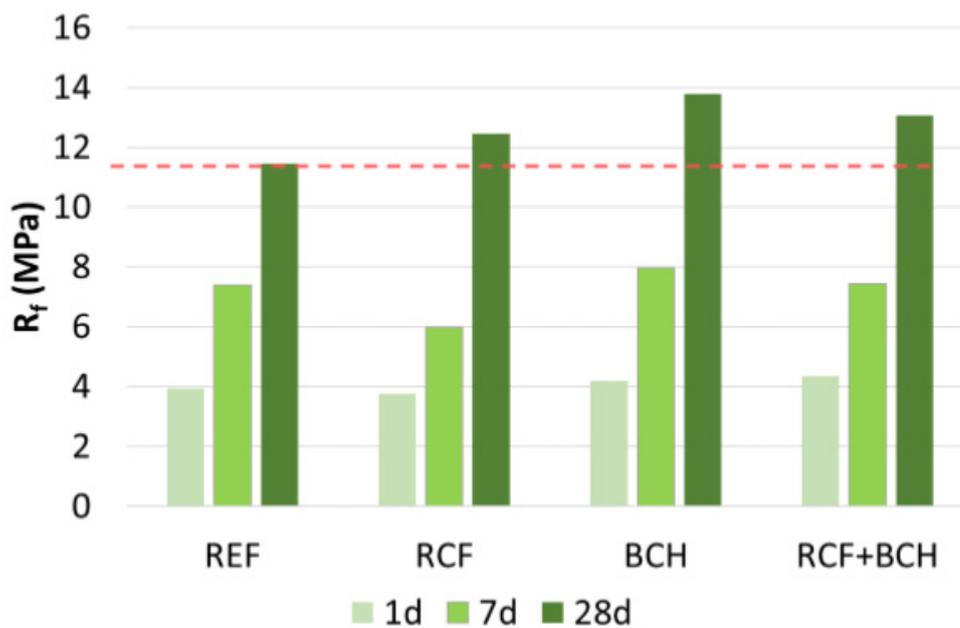


Fig. 28 Grafico resistenza a flessione di ogni malta per diversi tempi di stagionatura

Per quanto riguarda il comportamento isolato di ogni singola malta si osserva un trend comune a tutte le miscele, un aumento della resistenza a flessione all'aumentare del tempo di stagionatura, andamento atteso e ricorrente in tutte le tipologie di malte in commercio (dovuto all'idratazione della miscela). Globalmente invece si nota come le malte con aggiunte di fibre sviluppano una resistenza maggiore rispetto alla malta di riferimento (REF), nello specifico il

provino che ha sviluppato la maggior resistenza è quello con aggiunte di biochar (BCH).

### 4.3 RESISTENZA MECCANICA A COMPRESSIONE

Per testare la resistenza meccanica a compressione delle 4 malte è stata utilizzata la stessa pressa idraulica prima descritta (**Fig. 25**), con un diverso supporto del provino, costituito da due piastre orizzontali e perni metallici verticali (**Fig. 29**)



*Fig. 29* Supporto per prova di compressione

La prova viene eseguita esercitando una forza di compressione, perpendicolare al provino, su una superficie di dimensione 40x40 mm. È possibile quindi risalire alla tensione di rottura conoscendo la forza di rottura e l'area su cui è applicato il carico. La piastra superiore (con superficie 40x40 mm) distribuisce uniformemente al provino lo sforzo di compressione impresso dal pistone meccanico. Il provino al

termine della prova superata la resistenza a compressione assume la caratteristica forma a clessidra (**Fig. 30**).



*Fig. 30 Rottura provino*

#### **4.3.1 Risultati prova di compressione**

Mediante il dispositivo collegato alla pressa idraulica (**Fig. 25**) sono stati registrati i valori di carico a cui è stato sottoposto il provino. La resistenza meccanica a compressione  $R_C$ , espressa in MPa, è stata determinata grazie alla seguente formula:

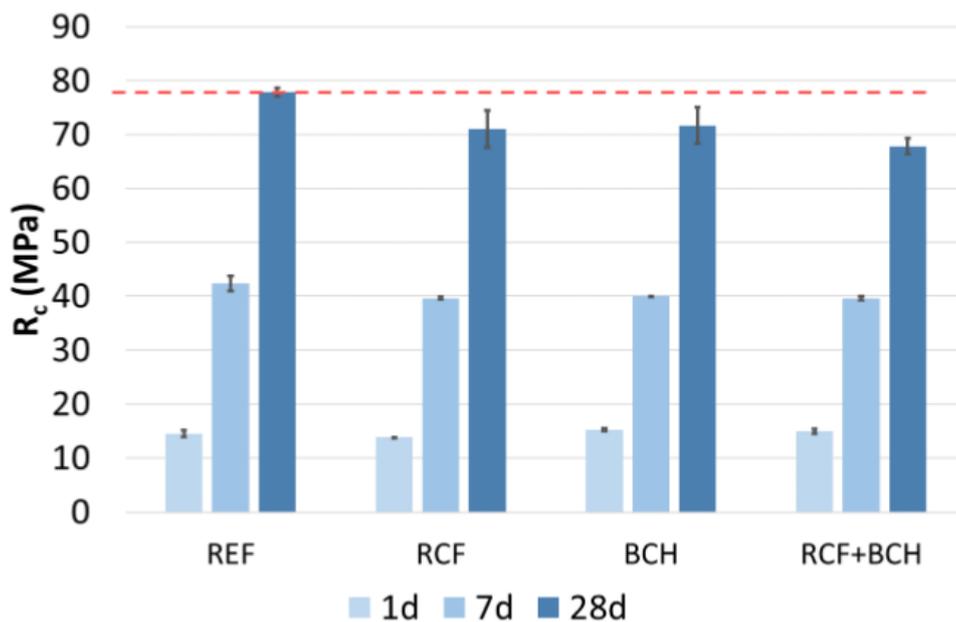
$$R_C = \frac{F_n}{A}$$

Dove:

- $F_n$  è la forza massima applicata al provino (N);

-A è l'area della sezione trasversale di carico del provino, pari a 1600 mm<sup>2</sup> (40x40mm).

Di seguito vengono riportati i valori dei risultati ottenuti attraverso la prova di compressione per ogni tipo di malta a 3 tempi di stagionatura (1,7,28 giorni)(Fig. 31).



*Fig. 31 Grafico resistenza a compressione per ogni malta a diversi tempi di stagionatura*

Come per la resistenza a flessione, anche a compressione la resistenza aumenta all'aumentare del tempo di stagionatura. Al contrario però, nella resistenza a compressione il provino che risulta più resistente è quello di riferimento (REF) dove non sono state fatte aggiunte di fibre e/o biochar. Il provino meno resistente è

l'RCF+BCH, anche se ancora con un'elevata prestazione a compressione ( $R_c > 60$  MPa).

## **5 CAPITOLO**

# **CORROSIONE ARMATURE METALLICHE E PROPRIETA' ELETTRICHE**

### **5.1 INTRODUZIONE [1]**

La corrosione delle armature metalliche presenti nel calcestruzzo armato, consiste nella trasformazione dell'acciaio (prevalentemente costituito da ferro metallico, Fe) in ruggine formata da ossidi ferrici –  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe_2O_3$ - porosi, incoerenti e voluminosi. Il processo è alimentato dalla presenza di aria umida che contiene gli ingredienti ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) necessari alla corrosione. Tuttavia, perché possa decorrere in modo apprezzabilmente pericoloso (per esempio diminuzione dello spessore di acciaio  $>$  di 20 micrometri/anno) il processo corrosivo deve essere attivato da uno dei due seguenti meccanismi:

-Carbonatazione del calcestruzzo

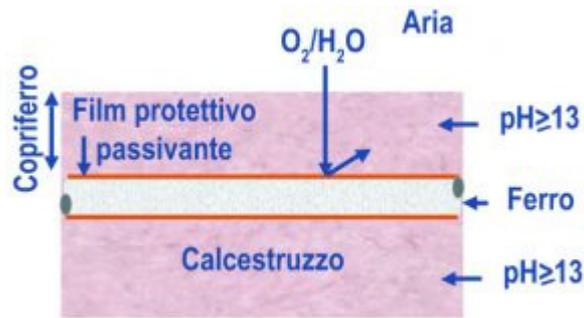
-Penetrazione del cloruro

### 5.1.1 Corrosione promossa dalla carbonatazione

L'aria – ed in particolare l'anidride carbonica, l'ossigeno e l'umidità in essa contenuti – può provocare la corrosione delle armature metalliche a seguito di un fenomeno denominato carbonatazione. In realtà, il ruolo dell'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) è quello di un complice, mentre i veri killer nei confronti dei ferri sono l'ossigeno e l'umidità.

Inizialmente nel calcestruzzo si stabiliscono, per lo sviluppo di Ca(OH)<sub>2</sub> a seguito della idratazione del cemento, condizioni di forte basicità (pH>13) particolarmente favorevoli alla buona conservazione delle armature metalliche; in queste condizioni, infatti, sul ferro si forma un film di ossido ferrico impermeabile e adesivo al substrato metallico (**Fig. 32**). In questa situazione (detta di passività) la pellicola impermeabile di ossido impedisce all'ossigeno ed all'umidità di arrivare al ferro metallico che si trova sotto il film impermeabile e pertanto impedisce la formazione di ruggine secondo lo schema del processo [10.1]. Quando però la zona di calcestruzzo che protegge i ferri (copriferro) è completamente penetrata dall'anidride carbonica, la situazione cambia radicalmente. Infatti, l'anidride carbonica annulla la basicità a seguito del processo di carbonatazione che consiste nella trasformazione della calce in carbonato di calcio.

**Fig. 32** Ferro nel calcestruzzo: situazione di passività



**Fig. 32** Ferro nel calcestruzzo: situazione di passività

A seguito della neutralizzazione della calce, per effetto della reazione (Fig. 33), il pH scende a valori di circa 9 ed il ferro, già a pH minori di 11, perde la sua passività (depassivazione), cioè è in grado di subire la corrosione. In sostanza, il film di ossido inizialmente protettivo (per la sua impermeabilità all'ossigeno ed all'acqua) diventa poroso ed incoerente se il pH scende sotto 11 e non è più in grado di bloccare l'accesso dell'ossigeno e dell'umidità al substrato metallico. In queste condizioni a seguito della trasformazione del ferro in ruggine (circa 6-7 volte più voluminosa del metallo) il copriferro viene prima fessurato e quindi espulso. La carbonatazione, di per se, non danneggia il calcestruzzo e neppure danneggia direttamente i ferri di armatura. Essa crea solo le condizioni favorevoli al processo di corrosione da parte dell'ossigeno e dell'umidità.



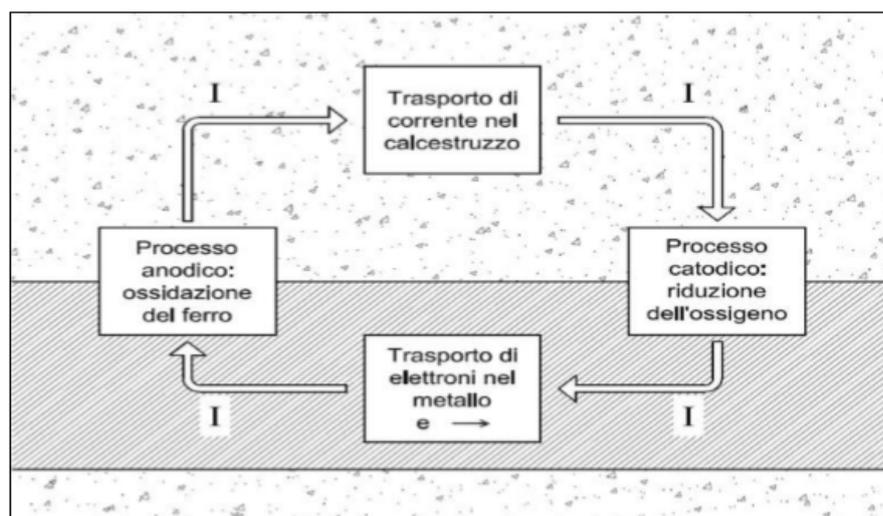
**Fig. 33** Reazione di carbonatazione.

### **5.1.2 Corrosione promossa dal cloruro**

La depassivazione delle armature metalliche, cioè la perdita del carattere protettivo da parte del film di ossido ferrico nei confronti del substrato metallico, può avvenire anche per la presenza dello ione  $\text{Cl}^-$  sulla superficie dei ferri di armatura, a seguito della esposizione ai cloruri presenti nei Sali disgelanti applicati d'inverno sulle pavimentazioni o nelle acque marine. Anche in questo caso, oltre alla depassivazione provocata dal cloruro. È necessario che il processo di corrosione sia alimentato da ossigeno ed acqua. Per esempio, nelle strutture in c.a. immerse in acqua di mare la corrosione è trascurabile per la bassa concentrazione di ossigeno nell'acqua indispensabile per alimentare il processo corrosivo; nelle strutture semi-immersa, invece, l'alternanza di bagnato-asciutto dovuta al moto ondoso o alle maree, accelera fortemente la corrosione perché sia l'aria con l'ossigeno sia l'acqua possono accedere ai ferri di armatura.

## **5.2 PROCESSO ELETTROCHIMICO**

La corrosione è un processo elettrochimico e pertanto può essere suddiviso in due semireazioni (un processo anodico e uno catodico) a cui si sommano due trasporti di cariche, elettroni nel metallo e ioni nell'elettrolita a contatto con esso (**Fig. 34**).



*Fig. 34 Schema dei processi parziali della corrosione*

Il processo avviene nel seguente modo, sulla superficie il metallo si ossida e va in soluzione sotto forma di ioni, questo processo prende il nome di reazione anodica, quindi la superficie del metallo si comporta da anodo. Gli ioni rilasciati creano un eccesso di elettroni sulla superficie del metallo. Il processo della corrosione procede se avviene una semi-reazione complementare, definita reazione catodica. Consiste nella reazione degli elettroni in eccesso prodotti dalla semi-reazione anodica con qualche sostanza riducibile presente sulla superficie solitamente l'ossigeno. I processi sono:

- Processo anodico: abbiamo l'ossidazione del metallo che forma i prodotti della corrosione e libera elettroni nel metallo. Si ha la seguente reazione

- $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^{-}$
- Processo catodico: abbiamo una riduzione dell'ossigeno e produzione dell'alcalinità. Si ha la seguente reazione:
- $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \longrightarrow 4\text{OH}^{-}$
- trasporto all'interno della fase metallica degli elettroni dalla zona anodica dove sono prodotti alla regione catodica dove vengono consumati. e quindi, siccome gli elettroni sono cariche di segno negativo, ad una corrente convenzionale in senso opposto
- trasporto di corrente all'interno del calcestruzzo, portata questa volta dagli ioni, dalla regione anodica a quella catodica, per cui il circuito si chiude.

Questi quattro processi si producono con la stessa velocità. Infatti, il numero di elettroni liberati dalla reazione anodica nell'unità di tempo, cioè la corrente scambiata alla superficie metallica in senso anodico ( $I_a$ ); quello degli elettroni che nello stesso tempo vengono consumati dalla reazione catodica, cioè la corrente scambiata in senso catodico ( $I_c$ ); la corrente che passa all'interno del metallo dalla regione anodica dove gli elettroni sono prodotti a quella catodica dove sono consumati ( $I_m$ ); e infine la corrente ( $I_{cls}$ ) che, quella che circola all'interno della matrice cementizia, devono essere uguali tra loro.

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

Il valore comune di queste correnti ( $I_{cor}$ ) misura, in unità elettrochimiche, la velocità del processo di corrosione. Il processo di trasporto degli elettroni non è mai un processo lento, ciò che può influenzare la velocità di corrosione è la velocità del processo anodico, del processo catodico e del trasporto di corrente nel calcestruzzo.

### **5.3 METODI DI ANALISI DELLA CORROSIONE**

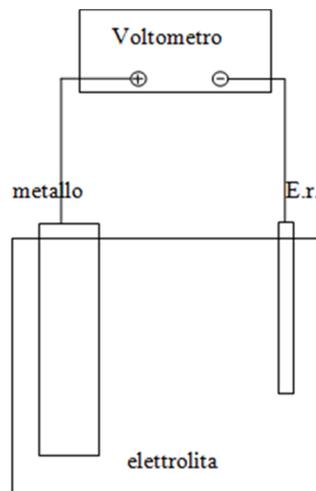
Le analisi elettrochimiche consistono nella misura di parametri direttamente legati allo svolgimento del processo corrosivo. I metodi più utilizzati sono:

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

#### **5.3.1 Misura del potenziale di corrosione**

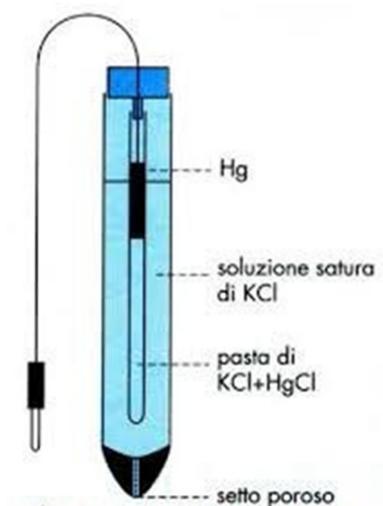
La misura del potenziale è un metodo elettrochimico utilizzato per valutare lo stato di corrosione delle armature, attraverso una misura diretta. Per eseguire questa analisi si utilizza un voltmetro in grado di misurare la differenza di potenziale tra due punti di un circuito [2]. La tecnica prevede la misura del potenziale delle armature attraverso un elettrodo di riferimento (Cu/CuSO<sub>4</sub>), appoggiato sulla superficie del calcestruzzo ed immerso in un'opportuna soluzione compatibile con l'elettrolita, in modo tale da far sviluppare la reazione elettrochimica. 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. 35**).



*Fig. 35 Schema di collegamento per la misura del potenziale*

Si possono utilizzare diversi elettrodi come riferimento, quello utilizzato più comunemente è l'elettrodo al calomelano saturo (SCE) (**Fig. 36**).

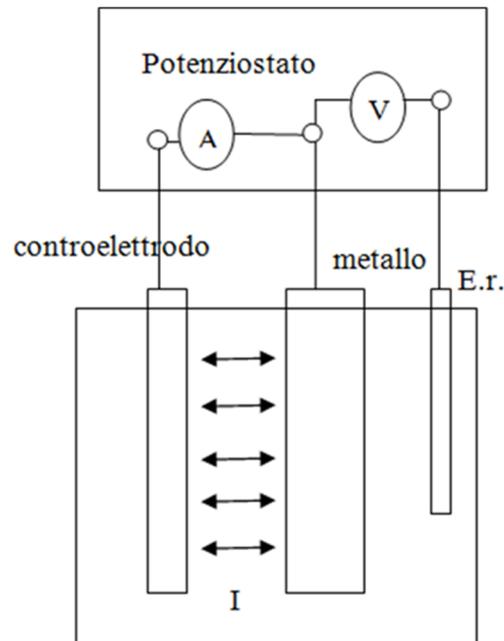


*Fig. 36 Elettrodo al calomelano saturo*

L'elettrodo è formato da un involucro in cui è presente mercurio in equilibrio con il cloruro di mercurio. L'elettrodo di riferimento SCE viene messo a contatto con la matrice cementizia e immerso in una soluzione di cloruro di potassio (KCl). L'elettrodo è dotato di un setto poroso che permette il contatto elettrico con il materiale. Il potenziale dell'elettrodo al calomelano saturo è di +241 mV rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno (SHE). 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.

### **5.3.2 Misure elettrochimiche indirette**

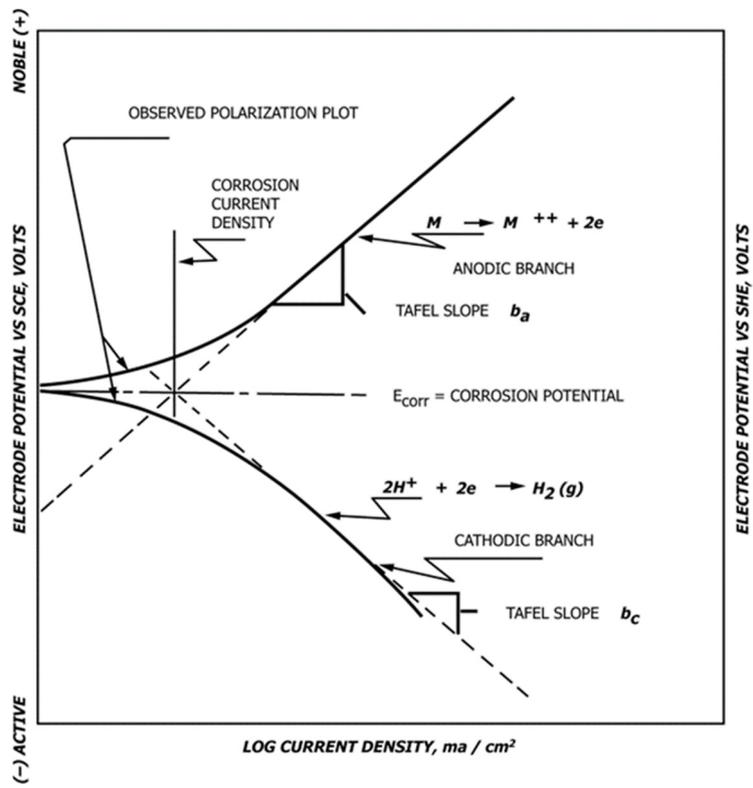
La misura del potenziale di corrosione è una grandezza qualitativa non essendoci alcuna relazione diretta tra il potenziale di corrosione e la velocità di corrosione. Esistono dei metodi elettrochimici che, alterando le condizioni di corrosione del metallo attraverso l'applicazione di correnti esterne, consentono di risalire alla velocità di corrosione. Si utilizza 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 (**Fig. 37**).



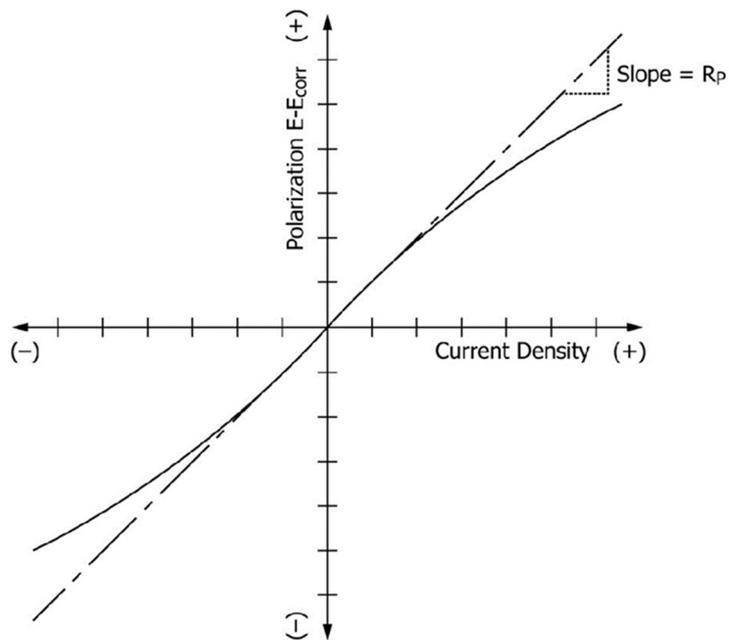
*Fig. 37 Schema di collegamento del circuito*

### 5.3.3 Metodo della polarizzazione lineare

La costruzione delle curve di polarizzazione e l'extrapolazione delle rette di Tafel permette la determinazione della velocità di corrosione con buona precisione. Il metodo non è però pratico, specie quando vi sono più processi anodici e/o catodici concomitanti. Inoltre, il grande campo di polarizzazione che si deve impostare può alterare le reazioni di corrosione. Il metodo elettrochimico di determinazione della velocità di corrosione di gran lunga più utilizzato è il metodo di Stern e Geary detto anche della resistenza di polarizzazione. È una tecnica indiretta che consente di ottenere delle "curve di polarizzazione" (Fig. 38 - Fig. 39) di un metallo da dove si possono ricavare i valori della resistenza di polarizzazione e la velocità di corrosione.



**Fig. 38** Curva di polarizzazione in scala logaritmica



**Fig. 39** Curva di polarizzazione lineare

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  $\Delta E$  [2,3]. Il metodo della polarizzazione lineare ci consente di misurare la velocità di corrosione del metallo in esame senza modificare in modo significativo il suo potenziale. Si polarizza il metallo in un intervallo molto piccolo ( $\pm 10\text{mV}$ ) e all'intorno del suo potenziale di corrosione libera, dove il legame tra il potenziale ( $E$ ) e la corrente esterna ( $i_{\text{esterna}}$ ) è pressoché lineare, come si può osservare nella curva di polarizzazione della (**fig. 39**). Il metodo messo a punto da Stern e Geary ha dimostrato che la pendenza della retta che lega  $E$  e  $i$  nell'intorno di  $E_{\text{corr}}$  rappresenta la resistenza di polarizzazione  $R_p$ .

#### **5.4 PROPRIETA' ELETTRICHE CALCESTRUZZI**

La resistività, o resistenza elettrica specifica è l'attitudine di un materiale a opporre resistenza al passaggio delle cariche elettriche. Nel conglomerato cementizio la resistenza elettrica specifica varia in funzione di numerosi fattori quali la densità, il rapporto acqua/cemento, il tipo di cemento, ecc. [4]. Come già detto nel paragrafo 1.4, il calcestruzzo di base non è un buon conduttore elettrico, di conseguenza per fornire ad una malta la capacità di condurre elettricità (bassa resistenza elettrica) è necessario effettuare delle aggiunte di materiale conduttivo. Questa proprietà elettrica è proprio quella che si va a ricercare in un materiale "self-sensing" con capacità di automonitoraggio. Si va quindi ad esaminare la capacità della malta di opporsi al flusso di corrente elettrica per valutare il grado di automonitoraggio del

materiale stesso. Se realizziamo un'analisi in corrente continua questa valutazione avviene tramite la misurazione della resistenza elettrica del materiale, mentre nel caso di corrente alternata si misura l'impedenza elettrica. L'impedenza elettrica è definita dall'equazione:

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

- $Z_{Re}$  è la parte reale dell'impedenza elettrica in  $\Omega$
- $Z_{Im}$  è la parte immaginaria dell'impedenza elettrica in  $\Omega$
- $i$  è l'unità immaginaria ( $i^2 = -1$ )

Eseguendo la misurazione di impedenza elettrica, il materiale da testare viene eccitato e viene misurata la corrispondente differenza/corrente di potenziale elettrico applicata sul campione. Le prove elettriche possono essere svolte in diversi modi:

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

La resistività elettrica ( $\rho$ ), è l'attitudine di un materiale ad opporre resistenza al passaggio di cariche elettriche. Per la valutazione della resistività elettrica viene utilizzata la seconda legge di Ohm:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad [\Omega]$$

- $\rho$  è la resistività elettrica, in  $\Omega \text{ m}$
- $L$  è la lunghezza del conduttore, in m
- $A$  è la sezione del conduttore, in  $\text{m}^2$  [5]

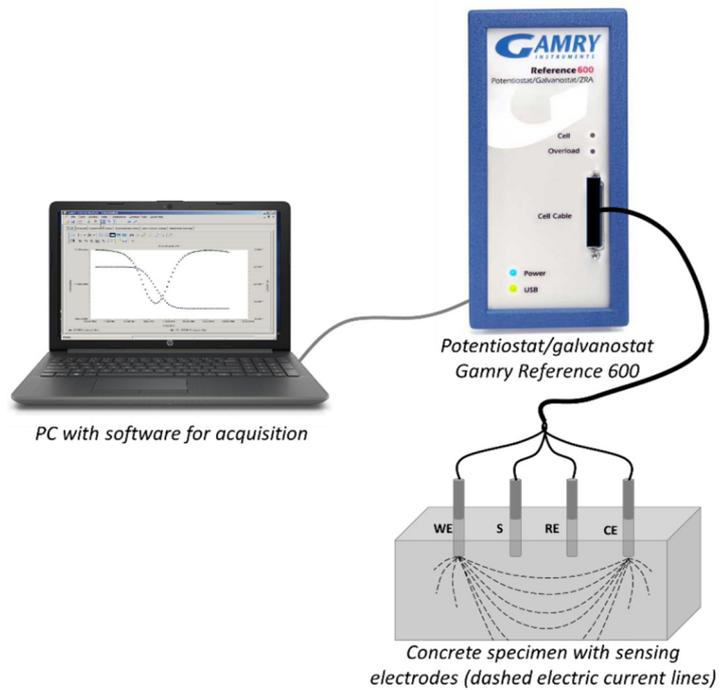
#### 5.4.1 Metodo di rilevazione

La strumentazione utilizzata per la misurazione dell'impedenza elettrica è il potenziostato/galvanostato Reference 600 (Gamry [6]) e la configurazione della misurazione è riportata nella (Fig. 40/Fig 41). Le misurazioni dell'impedenza elettrica sulle malte realizzate nel Progetto EnDurCrete sono state eseguite in corrente alternata con 4 elettrodi (metodo di Wenner [7]).

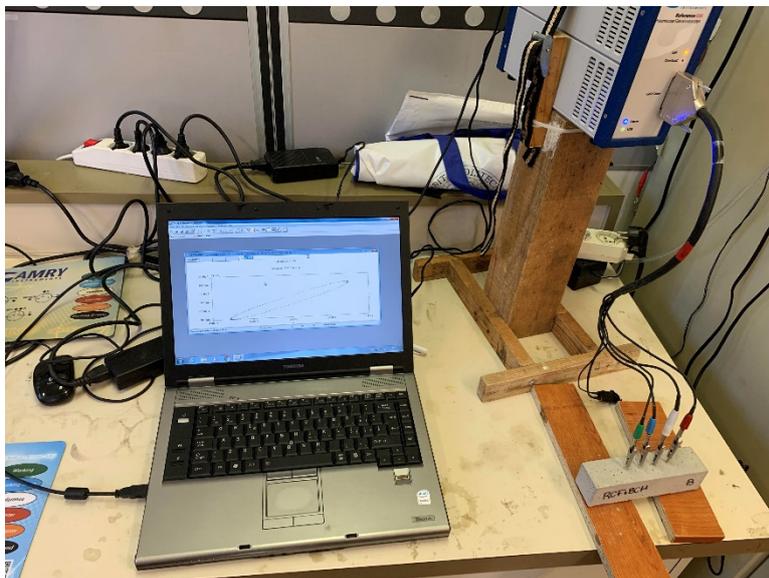
In particolare [8]:

- l'eccitazione in AC evita la polarizzazione del materiale, poiché i dipoli (ad es. ioni, acqua) non si allineano (non c'è abbastanza tempo per lo sviluppo della polarizzazione). Inoltre, è necessario utilizzare una frequenza maggiore di 1 kHz, altrimenti la misurazione "oscilla" con la frequenza di eccitazione, a causa di una piccola polarizzazione del materiale

- con 4 elettrodi non si verifica alcun errore di inserzione: separare gli elettrodi di misura da quelli di eccitazione aiuta ad evitare la loro carica indiretta (gli elettrodi sono paragonabili ai condensatori) mediante la corrente di eccitazione, che causerebbe la polarizzazione dell'area dell'interfaccia elettrodo-materiale. Di conseguenza, se si eseguisse una misurazione con 2 elettrodi in AC, ci sarebbe comunque la polarizzazione, poiché i punti di misurazione e di eccitazione sono gli stessi. Si può affermare che le misurazioni AC si concentrano sulla microstruttura del materiale, mentre quelle DC sull'interfaccia elettrodo-calcestruzzo/malta
- le misurazioni sono state eseguite in modalità EIS, generalmente in un intervallo di frequenza compreso tra 1 e 100 kHz. Nella fase di post-elaborazione, sono stati considerati valori di singola frequenza (ovvero 1 kHz, 10 kHz, 31,6 kHz, 50,2 kHz e 100 kHz) al fine di estrarre la parte reale dell'impedenza a ciascuna frequenza ed è stata poi selezionata la frequenza a 10 kHz per il confronto dei dati tra i diversi provini poiché le curve alle varie frequenze mostrano andamenti simili.



*Fig. 40 Strumentazione per la misura di impedenza elettrica*



*Fig 41. Strumentazione utilizzata nella fase di sperimentazione, laboratorio di corrosione-dipartimento SIMAU-UNIVPM*

## Bibliografia

- [1] Mario Collepari, Silvia Collepari and Roberto Troli. Il nuovo calcestruzzo. EncoSrl. 2014.
- [2] Pietro Pedefferri e Luca Bertolini. La corrosione nel calcestruzzo e negli ambienti naturali. Città Studi Edizioni.
- [3] Normativa ASTM G3-14.
- [4] [www.tecnob-srl.it/Proprieta-del-calcestruzzo-resistivita](http://www.tecnob-srl.it/Proprieta-del-calcestruzzo-resistivita)
- [5] G. Pierini. "Effetto di aggiunte conduttive sostenibili sul comportamento a corrosione di armature in calcestruzzi self-sensing esposti ad ambienti ricchi di cloruri." . Tesi di Laurea Facoltà di Ingegneria, Università Politecnica Delle Marche, A.A. 2019/2020.
- [6] 'Reference 600'. [Online]. Available: <https://www.gamry.com/support/legacy-devices/reference600-legacy/>. [Accessed: 28-Oct-2019].
- [7] Arriba-Rodriguez, L. D., Villanueva-Balsera, J., Ortega-Fernandez, F., & Rodriguez-Perez, F. (2018). Methods to evaluate corrosion in buried steel structures: A review. *Metals*, 8(5), 334.
- [8] Hou, T. C. (2008). *Wireless and Electromechanical Approaches for Strain Sensing and Crack Detection in Fiber Reinforced Cementitious Materials* (Doctoral dissertation).

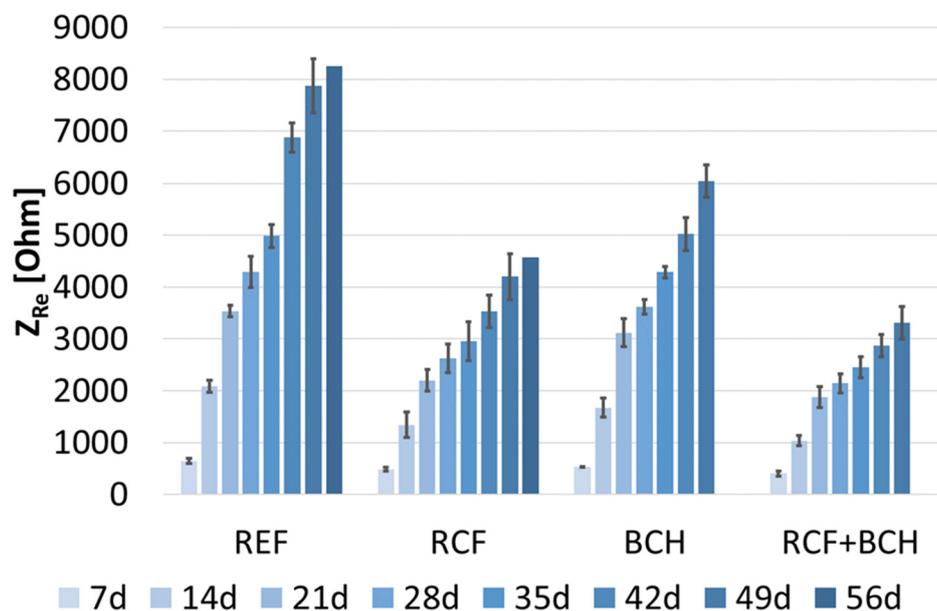
## 6 CAPITOLO

### PROVE DI IMPEDENZA ELETTRICA:

### RISULTATI SPERIMENTALI

In una prima fase si è osservato il comportamento delle malte nei primi 56 giorni di stagionatura, con prove effettuate con cadenza regolare di ogni 7 giorni tralasciando il giorno 0 (getto nei casseri) (*Paragrafo 6.1*). Dopo di che, è stato valutato l'effetto di cicli di bagnasciuga in una soluzione simulante l'acqua marina (*Paragrafo 6.2*).

#### 6.1 EFFETTO DELLA STAGIONATURA



*Fig. 42* Andamento impedenza dei vari provini ai diversi giorni di stagionatura

Dal grafico in (**Fig. 42**), si notano due cose:

-Tutte le miscele sono caratterizzate da un aumento dell'impedenza all'aumentare del tempo di stagionatura, questo effetto è dovuto alla progressiva idratazione della malta e alla progressiva evaporazione dell'acqua (situazione che diminuisce la conducibilità elettrica) di impasto dovuta alle reazioni chimiche tra i silicati di calcio e alluminati di calcio con l'acqua.

-Come auspicabile, la malta di riferimento REF, è quella che presenta la maggior impedenza a tutti i giorni di stagionatura, mentre il provino con aggiunte di fibre e filler RCF+BCH è il miglior conduttore tra le miscela indagate. Tra RCF e BCH invece risulta essere più impedito il provino con aggiunte di biochar (BCH).

## **6.2 EFFETTO DI CICLI DI BAGNO-ASCIUGA**

La sperimentazione si è svolta nel modo seguente; è stata fatta una prima misura di impedenza su tutti i provini senza che questi siano stati esposti a soluzioni aggressive. Dopo questa prima misurazione tutti i provini sono stati immersi in una soluzione di NaCl al 3,5% per un tempo di due giorni, con il fine di simulare l'esposizione all'acqua marina e valutare l'effetto della stessa sull'impedenza (**Fig. 43**). Al termine di questi due giorni i provini sono stati asciugati e testati di nuovo. Questa operazione è stata ripetuta per 65 giorni. Di seguito i risultati ottenuti dalle varie prove (**Fig.44**).

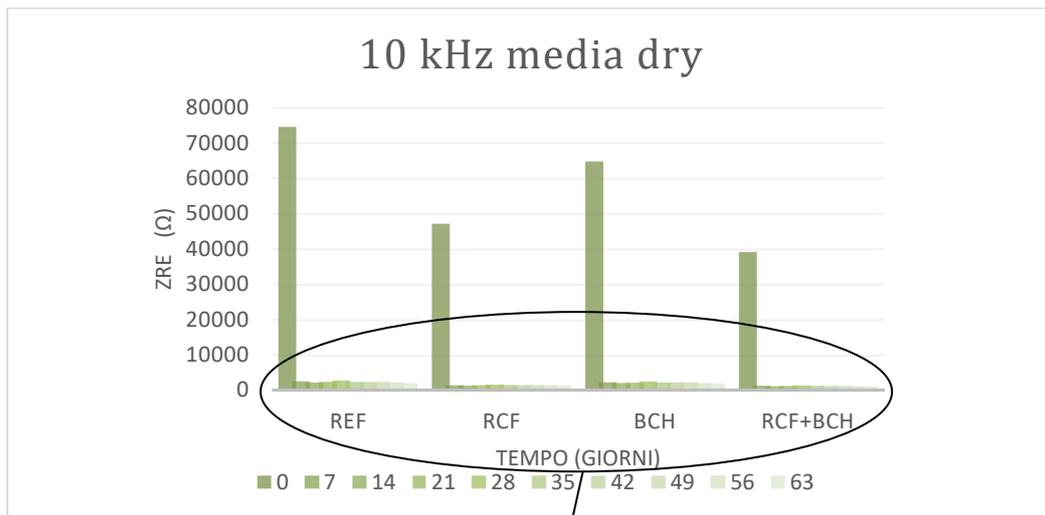


*Fig. 43 Malte immerse nella soluzione di NaCl*

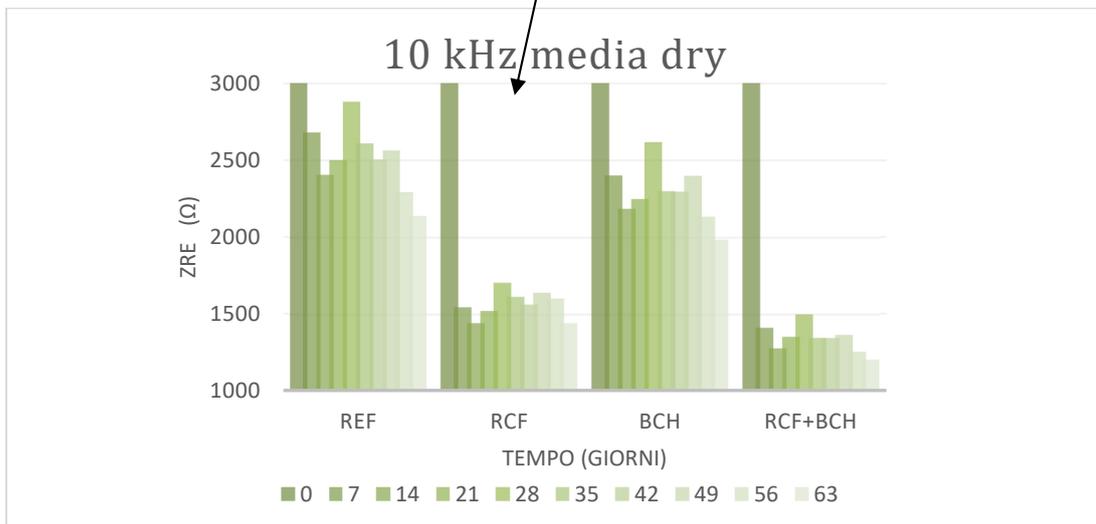
Analizzando disgiuntamente le prove fatte in asciutto, (**Fig. 45b**) (cioè dopo che il provino è stato due giorni immerso nel NaCl e testato, viene lasciato 5 giorni in condizioni ambientali) si nota come nonostante variazioni trascurabili, l'impedenza elettrica per ogni provino, diminuisce all'aumentare dei cicli di asciutto-bagnato, quindi ogni malta dopo essere stata esposta al NaCl 3,5% aumenta la propria conducibilità. Questo è dovuto al fatto che più tempo le malte vengono esposte alla soluzione, più cloruri rimangono all'interno dei provini, quindi più ioni cloruro ci sono dentro il provino più l'impedenza elettrica si abbassa. Nonostante l'esposizione si nota poi, che la malta a garantire la miglior conducibilità (minore impedenza) elettrica, è sempre la RCF+BCH, stessa cosa per quella con la più alta impedenza elettrica che rimane la malta di riferimento REF.

Se si va ad osservare il grafico ingrandito (**Fig. 45a**) si nota un picco decisamente "fuori trend" a  $t=0$ , spiegato dal fatto che i provini al primo giorno di test in asciutto non erano ancora stati a contatto con la soluzione NaCl 3,5%, e quindi non

contenevano gli ioni cloruro che negli altri giorni di test hanno abbassato l'impedenza. Anche al primo giorno comunque, il provino con la più alta impedenza elettrica risulta quello di riferimento (REF) mentre quello con la più bassa impedenza elettrica RCF+BCH.

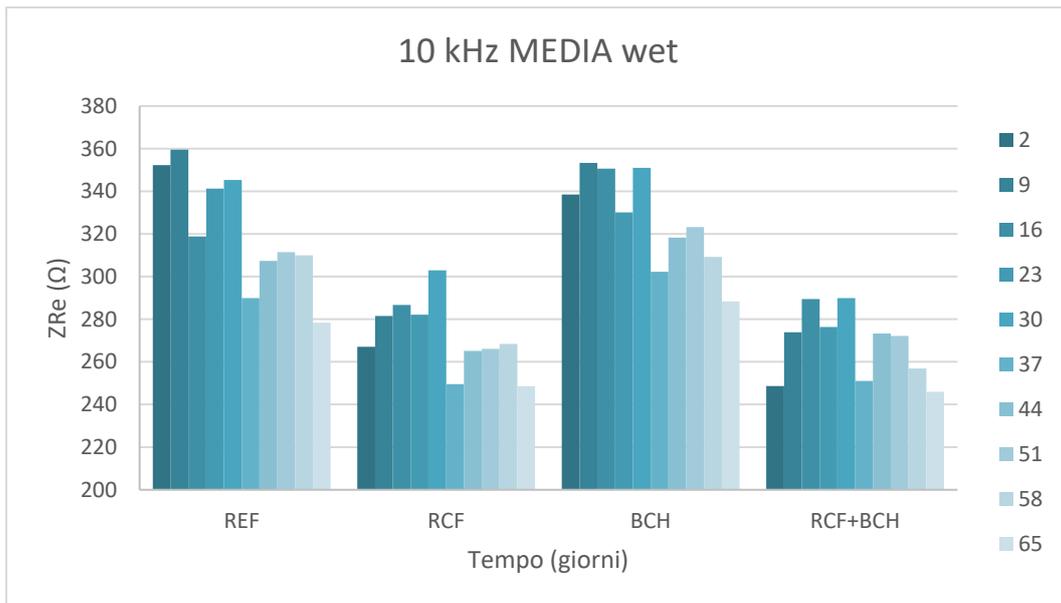


**Fig. 45a** Grafico impedenza prove in asciutto (ingrandimento)



**Fig. 45b** Grafico impedenza prove in asciutto

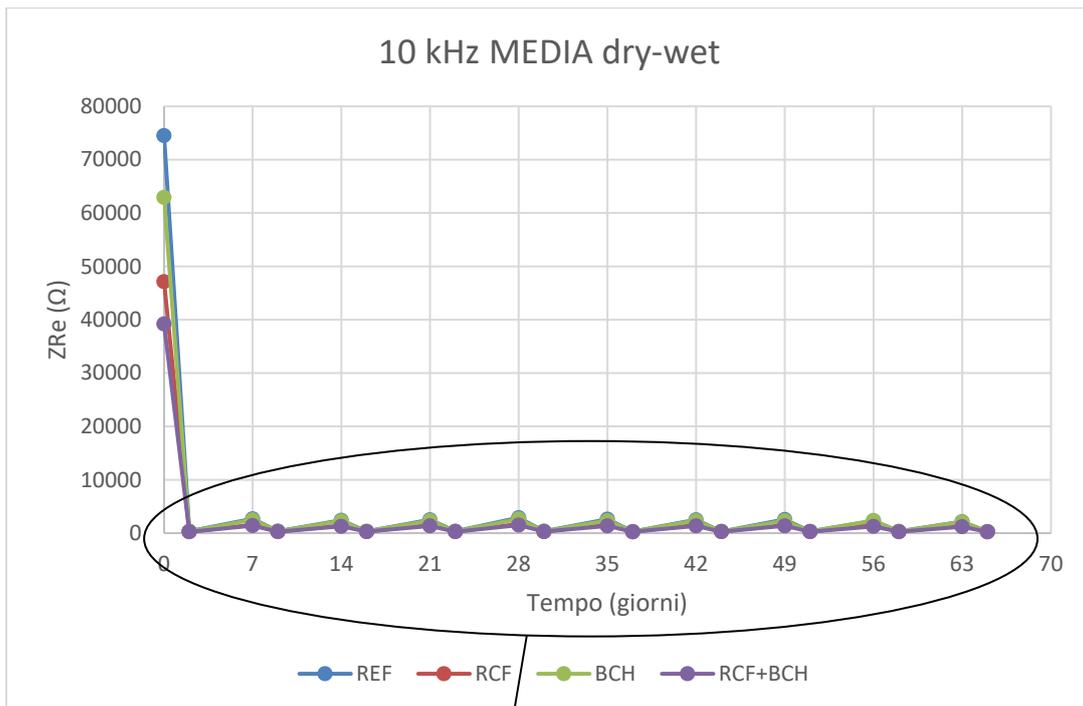
Analizzando invece le sole prove in bagnato (**Fig. 46**) (dopo due giorni di esposizione (**Fig.43**)) si potrebbero fare le stesse considerazioni precedentemente fatte, tranne che per il picco in (**Fig. 45a**), perché appunto le prove in bagnato sono iniziate subito dopo l'esposizione alla soluzione di NaCl, di conseguenza già in presenza dello ione cloruro che ne abbassa subito l'impedenza.



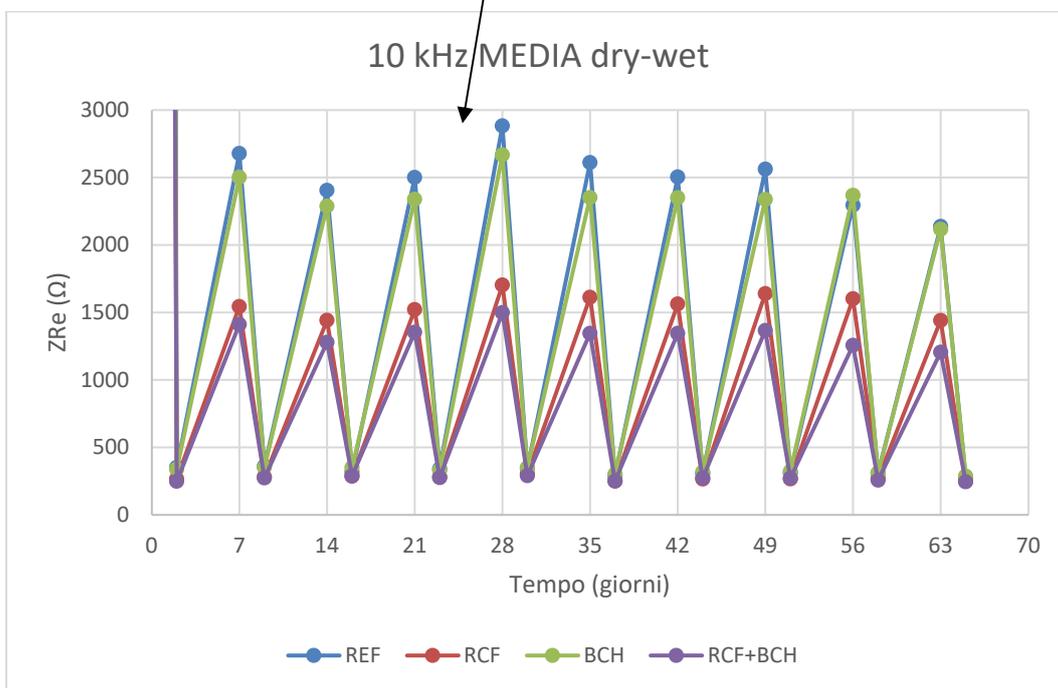
**Fig. 46** Grafico impedenza prove in bagnato

Oltre al picco, nelle prove in bagnato si nota come la differenza di impedenza elettrica tra i vari provini è meno accentuata che nelle prove in asciutto.

Andando ad unire i dati delle prove in asciutto e in bagnato (**Fig.47a, Fig. 47b**), si nota bene come i dati in asciutto (in fig.47a/b individuate dai picchi) siano caratterizzati da un'impedenza maggiore rispetto ai dati in bagnato (in fig.47a/b individuate dai minimi), trend in linea con le considerazioni fatte sinora dell'incidenza dei cloruri sull'impedenza.



**Fig. 47a** Grafico impedenza prove dry-wet



**Fig. 47b** Grafico impedenza prove dry-wet (ingrandimento)

## 7 CAPITOLO

### PROVE DI CORROSIONE

#### 7.1 FASE PRELIMINARE: Resinatura dei provini

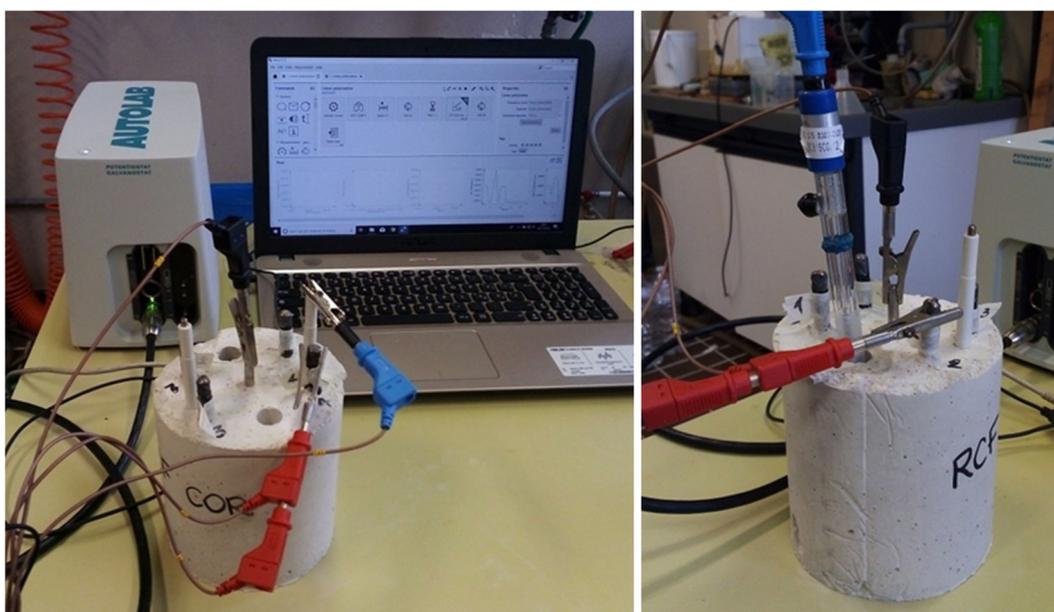
L'operazione preliminare eseguita prima di iniziare le prove di corrosione in presenza di cloruri è stata quella di resinare le due basi di ogni provino (*Fig. 48*). Si è utilizzato una resina epossidica bicomponente in modo tale da avere una penetrazione dei cloruri unidirezionale, in direzione perpendicolare alle barre di armatura. L'ingresso della soluzione contenente cloruri è consentito solamente dalla superficie laterale del provino. Le quattro barre di armatura corrugate presenti all'interno di ogni provino sono state posizionate in modo tale da garantire un copriferro dello spessore di 1,5 cm.



*Fig. 48* Provini dopo l'applicazione della resina epossidica

## 7.2 METODO DI MISURAZIONE DELLA CORROSIONE

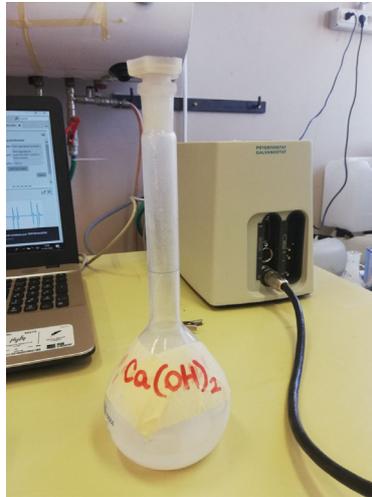
Lo strumento utilizzato per le prove di corrosione è il potenziostato/galvanostato Autolab PGSTAT 204 [1]. Lo strumento viene collegato al provino da testare mediante tre morsetti (**Fig. 49**) di cui uno collegato all'elettrodo di riferimento (RE, reference electrode), uno al contro elettrodo (CE, counter electrode) e l'altro alla barra in acciaio da analizzare (WE, working electrode, unito al WS, working sense).



*Fig. 49* Apparecchiatura di prova durante la fase di sperimentazione in asciutto

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 libera corrosione ( $E_{corr}$ ), 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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (**Fig. 50**).



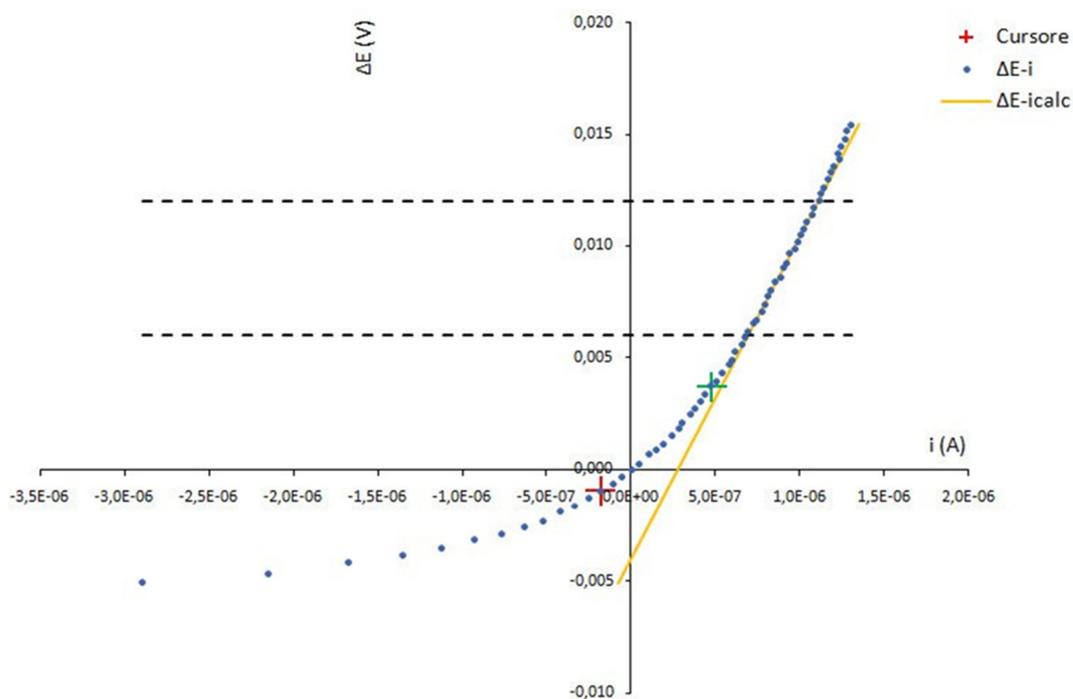
*Fig. 50* Soluzione satura di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La  $R_p$  è stata misurata con il metodo della polarizzazione lineare [2], in cui il potenziale è stato variato da  $-10$  mV a  $+10$  mV rispetto a  $E_{\text{corr}}$  (velocità di scansione =  $0,167$  mV/ se potenziale di passo  $0,244$  mV). Le prove di corrosione sono state eseguite per ogni campione in tutte le 4 barre di armatura presente, bagnato e asciutto. Le misurazioni sono state eseguite a determinati intervalli temporali, per ogni ciclo sono state effettuate misurazioni in asciutto e bagnato (**Fig. 51**) per tutti i campioni e tutte le barre. Ogni ciclo bagnato-asciutto è effettuato nel seguente modo, i provini per due giorni erano immersi nella soluzione e per i restanti 5 giorni si trovavano in asciutto.



*Fig. 51 Esempio di prova di corrosione in bagnato*

La resistenza di polarizzazione è stata determinata utilizzando la curva  $\Delta E/i$  (Fig.52) ottenuta mediante foglio di calcolo Excel.



*Fig. 52 Curva di polarizzazione ottenuta dal foglio di calcolo Excel*

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

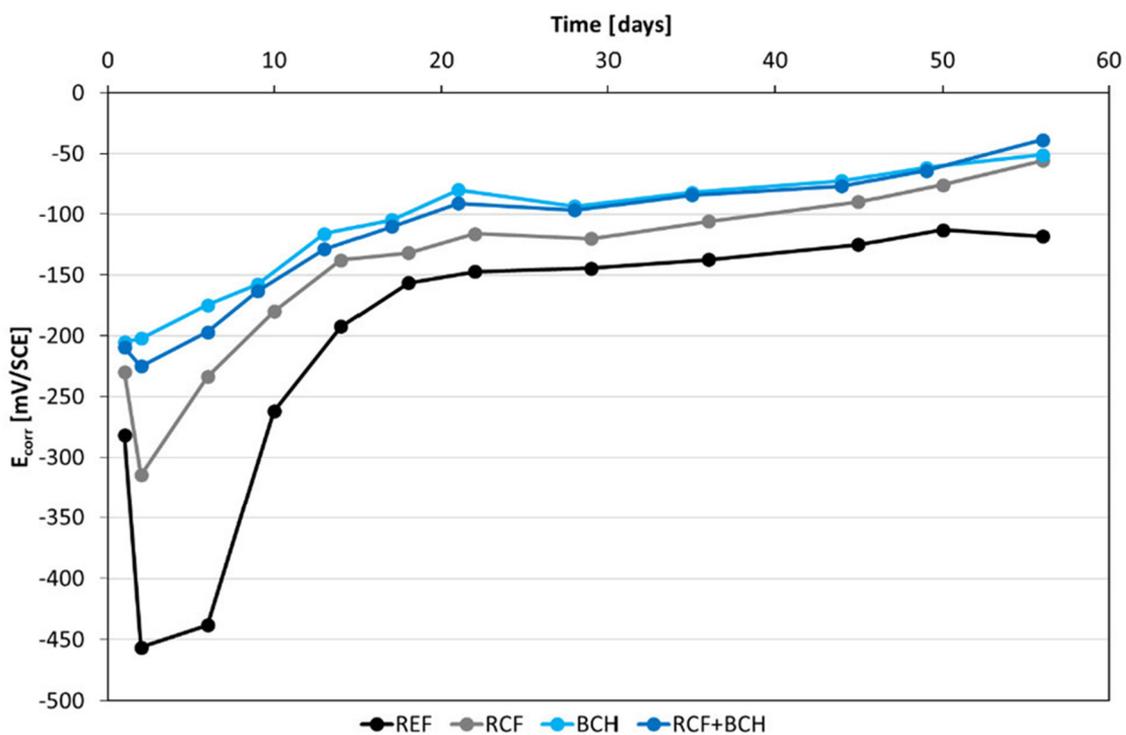
$$R[\Omega] = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

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

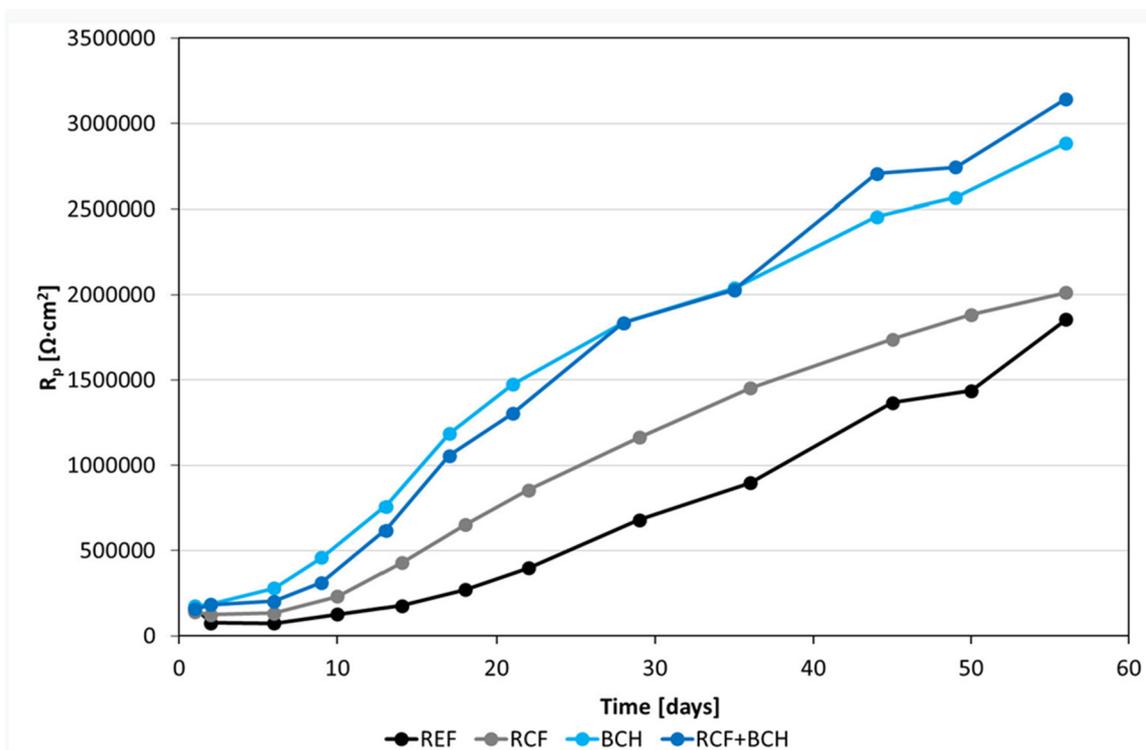
$$Rp [\Delta \cdot cm^2] = R \cdot A_b$$

### 7.3 RISULTATI PROVE IN CONDIZIONI AMBIENTALI

Nei grafici riportati di seguito in (Fig. 53 - Fig. 54) sono illustrati gli andamenti dei potenziali di corrosione e delle resistenze di polarizzazione per ogni campione di malta realizzato, durante la stagionatura prima che i provini fossero rivestiti di resina.



*Fig. 53* Andamento del potenziale di corrosione ( $E_{corr}$ ) delle armature di acciaio incorporate nella malta.



*Fig. 54 Andamento della resistenza di polarizzazione ( $R_p$ ) delle armature di acciaio incorporate nella malta.*

Osservando i risultati ottenuti dalle prove di corrosione si nota che i valori del potenziale di corrosione delle armature all'interno del campione REF mostrano una diminuzione dopo i primi due giorni dal getto, da  $-280$  mV/SCE a  $-450$  mV/SCE. La stessa tendenza è stata rilevata anche nelle armature dei RCF e BCH + RCF, in cui  $E_{corr}$  va da  $-230$  a  $-315$  mV / SCE e da  $-210$  a  $-225$  mV / SCE, rispettivamente. Solo le armature all'interno della malta BCH mostrano un andamento crescente dopo i primi giorni. Nella prima settimana sono stati registrati valori di  $E_{corr}$  molto bassi nel campione REF. Ad un valore di  $E_{corr}$  molto basso è correlato a un alto rischio di corrosione, tuttavia dopo 10 giorni dal getto, il

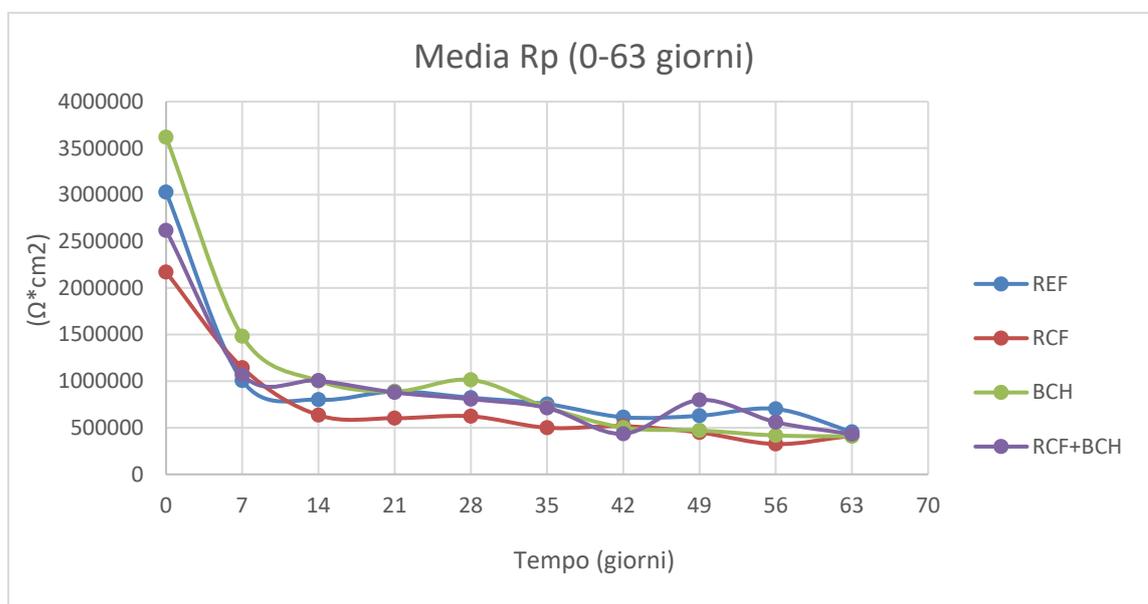
potenziale di corrosione inizia ad aumentare, raggiungendo un valore di -120 mV/SCE a 56 giorni.

Diversamente accade per le armature all'interno delle matrici cementizie con aggiunte conduttive, in cui i valori di  $E_{\text{corr}}$  aumentano fino a -50 mV/SCE dopo 56 giorni. Dai dati ricavati durante le prove si deduce che la probabilità di corrosione rimane sempre bassa per le armature inserite nelle matrici cementizie con aggiunte conduttive (RCF, BCH, RCF+BCH), mentre la probabilità di corrosione risulta elevata soprattutto nei primi 10 giorni di stagionatura per le armature immerse nel provino di riferimento REF che non contiene aggiunte conduttive, dove si registra  $E_{\text{corr}} < -275 \text{ mV} / \text{SCE}$  (secondo ASTM C876 [3] quando  $E_{\text{corr}}$  risulta inferiore a questo valore il rischio di corrosione è elevato). La tendenza della resistenza alla polarizzazione ricalca abbastanza bene l'andamento del potenziale di corrosione, infatti si ottengono valori più bassi di  $R_p$  nelle armature all'interno del provino 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. Analizzando i risultati si nota come le aggiunte conduttive forniscono valori più elevati di  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  rispetto la matrice di riferimento.

Le aggiunte conduttive hanno un effetto positivo di protezione contro la corrosione delle armature anche se aumentano la conducibilità elettrica della matrice.

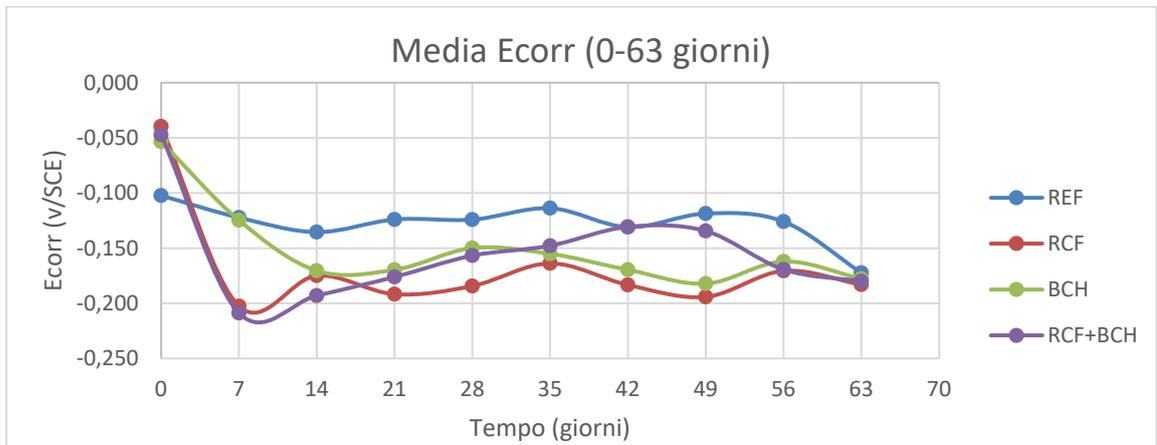
## 7.4 RISULTATI PROVE DURANTE CICLI ASCIUTTO-BAGNATO

Proprio come le prove fatte sull'impedenza, i provini oggetto di studio hanno subito cicli di asciutto-bagnato all'interno di una soluzione al 3,5% di NaCl. La prima prova è stata fatta in asciutto, dopo la quale è avvenuta la prima immersione in soluzione, immersione di durata 2 giorni. Dopo i due giorni i provini una volta asciugati vengono testati e lasciati in condizioni ambientali per 5 giorni, dopo i quali si procede ad un nuovo ciclo identico a quello appena descritto. Le prove qui esaminate hanno avuto una durata complessiva di 63 giorni, sottoponendo quindi i provini a 10 cicli di esposizione. Qui di seguito vengono riportati i grafici delle prove fatte in asciutto sia della resistenza alla polarizzazione  $R_p$  che del potenziale di corrosione  $E_{corr}$  (Fig. 55-Fig 56).



**Fig. 55** Resistenza alla polarizzazione medio delle 4 barre testate rispetto all'

SCE

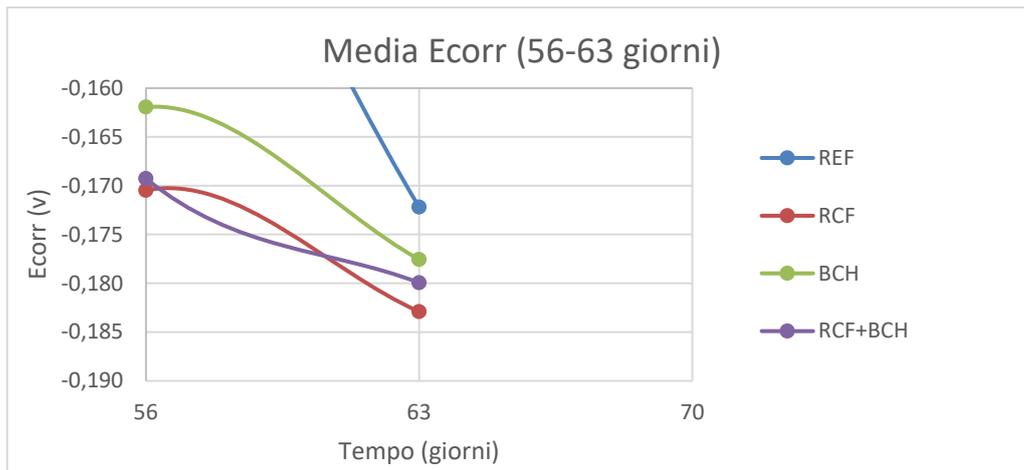


**Fig. 55** Potenziale di corrosione medio delle 4 barre testate rispetto all'SCE

Il potenziale di corrosione  $E_{corr}$  (V/SCE) è un parametro che dà un'indicazione qualitativa del rischio di corrosione delle armature metalliche immerse nelle malte, più è basso più aumenta il rischio di corrosione delle armature testate. Nello specifico, le armature che risultano essere più protette dal rischio di corrosione, sono quelle situate nella malta di riferimento (REF), in quanto per la maggior parte del tempo presentano i valori maggiori di  $E_{corr}$ .

Di preciso va da un massimo di -0,102 V/SCE a un minimo di -0,1722 V/SCE. Le armature meno protette sono quelle appartenenti alla malta RCF, che presenta valori compresi tra -0,202 V/SCE a -0,164 V/SCE, tranne che nel primo giorno di prova in cui la  $E_{corr}$  è uguale a -0,040V/SCE; valore spiegato dal fatto che il provino non era ancora stato esposto alla soluzione simulante l'ambiente aggressivo. Le malte BCH e RCF+BCH risultano avere un comportamento intermedio rispetto alle due malte appena descritte, tranne che l'RCF+BCH a 7 giorni, in cui l' $E_{corr}$  è uguale a -

0,209 (la più bassa in assoluto). A  $t=63$  si osserva una diminuzione dell' $E_{corr}$  relativa alle barre immerse nella malta di riferimento, tendente ai valori delle armature immerse nelle altre malte. (Fig. 56) In generale comunque nonostante ci sia una diminuzione dell' $E_{corr}$  il valore è sempre  $<-0,275V$  soglia posta dall'ASTM C876 al di sopra della quale il rischio di corrosione non è accettabile.



**Fig. 56** *Potenziale di corrosione medio delle 4 barre testate rispetto all' SCE (ingrandimento)*

Analizzando invece la resistenza alla polarizzazione (Fig. 55, Fig.57), il provino RCF si conferma il peggiore per quanto riguarda la protezione delle armature in esso immerse, mostrando i valori più bassi per la maggior parte delle prove. Per quanto riguarda la malta più protettiva delle armature, nel caso della  $R_p$  non si ha una malta che per tutto il tempo risulta essere migliore delle altre. In generale comunque, tralasciando alcuni picchi la  $R_p$  diminuisce all'aumentare dei cicli di bagnasciuga.



*Fig. 57 Resistenza alla polarizzazione media delle 4 barre testate rispetto all'SCE*

## Bibliografia

[1] 'Autolab PGSTAT204'. [Online]. Available: <https://www.metrohmautolab.com/Products/Echem/CompactNonModular/PGSTAT204.html>. [Accessed: 12-Nov-2019].

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

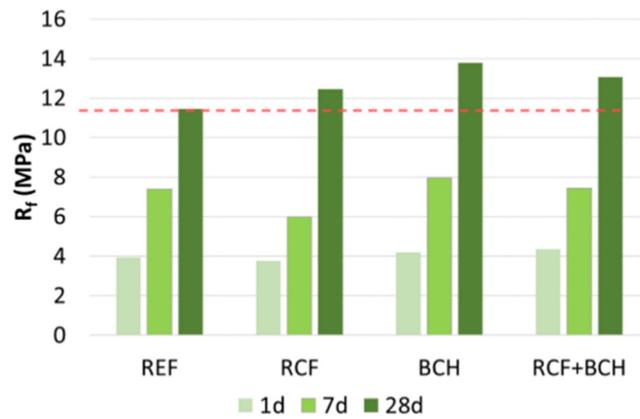
[3] Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.

## **8 CAPITOLO**

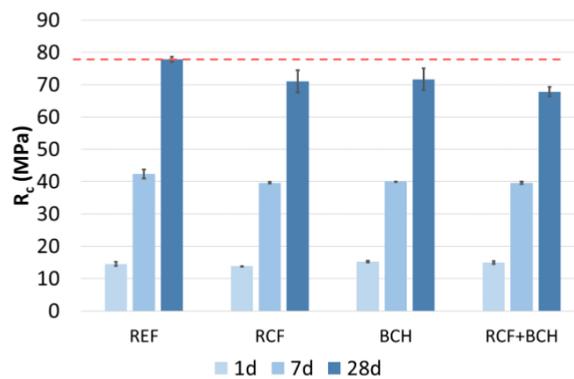
### **CONCLUSIONI**

In questo lavoro di tesi, inserito all'interno del progetto EnDurCrete, sono state testate diverse tipologie di malte cementizie contenenti aggiunte conduttive per lo sviluppo di un nuovo materiale composito autodiagnosticante che permette di realizzare sensori intelligenti per il monitoraggio strutturale. Inserendo nella matrice cementizia una certa quantità di fibre di carbonio e filler conduttivi, è possibile ottenere una rete di conduttori che viene localmente interrotta in presenza di danneggiamento dovuto alla variazione della risposta elettrica. Il seguente lavoro di tesi ha avuto come scopo quello di analizzare l'andamento della corrosione per verificare se effettivamente con un materiale più conduttivo aumenta il rischio di corrosione delle armature immerse. Sono state quindi realizzate quattro malte cementizie: una di riferimento senza aggiunte conduttive (REF), una realizzata con fibre di carbonio riciclate (RCF), una contenente biochar come filler conduttivo (BCH) e una realizzata con biochar e fibre di carbonio riciclate (RCF+BCH). In particolare, si è andato ad analizzare il comportamento corrosivo delle barre di armatura immerse in suddette malte sia in condizioni ambientali durante i primi due mesi di stagionatura sia in condizioni aggressive durante i cicli di asciutto e bagnato in ambiente ricco di cloruri. Dai risultati della sperimentazione sulle prove in condizioni ambientali si nota come l'impedenza e la resistenza meccanica

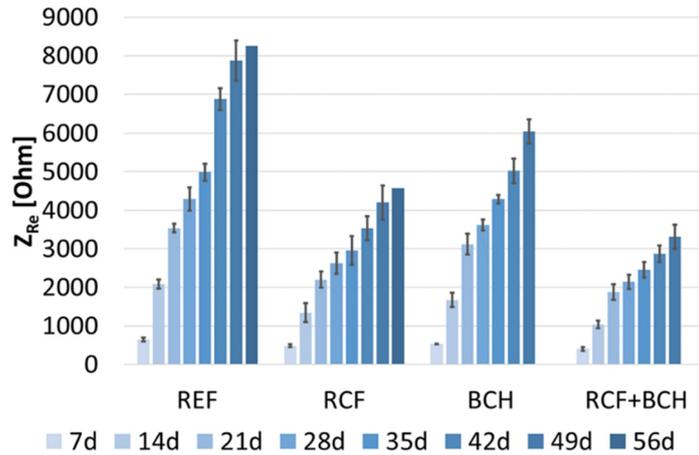
aumentano all'aumentare del tempo di stagionatura. I valori di resistenza a compressione sono leggermente inferiori a confronto del materiale di riferimento (Fig. 58), mentre per la resistenza a flessione si registrano valori superiori rispetto il campione di riferimento (Fig. 59). Le aggiunte conduttive all'interno delle malte hanno fatto registrare un aumento in termini di conducibilità sia utilizzando biochar che fibre riciclate da sole o insieme (Fig. 60).



**Fig. 58** Resistenza meccanica a flessione

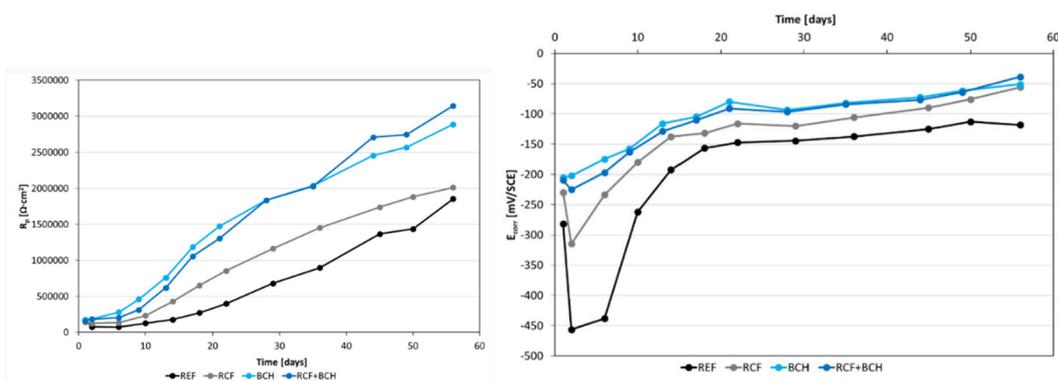


**Fig. 59** Resistenza meccanica a compressione



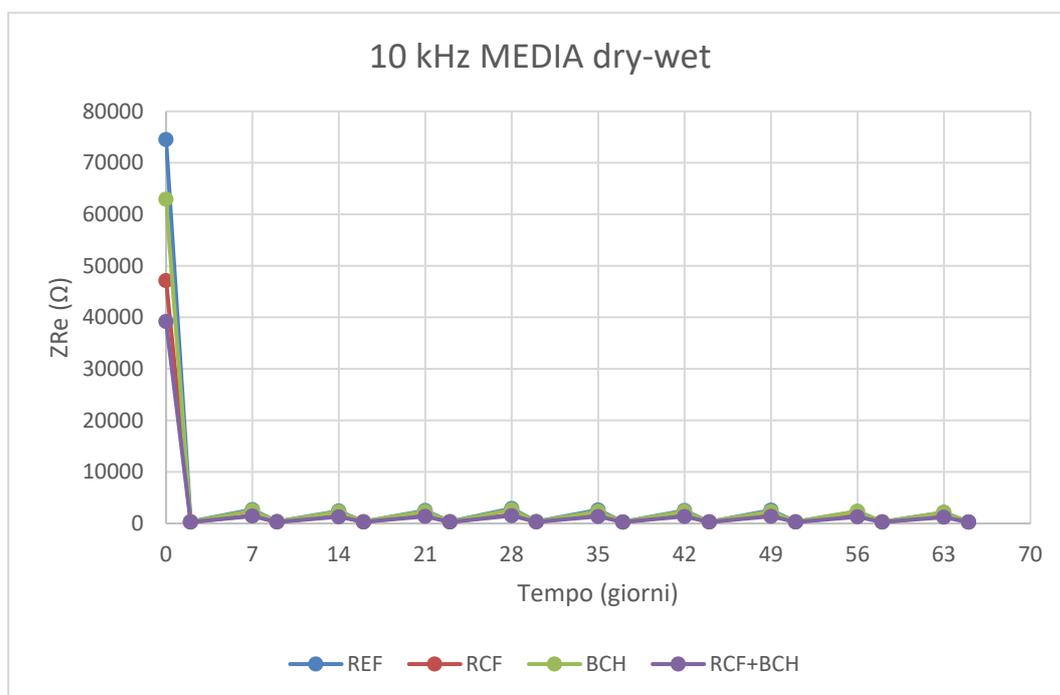
**Fig. 60** Impedenza elettrica (a 10 kHz)

Dai risultati ottenuti durante le prove di corrosione in condizioni ambientali, si nota come la probabilità di corrosione risulta bassa nelle malte contenute biochar e fibre di carbonio riciclate, sia utilizzate separatamente che in combinazione. L'andamento che è stato notato è che la malta di riferimento presenta un elevato rischio di corrosione nei primi 10 giorni. Dopo 56 giorni dal getto, le armature immerse nella malta RCF + BCH mostrano la più alta resistenza di polarizzazione. Confrontando i valori ottenuti, è possibile notare che le aggiunte conduttive forniscono alle barre di armatura immerse valori più elevati di  $E_{corr}$  e  $R_p$  rispetto alla malta di riferimento (Fig. 61)



**Fig. 61** Andamento del potenziale di corrosione e della resistenza di polarizzazione nelle diverse malte durante la stagionatura.

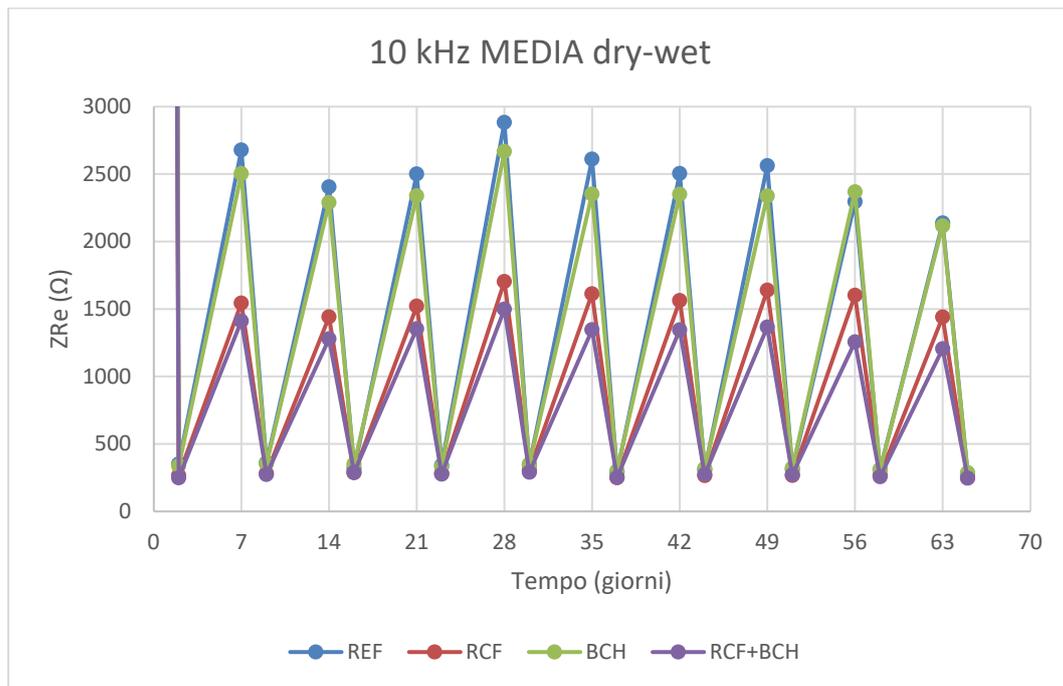
Analizzando i valori dell'impedenza elettrica sotto l'azione aggressiva durante cicli asciutto bagnato in una soluzione ricca di cloruri, si possono trarre le seguenti conclusioni. Prima di iniziare i cicli bagnato-asciutto il valore massimo di impedenza elettrica è mostrato dal materiale di riferimento (senza aggiunte conduttive). Le tre malte con aggiunte conduttive presentano un'impedenza inferiore rispetto alla malta di riferimento. Il valore di conducibilità elettrica maggiore è stato registrato dalla malta con la combinazione fibre e biochar (Fig. 62).



**Fig. 62** Grafico impedenza prove dry-wet

Quando i provini vengono sottoposti ai cicli di asciutto-bagnato si registrano valori molto simili sia solo nella misurazione in asciutto. I valori di impedenza elettrica maggiori sono stati registrati nelle misure in asciutto, mentre la conducibilità

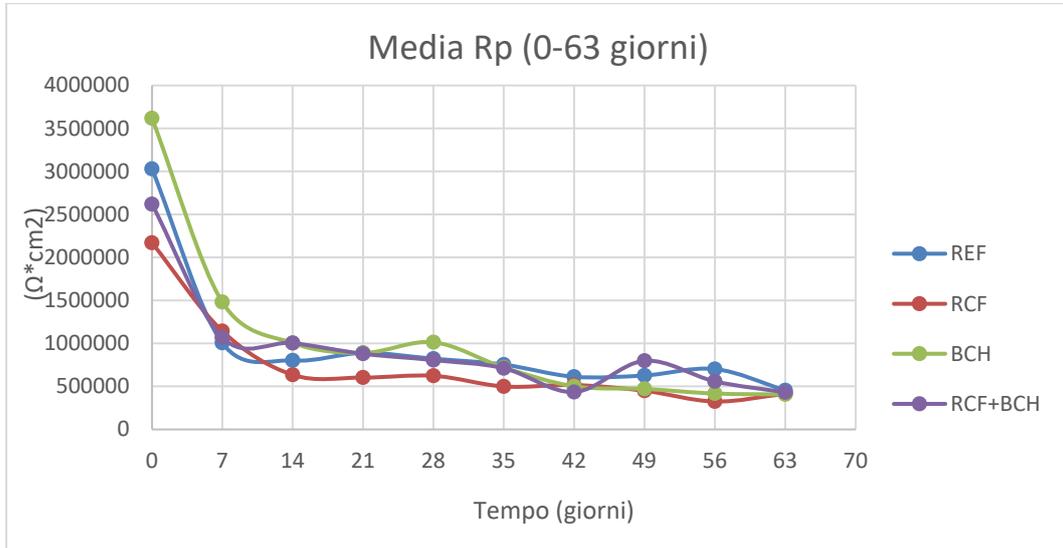
elettrica aumenta nelle misure in bagnato. La tendenza mostra una maggiore impedenza elettrica nel provino di riferimento e in quello contenente solo biochar, mentre la maggiore conducibilità elettrica è stata misurata nella malta contenente le fibre di carbonio RCF e nella malta con la combinazione fibre e biochar (Fig. 63).



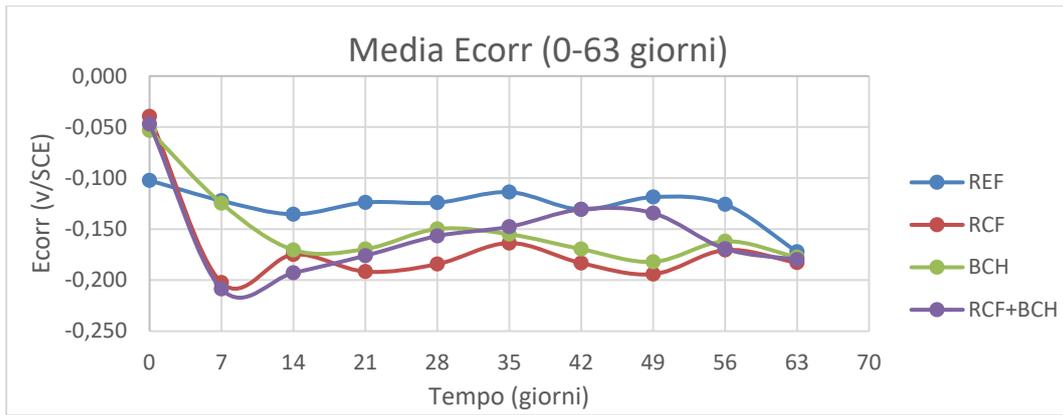
**Fig. 62** Grafico impedenza prove dry-wet (ingrandimento)

Per quanto riguarda l'andamento della corrosione delle armature in acciaio sotto l'azione aggressiva durante cicli asciutto-bagnato in una soluzione ricca di cloruri, questo dipende molto dal tipo di aggiunta conduttiva utilizzata. I dati sperimentali mostrano che il provino di riferimento REF possiede i valori di potenziale di libera corrosione maggiore, mentre la malta con al suo interno le fibre di carbonio, registra il valore più basso che potrebbe indicare un maggiore rischio di corrosione. I valori del potenziale di corrosione non sono del tutto confermati dalle misure di resistenza

di polarizzazione in cui si nota che mentre i valori più bassi di resistenza di polarizzazione sono stati registrati dal provino contenente fibre di carbonio RCF, i valori di  $R_p$  maggiori dipendono molto dal tempo considerato, infatti in alcuni casi sono stati registrati dalla malta contenente biochar (BCH) e dalla malta contenente biochar e fibre di carbonio (RCF+BCH), mentre in altri dalla malta di riferimento REF. A  $t=63$  le armature con  $R_p$  maggiore sono quelle immerse nel provino di malta REF. Le malte con aggiunta di biochar, nonostante siano molto più conduttive della miscela di riferimento sembrano però non presentare rischi di corrosione elevati rispetto alla soglia limite. In alcuni giorni di prova, risultano addirittura più protettive nei confronti delle armature rispetto alla malta di riferimento, sia durante la fase di stagionatura sia durante l'esposizione all'azione aggressiva indotta dai cloruri. (Fig. 63-Fig. 64)



**Fig. 63** Resistenza alla polarizzazione media delle 4 barre testate rispetto all' SCE



**Fig. 64** Potenziale di corrosione medio delle 4 barre testate rispetto all' SCE

# APPENDICE

## IMPEDENZA ELETTRICA

**Tab. 8** Impedenza elettrica del campione REF A in condizioni asciutte.

REF A DRY			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
25/05/2020	0	587.20	78373.98	70763.45	60205.40	53384.69	40411.84
01/06/2020	7	587.23	2973.39	2879.57	2811.72	2774.66	2701.38
08/06/2020	14	588.95	2616.20	2533.00	2472.99	2440.28	2375.47
15/06/2020	21	589.20	2741.03	2656.44	2588.16	2553.09	2481.86
22/06/2020	28	588.72	3127.63	3016.22	2933.89	2888.40	2798.08
29/06/2020	35	588.64	2822.95	2725.00	2656.69	2621.20	2551.31
06/07/2020	42	589.46	2685.28	2602.38	2539.79	2504.81	2438.56
13/07/2020	49	589.80	2715.37	2631.30	2564.69	2530.40	2460.40
20/07/2020	56	589.72	2337.49	2275.58	2227.16	2200.12	2150.07
27/07/2020	63	591.97	2219.66	2156.31	2110.24	2085.11	2037.04

**Tab. 9** Impedenza elettrica del campione REF B in condizioni asciutte.

REF B DRY			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
25/05/2020	0	581.97	87608.06	78253.84	66691.63	59317.84	44596.65
01/06/2020	7	582.00	2558.51	2478.07	2422.71	2393.29	2338.02
08/06/2020	14	583.74	2352.86	2277.42	2225.73	2199.24	2150.33
15/06/2020	21	584.03	2420.71	2344.31	2292.34	2264.65	2215.00
22/06/2020	28	583.49	2847.42	2748.70	2677.67	2640.82	2570.50
29/06/2020	35	583.16	2582.49	2497.80	2437.34	2406.50	2347.94
06/07/2020	42	584.31	2480.12	2405.92	2351.86	2323.60	2272.10
13/07/2020	49	584.78	2571.59	2492.80	2434.16	2403.36	2346.91
20/07/2020	56	584.90	2380.02	2315.34	2266.40	2240.72	2193.34
27/07/2020	63	586.81	2179.93	2118.90	2073.78	2050.96	2008.42

**Tab. 10** Impedenza elettrica media tra il campione REF A e REF B in condizioni asciutte.

REF DRY MEDIA			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
25/05/2020	0	584.59	82991.02	74508.65	63448.52	56351.27	42504.25
01/06/2020	7	584.62	2765.95	2678.82	2617.22	2583.97	2519.70
08/06/2020	14	586.35	2484.53	2405.21	2349.36	2319.76	2262.90
15/06/2020	21	586.62	2580.87	2500.37	2440.25	2408.87	2348.43
22/06/2020	28	586.11	2987.53	2882.46	2805.78	2764.61	2684.29
29/06/2020	35	585.90	2702.72	2611.40	2547.01	2513.85	2449.62
06/07/2020	42	586.89	2582.70	2504.15	2445.83	2414.21	2355.33
13/07/2020	49	587.29	2643.48	2562.05	2499.43	2466.88	2403.66
20/07/2020	56	587.31	2358.76	2295.46	2246.78	2220.42	2171.71
27/07/2020	63	589.39	2199.80	2137.61	2092.01	2068.04	2022.73

**Tab. 11** Impedenza elettrica del campione RCF A in condizioni asciutte.

RCF A DRY			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
25/05/2020	0	583.90	65327.55	51938.93	43215.20	38028.12	28527.68
01/06/2020	7	583.93	2370.67	1619.13	1464.33	1422.53	1365.84
08/06/2020	14	585.43	2138.94	1489.95	1339.57	1296.67	1240.58
15/06/2020	21	585.74	2215.43	1569.38	1414.06	1368.71	1304.93
22/06/2020	28	585.26	2521.91	1776.95	1603.31	1550.77	1477.92
29/06/2020	35	584.82	2339.27	1659.20	1487.89	1436.78	1366.65
06/07/2020	42	586.15	2216.18	1598.62	1429.85	1377.83	1305.74
13/07/2020	49	586.55	2249.47	1627.30	1454.62	1399.97	1324.75
20/07/2020	56	586.73	2200.64	1620.63	1448.98	1392.81	1314.78
27/07/2020	63	588.30	2029.85	1497.30	1336.72	1284.24	1211.10

**Tab. 12** Impedenza elettrica del campione REF B in condizioni asciutte.

RCF B DRY			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
25/05/2020	0	599.15	53180.91	42311.27	34850.35	30403.08	22508.32
01/06/2020	7	599.18	2107.35	1469.59	1333.17	1296.01	1245.93
08/06/2020	14	600.64	1974.32	1393.81	1258.43	1219.76	1167.92
15/06/2020	21	601.05	2065.90	1473.00	1334.46	1292.55	1238.86
22/06/2020	28	600.57	2299.79	1630.41	1474.93	1428.03	1362.00
29/06/2020	35	600.51	2214.27	1566.80	1410.74	1363.56	1297.94
06/07/2020	42	601.63	2124.31	1527.10	1370.56	1321.91	1254.60
13/07/2020	49	601.86	2313.64	1652.75	1486.15	1435.81	1360.28
20/07/2020	56	601.97	2167.23	1583.25	1420.25	1367.71	1293.84
27/07/2020	63	604.04	1877.27	1385.51	1239.77	1192.45	1125.76

**Tab. 13** Impedenza elettrica media tra il campione RCF A e RCF B in condizioni asciutte.

RCF DRY MEDIA			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
25/05/2020	0	591.53	59254.23	47125.10	39032.78	34215.60	25518.00
01/06/2020	7	591.56	2239.01	1544.36	1398.75	1359.27	1305.89
08/06/2020	14	593.04	2056.63	1441.88	1299.00	1258.22	1204.25
15/06/2020	21	593.40	2140.67	1521.19	1374.26	1330.63	1271.90
22/06/2020	28	592.92	2410.85	1703.68	1539.12	1489.40	1419.96
29/06/2020	35	592.67	2276.77	1613.00	1449.32	1400.17	1332.30
06/07/2020	42	593.89	2170.25	1562.86	1400.21	1349.87	1280.17
13/07/2020	49	594.21	2281.56	1640.03	1470.39	1417.89	1342.52
20/07/2020	56	594.35	2183.94	1601.94	1434.62	1380.26	1304.31
27/07/2020	63	596.17	1953.56	1441.41	1288.25	1238.35	1168.43

**Tab. 14** Impedenza elettrica del campione BCH A in condizioni asciutte.

BCH A DRY			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
25/05/2020	0	592.47	76631.76	66574.02	56375.29	50123.44	37996.44
01/06/2020	7	592.50	2430.72	2298.57	2213.57	2174.70	2109.12
08/06/2020	14	594.21	2193.73	2079.27	2004.60	1970.23	1912.89
15/06/2020	21	594.79	2271.12	2155.92	2078.61	2043.89	1983.53
22/06/2020	28	594.35	2722.19	2565.91	2463.41	2416.62	2335.48
29/06/2020	35	594.49	2373.08	2244.91	2159.48	2120.98	2055.01
06/07/2020	42	595.43	2360.70	2239.08	2156.26	2117.91	2052.15
13/07/2020	49	595.67	2590.74	2457.77	2356.91	2313.68	2237.47
20/07/2020	56	595.20	1984.06	1897.55	1837.69	1810.18	1761.87
27/07/2020	63	598.32	1937.15	1849.57	1789.96	1762.07	1713.92

**Tab. 15** Impedenza elettrica del campione BCH B in condizioni asciutte.

BCH B DRY			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
25/05/2020	0	581.04	71573.49	62921.62	54564.59	49295.13	38195.17
01/06/2020	7	581.07	2651.90	2502.65	2407.50	2364.98	2296.02
08/06/2020	14	582.82	2421.24	2288.58	2203.52	2165.19	2103.62
15/06/2020	21	583.43	2479.27	2339.08	2255.06	2216.37	2150.98
22/06/2020	28	582.98	2834.04	2667.55	2560.14	2512.23	2431.57
29/06/2020	35	583.02	2488.66	2352.09	2263.87	2223.71	2158.08
06/07/2020	42	584.01	2482.65	2350.15	2261.97	2221.87	2153.85
13/07/2020	49	584.71	2466.29	2337.91	2252.20	2211.90	2141.41
20/07/2020	56	586.81	2497.58	2368.77	2281.64	2241.09	2170.49
27/07/2020	63	586.93	2230.40	2116.95	2039.79	2004.03	1942.28

**Tab. 16** Impedenza elettrica media tra il campione BCH A e BCH B in condizioni asciutte.

BCH DRY MEDIA			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	( $\Omega$ )				
25/05/2020	0	586.76	74102.63	64747.82	55469.94	49709.29	38095.81
01/06/2020	7	586.79	2541.31	2400.61	2310.54	2269.84	2202.57
08/06/2020	14	588.52	2307.49	2183.93	2104.06	2067.71	2008.26
15/06/2020	21	589.11	2375.20	2247.50	2166.84	2130.13	2067.26
22/06/2020	28	588.67	2778.12	2616.73	2511.78	2464.43	2383.53
29/06/2020	35	588.76	2430.87	2298.50	2211.68	2172.35	2106.55
06/07/2020	42	589.72	2421.68	2294.62	2209.12	2169.89	2103.00
13/07/2020	49	590.19	2528.52	2397.84	2304.56	2262.79	2189.44
20/07/2020	56	591.01	2240.82	2133.16	2059.67	2025.64	1966.18
27/07/2020	63	592.63	2083.78	1983.26	1914.88	1883.05	1828.10

**Tab. 17** Impedenza elettrica del campione RCF+BCH A in condizioni asciutte.

RCF+BCH A DRY			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	( $\Omega$ )				
25/05/2020	0	587.07	46714.32	37118.37	30595.64	26853.74	20244.36
01/06/2020	7	587.10	1891.15	1293.41	1161.18	1122.41	1070.60
08/06/2020	14	589.06	1679.78	1158.03	1035.80	999.25	950.74
15/06/2020	21	589.52	1763.17	1230.34	1101.88	1063.39	1009.12
22/06/2020	28	589.20	1932.91	1345.61	1208.17	1165.81	1107.08
29/06/2020	35	589.10	1746.14	1215.85	1082.90	1043.86	989.90
06/07/2020	42	590.20	1706.30	1204.79	1072.01	1031.27	976.49
13/07/2020	49	590.80	1727.19	1226.69	1090.33	1049.32	992.03
20/07/2020	56	593.07	1690.81	1216.86	1082.66	1040.07	981.98
27/07/2020	63	593.19	1538.14	1112.05	987.34	947.65	893.09

**Tab. 18** Impedenza elettrica del campione RCF+BCH B in condizioni asciutte.

RCF+BCH B DRY			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
25/05/2020	0	573.48	51654.69	41268.07	34099.32	29860.92	22238.32
01/06/2020	7	573.51	2231.08	1529.92	1378.71	1334.65	1276.44
08/06/2020	14	575.44	2021.01	1399.04	1255.55	1212.96	1156.68
15/06/2020	21	575.86	2106.10	1476.86	1325.98	1280.26	1219.50
22/06/2020	28	575.49	2356.88	1652.28	1488.08	1437.80	1367.01
29/06/2020	35	575.51	2102.52	1475.87	1318.94	1271.21	1207.04
06/07/2020	42	576.38	2096.14	1485.02	1324.48	1275.00	1207.24
13/07/2020	49	576.68	2111.08	1505.87	1341.55	1290.10	1221.47
20/07/2020	56	579.04	1778.33	1295.80	1151.65	1106.11	1045.11
27/07/2020	63	579.16	1790.10	1299.08	1153.63	1107.94	1046.90

**Tab. 19** Impedenza elettrica media tra il campione RCF+BCH A e RCF+BCH B in condizioni asciutte.

RCF+BCH DRY MEDIA			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
25/05/2020	0	580.28	49184.51	39193.22	32347.48	28357.33	21241.34
01/06/2020	7	580.31	2061.12	1411.67	1269.95	1228.53	1173.52
08/06/2020	14	582.25	1850.40	1278.54	1145.68	1106.11	1053.71
15/06/2020	21	582.69	1934.64	1353.60	1213.93	1171.83	1114.31
22/06/2020	28	582.35	2144.90	1498.95	1348.13	1301.81	1237.05
29/06/2020	35	582.31	1924.33	1345.86	1200.92	1157.54	1098.47
06/07/2020	42	583.29	1901.22	1344.91	1198.25	1153.14	1091.87
13/07/2020	49	583.74	1919.14	1366.28	1215.94	1169.71	1106.75
20/07/2020	56	586.06	1734.57	1256.33	1117.16	1073.09	1013.55
27/07/2020	63	586.18	1664.12	1205.57	1070.49	1027.80	970.00

**Tab. 20** Impedenza elettrica del campione REF A in condizioni bagnate.

REF A WET			FREQUENZA				
DATA	TEMPO	PESO	1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
	(giorni)	(g)	Z <sub>Re</sub>				
			(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	604.99	380.79	373.34	370.44	368.96	366.49
03/06/2020	9	604.68	363.68	363.80	362.72	362.00	360.68
10/06/2020	16	603.93	364.81	365.03	364.15	363.47	362.08
17/06/2020	23	603.85	335.94	334.50	331.84	331.19	329.52
24/06/2020	30	604.10	350.88	347.54	345.72	344.77	343.48
01/07/2020	37	604.48	296.14	291.64	290.27	289.51	288.57
08/07/2020	44	604.95	319.89	316.32	314.50	313.48	312.34
15/07/2020	51	605.89	318.08	314.92	312.77	312.11	310.32
22/07/2020	58	604.10	310.69	308.48	306.92	306.22	304.89
29/07/2020	65	604.07	278.05	276.54	275.96	275.30	274.21

**Tab. 21** Impedenza elettrica del campione REF B in condizioni bagnate.

REF B WET			FREQUENZA				
DATA	TEMPO	PESO	1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
	(giorni)	(g)	Z <sub>Re</sub>				
			(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	600.42	334.78	331.10	328.19	326.91	324.92
03/06/2020	9	599.45	358.14	355.28	353.08	351.96	350.81
10/06/2020	16	598.86	271.86	272.50	271.80	271.29	271.05
17/06/2020	23	598.61	350.07	348.02	346.67	345.15	343.60
24/06/2020	30	598.83	344.55	343.12	341.33	340.24	339.31
01/07/2020	37	599.26	289.34	288.10	287.74	287.15	287.44
08/07/2020	44	599.86	298.74	298.37	298.91	298.89	299.67
15/07/2020	51	600.67	308.41	308.03	307.05	306.27	306.82
22/07/2020	58	599.27	312.68	311.47	309.89	309.17	308.49
29/07/2020	65	599.24	280.48	280.16	279.08	278.81	278.88

**Tab. 22** Impedenza elettrica media tra il campione REF A e REF B in condizioni bagnate.

REF WET MEDIA			FREQUENZA				
DATA	TEMPO	PESO	1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
	(giorni)	(g)	Z <sub>Re</sub>				
			(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	602.71	357.78	352.22	349.31	347.94	345.71
03/06/2020	9	602.07	360.91	359.54	357.90	356.98	355.74
10/06/2020	16	601.40	318.34	318.77	317.98	317.38	316.56
17/06/2020	23	601.23	343.00	341.26	339.26	338.17	336.56
24/06/2020	30	601.47	347.71	345.33	343.52	342.51	341.40
01/07/2020	37	601.87	292.74	289.87	289.00	288.33	288.01
08/07/2020	44	602.41	309.31	307.34	306.71	306.19	306.01
15/07/2020	51	603.28	313.24	311.48	309.91	309.19	308.57
22/07/2020	58	601.69	311.68	309.97	308.40	307.69	306.69
29/07/2020	65	601.66	279.26	278.35	277.52	277.05	276.55

**Tab. 23** Impedenza elettrica del campione RCF A in condizioni bagnate.

RCF A WET			FREQUENZA				
DATA	TEMPO	PESO	1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
	(giorni)	(g)	Z <sub>Re</sub>				
			(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	602.92	330.22	272.16	230.91	216.49	199.24
03/06/2020	9	601.21	321.92	277.92	242.04	226.88	207.16
10/06/2020	16	600.41	312.67	279.03	246.37	230.97	209.48
17/06/2020	23	600.23	308.12	276.88	245.31	229.36	206.87
24/06/2020	30	599.90	338.94	302.23	270.29	254.24	230.91
01/07/2020	37	600.88	274.09	248.45	224.97	211.98	191.59
08/07/2020	44	601.39	282.22	258.87	235.08	221.73	200.30
15/07/2020	51	602.19	282.83	260.29	236.53	222.89	201.23
22/07/2020	58	600.63	288.42	264.62	240.55	226.64	204.59
29/07/2020	65	600.60	265.81	244.80	223.55	211.32	190.53

**Tab. 24** Impedenza elettrica del campione RCF B in condizioni bagnate.

RCF B WET			FREQUENZA				
DATA	TEMPO	PESO	1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
	(giorni)	(g)	Z <sub>Re</sub>				
			(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	618.29	318.49	261.96	222.05	208.41	192.40
03/06/2020	9	616.52	335.45	285.03	248.14	232.91	213.11
10/06/2020	16	615.73	336.75	294.36	259.92	243.86	221.75
17/06/2020	23	615.34	322.41	287.39	255.32	238.99	216.30
24/06/2020	30	615.70	344.18	303.55	269.70	252.69	228.31
01/07/2020	37	616.27	278.46	250.67	227.03	213.72	192.90
08/07/2020	44	616.73	303.11	271.29	244.43	229.31	206.39
15/07/2020	51	617.50	300.27	271.86	245.76	230.96	207.75
22/07/2020	58	615.85	298.62	272.24	247.25	232.87	210.16
29/07/2020	65	615.82	274.18	252.39	230.59	217.47	195.90

**Tab. 25** Impedenza elettrica media tra il campione RCF A e RCF B in condizioni bagnate.

RCF WET MEDIA			FREQUENZA				
DATA	TEMPO	PESO	1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
	(giorni)	(g)	Z <sub>Re</sub>				
			(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	610.61	324.35	267.06	226.48	212.45	195.82
03/06/2020	9	608.87	328.68	281.47	245.09	229.89	210.13
10/06/2020	16	608.07	324.71	286.69	253.15	237.42	215.61
17/06/2020	23	607.79	315.27	282.14	250.31	234.18	211.58
24/06/2020	30	607.80	341.56	302.89	269.99	253.46	229.61
01/07/2020	37	608.58	276.27	249.56	226.00	212.85	192.24
08/07/2020	44	609.06	292.67	265.08	239.76	225.52	203.34
15/07/2020	51	609.85	291.55	266.07	241.15	226.93	204.49
22/07/2020	58	608.24	293.52	268.43	243.90	229.75	207.38
29/07/2020	65	608.21	269.99	248.60	227.07	214.39	193.22

**Tab. 26** Impedenza elettrica del campione BCH A in condizioni bagnate.

BCH A WET			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	611.50	301.38	296.37	291.82	289.47	285.53
03/06/2020	9	610.16	305.89	305.35	301.70	299.79	296.64
10/06/2020	16	609.43	300.38	298.92	295.14	293.52	290.28
17/06/2020	23	609.37	288.14	283.64	279.46	277.64	274.40
24/06/2020	30	609.60	316.79	312.21	307.72	305.47	301.77
01/07/2020	37	610.14	265.81	263.32	260.66	259.18	256.52
08/07/2020	44	610.67	283.99	281.56	278.38	277.01	274.14
15/07/2020	51	611.64	277.17	275.37	272.93	271.40	268.64
22/07/2020	58	610.37	262.56	261.10	258.97	257.46	255.19
29/07/2020	65	610.34	248.09	246.09	244.34	243.51	241.89

**Tab. 27** Impedenza elettrica del campione BCH B in condizioni bagnate.

BCH B WET			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	599.98	386.64	380.53	375.01	372.15	367.45
03/06/2020	9	598.63	400.48	401.26	398.75	396.74	393.01
10/06/2020	16	598.02	403.02	402.31	398.96	396.79	392.92
17/06/2020	23	597.84	379.88	376.55	371.54	368.94	364.17
24/06/2020	30	598.20	392.73	389.79	386.57	384.60	381.13
01/07/2020	37	598.80	342.04	341.15	337.76	335.92	332.42
08/07/2020	44	599.49	357.39	355.04	351.34	349.31	346.02
15/07/2020	51	600.43	378.52	370.99	365.43	362.88	357.78
22/07/2020	58	599.37	363.34	357.32	352.57	350.26	346.33
29/07/2020	65	599.34	334.87	330.60	328.12	326.61	323.45

**Tab. 28** Impedenza elettrica media tra il campione BCH A e BCH B in condizioni bagnate.

BCH WET MEDIA			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	605.74	344.01	338.45	333.42	330.81	326.49
03/06/2020	9	604.40	353.18	353.31	350.22	348.27	344.83
10/06/2020	16	603.73	351.70	350.61	347.05	345.15	341.60
17/06/2020	23	603.61	334.01	330.09	325.50	323.29	319.29
24/06/2020	30	603.90	354.76	351.00	347.14	345.03	341.45
01/07/2020	37	604.47	303.92	302.24	299.21	297.55	294.47
08/07/2020	44	605.08	320.69	318.30	314.86	313.16	310.08
15/07/2020	51	606.04	327.84	323.18	319.18	317.14	313.21
22/07/2020	58	604.87	312.95	309.21	305.77	303.86	300.76
29/07/2020	65	604.84	291.48	288.34	286.23	285.06	282.67

**Tab. 29** Impedenza elettrica del campione RCF+BCH A in condizioni bagnate.

RCF+BCH A WET			FREQUENZA				
			1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
DATA	TEMPO	PESO	Z <sub>Re</sub>				
	(giorni)	(g)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	606.67	294.19	228.48	188.91	176.65	162.97
03/06/2020	9	605.22	316.95	256.60	215.87	201.47	184.33
10/06/2020	16	604.40	335.19	278.33	235.95	219.58	199.32
17/06/2020	23	604.30	307.03	261.25	223.45	207.63	187.52
24/06/2020	30	604.52	328.37	278.82	239.70	223.08	201.79
01/07/2020	37	605.08	271.01	235.56	206.20	192.53	173.62
08/07/2020	44	605.59	294.35	257.24	224.90	209.53	188.63
15/07/2020	51	606.53	300.75	262.76	230.02	214.54	193.00
22/07/2020	58	605.77	275.68	242.61	213.27	198.71	178.46
29/07/2020	65	605.74	274.71	240.75	213.51	199.95	179.94

**Tab. 30** Impedenza elettrica del campione RCF+BCH B in condizioni bagnate.

RCF+BCH B WET			FREQUENZA				
DATA	TEMPO	PESO	1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
	(giorni)	(g)	Z <sub>Re</sub>				
			(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	592.23	339.52	268.86	224.46	210.31	193.95
03/06/2020	9	590.75	352.53	291.10	246.15	229.44	209.14
10/06/2020	16	590.03	357.13	300.62	255.97	238.12	215.89
17/06/2020	23	589.82	339.28	291.50	249.99	232.48	209.56
24/06/2020	30	590.10	349.77	300.91	258.52	240.27	216.51
01/07/2020	37	590.60	304.18	266.47	231.32	215.51	193.84
08/07/2020	44	591.06	330.41	289.35	251.63	234.48	210.84
15/07/2020	51	591.96	320.38	281.59	245.44	228.50	204.98
22/07/2020	58	590.88	307.85	271.18	236.80	220.61	197.90
29/07/2020	65	590.85	282.85	251.12	221.77	207.49	186.82

**Tab. 31** Impedenza elettrica media tra il campione RCF+BCH A e RCF+BCH B in condizioni bagnate.

RCF+BCH WET MEDIA			FREQUENZA				
DATA	TEMPO	PESO	1 kHz	10 kHz	31.6 kHz	50.2 kHz	100 kHz
	(giorni)	(g)	Z <sub>Re</sub>				
			(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
27/05/2020	2	599.45	316.86	248.67	206.69	193.48	178.46
03/06/2020	9	597.99	334.74	273.85	231.01	215.45	196.73
10/06/2020	16	597.22	346.16	289.47	245.96	228.85	207.60
17/06/2020	23	597.06	323.15	276.37	236.72	220.06	198.54
24/06/2020	30	597.31	339.07	289.87	249.11	231.67	209.15
01/07/2020	37	597.84	287.59	251.01	218.76	204.02	183.73
08/07/2020	44	598.33	312.38	273.29	238.27	222.01	199.73
15/07/2020	51	599.25	310.56	272.17	237.73	221.52	198.99
22/07/2020	58	598.33	291.76	256.89	225.03	209.66	188.18
29/07/2020	65	598.30	278.78	245.93	217.64	203.72	183.38

**Tab. 32** Impedenza elettrica media a 10 kHz per ogni malta per ogni giorno di prova asciutto-bagnato.

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

## POTENZIALE DI LIBERA CORROSIONE E RESISTENZA ALLA POLARIZZAZIONE

**Tab. 33** Resistenza alla polarizzazione media per ogni provino.

resistenza alla polarizzazione ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) Media										
provino	0	7	14	21	28	35	42	49	56	63
REF	3028655	1005947	801495	889960	822428	753806	613251	628704	702784	455315
RCF	2169856	1144401	634921	603087	623802	500000	516740	449452	325168	415212
BCH	3617710	1482148	1004311	888774	1014581	720000	501379	471920	417645	407530
RCF+BCH	2618126	1069119	1005289	879540	806954	712151	435780	799020	559996	430860

**Tab. 33** Potenziale di corrosione medio per ogni provino

potenziale di corrosione (V/SCE) Medio										
provino	0	7	14	21	28	35	42	49	56	63
REF	-0.102	-0.122	-0.135	-0.124	-0.124	-0.114	-0.1308	-0.11852	-0.1258	-0.17219
RCF	-0.040	-0.202	-0.175	-0.192	-0.184	-0.164	-0.18326	-0.19411	-0.17048	-0.1829
BCH	-0.053	-0.125	-0.170	-0.170	-0.150	-0.155	-0.170	-0.182	-0.162	-0.178
RCF+BCH	-0.047	-0.209	-0.193	-0.176	-0.157	-0.148	-0.13059	-0.13438	-0.16926	-0.17995

## RINGRAZIAMENTI

Giunto al termine di questo lavoro di tesi, vorrei ringraziare la professoressa Francesca Tittarelli, per avermi accettato come tesista, per avermi fatto conoscere una nuova classe di materiali, che probabilmente rappresenteranno la realtà del mondo che verrà e per avermi dato modo di conoscere più da vicino il mondo della ricerca. Mostrandosi inoltre molto disponibile per qualsiasi chiarimento e confronto.

Ringrazio il correlatore Tiziano Bellezze e in particolare la mia correlatrice Alessandra Mobili per l'incredibile disponibilità dimostrata e per i suoi preziosi consigli, anche extra-didattici.

Ringrazio con affetto i miei genitori e tutta la mia famiglia, per avermi supportato in questi anni e per avermi sempre sostenuto nelle mie scelte, consentendomi di finire la prima parte di un percorso tutt'altro che semplice.

Un ringraziamento speciale va alla mia ragazza Brenda, complice di aver drasticamente aumentato il mio rendimento universitario dal periodo in cui ci siamo conosciuti e per essere sempre al mio fianco.

Ringrazio tutti i miei nonni purtroppo ad oggi scomparsi, in particolare Nonno Lino, figura cardine nella mia crescita.

Infine, vorrei ringraziare tutti i miei amici ed i miei compagni di università, per aver condiviso momenti di spensieratezza, fatica, fatica, fatica e soddisfazioni durante questo percorso.