



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**Sviluppo di un sistema di misura per il
monitoraggio dello stato di salute nel tempo di
nuove composizioni di calcestruzzo**

**Development of a measurement system for the
health monitoring over time of
new concrete compositions**

Relatore:

Prof. Revel Gian Marco

Correlatori:

Dott. Pandarese Giuseppe

Dott.ssa Cosoli Gloria

Tesi di Laurea di:

Andrea Evangelista

Anno accademico **2019 / 2020**

Indice

1. Introduzione	5
2. Cenni teorici	6
2.1 Generalità del calcestruzzo.....	6
2.1.1 Getto	8
2.1.2 Stagionatura	9
2.1.3 Presa e indurimento	10
2.1.4 Durabilità	11
2.2 Misure di impedenza elettrica sul calcestruzzo	17
3. Materiali e metodi	20
3.1 Composizioni provini calcestruzzo.....	20
3.1.1 Campioni realizzati presso UNIVPM.....	21
3.2 Misure impedenza elettrica	23
3.3 Stagionatura.....	27
3.4 Prove di durabilità	28
3.4.1 Assorbimento d'acqua capillare	29
3.4.2 Nebbia salina.....	30
3.4.3 Carbonatazione accelerata	31
3.4.4 Cicli asciutto-bagnato	33
3.5 Banco di prova	34
3.6 Elaborazione dati.....	36
4. Risultati.....	38
4.1 Stagionatura.....	38
4.2 Assorbimento d'acqua capillare.....	41
4.3 Nebbia salina	44
4.4 Carbonatazione accelerata.....	46
4.5 Cicli asciutto-bagnato.....	50
4.5.1 Penetrazione di cloruri.....	50
4.5.2 Penetrazione dei solfati	52
4.5.3 Assorbimento d'acqua capillare ciclico.....	53
5. Conclusioni.....	56

6. Bibliografia e sitografia.....	58
7. Elenco figure.....	59
8. Elenco grafici.....	60
9. Ringraziamenti.....	62

1. Introduzione

Il cemento Portland [1] è stato considerato per molti anni il materiale strutturale di riferimento per edifici e infrastrutture durevoli, nonché per ambienti marini. Tuttavia, il suo processo di produzione consuma significative risorse minerali (calcare e argilla di buona qualità), energia e carburante e crea emissioni di gas serra. Sono in corso vari studi per migliorare la compatibilità ambientale del calcestruzzo, integrando materiali cementizi supplementari, come i sottoprodotti dei processi industriali. Tuttavia, le attuali soluzioni sostenibili portano a prestazioni e durata limitate delle strutture in calcestruzzo, particolarmente critiche se applicate in condizioni difficili. Tutti questi aspetti influenzano anche il consumo di risorse, la produzione di rifiuti, i costi ambientali ed economici di riparazione e sostituzione. [1] [2]

La fabbricazione del cemento Portland avviene in tre fasi:

preparazione della miscela, produzione di clinker e preparazione del cemento.
fonderia.

La miscela viene riscaldata in un forno disposto orizzontalmente con leggera inclinazione e ruotante lentamente. La temperatura a cui avviene la cottura arriva fino a 1500°C in modo che tutti i minerali vadano ad aggregarsi al composto senza arrivare alla fusione.

Il materiale ottenuto prende il nome di clinker; se si evita il contatto con l'acqua, questo può preservarsi per anni prima di essere utilizzato.

Come detto poco fa, a causa dell'energia richiesta per la produzione e delle dispersioni, la produzione di cemento richiede una grande quantità di energia, quindi un notevole rilascio di biossido di carbonio in atmosfera.

Quando il cemento Portland viene miscelato con l'acqua, il prodotto solidifica in alcune ore e indurisce progressivamente nell'arco di diverse settimane.

In questo quadro, il progetto europeo EnDurCrete (GA n° 760639) [3] mira a sviluppare un nuovo cemento armato sostenibile ed economico per applicazioni di lunga durata e valore aggiunto. Il concetto si basa sull'integrazione di nuovo cemento a basso clinker, inclusi sottoprodotti industriali di alto valore, nuove tecnologie e sistemi ibridi che assicurano una maggiore durabilità di strutture in

calcestruzzo sostenibili con elevate proprietà meccaniche, capacità di autorigenerazione e automonitoraggio.

All'interno della tesi verrà illustrata l'attività svolta durante questo lavoro di tirocinio e tesi presso l'Università Politecnica delle Marche (UNIVPM), partner del progetto; in particolare, verranno descritti i vari campioni di calcestruzzo presi in esame, le loro differenti composizioni e le prove sperimentali svolte per studiare il loro comportamento e l'analisi dei risultati ottenuti.

2. Cenni teorici

2.1 Generalità del calcestruzzo

Il calcestruzzo è un materiale artificiale ottenuto miscelando acqua, cemento ed inerti. Alla miscela base può essere effettuata un'aggiunta con additivi di varia natura con diverse finalità (tratteremo varie composizioni nel paragrafo 3.1.1).

L'acqua è l'elemento che va a reagire con il legante (cemento) e dà luogo al processo che porterà all'indurimento. Di fondamentale importanza sono le dosi utilizzate, in quanto, ad esempio, eccessive quantità di acqua andrebbero a peggiorare la capacità di indurimento e la resistenza alle sollecitazioni meccaniche. Il cemento è il legante, elemento che idratandosi andrà ad indurire e legare i vari componenti della miscela. In funzione della composizione possiamo distinguere 5 diverse tipologie di cemento, indicate dalla sigla CEM seguita dal numero romano di riferimento:

- cemento Portland (CEM I), costituito almeno per il 95% da clinker e per il 5% da costituenti minori. Sono generalmente utilizzati nella prefabbricazione di calcestruzzi armati semplici e precompressi
- cemento Portland di miscela (CEM II), costituito da clinker in percentuale variabile dal 65 al 94%, la *silica fume*, le pozzolane, le ceneri volanti, scisti calcinati e calcare. Hanno proprietà molto simili a quelle dei CEM I che li rendono idonei ai più comuni impieghi nella realizzazione di calcestruzzi armati normali e precompressi, di elementi prefabbricati

- cemento d'altoforno o siderurgico (CEM III), costituiti da clinker fino al 64%, e loppa granulata basica d'alto forno. Rispetto al cemento Portland, i CEM III sono principalmente indicati nelle situazioni in cui il calcestruzzo è soggetto ad ambienti chimicamente aggressivi e per la realizzazione di opere di grosse dimensioni
- cemento pozzolanico (CEM IV), costituiti da clinker tra il 45 e 89%, e materiale pozzolanico naturale o artificiale. Presentano una elevata resistenza all'attacco chimico
- cemento composito (CEM V), costituiti da una miscela di clinker, loppa d'altoforno e pozzolana e sono adatti a realizzare calcestruzzi esposti ad ambienti mediamente aggressivi quali acqua di mare

Gli inerti (o aggreganti) costituiscono la struttura del calcestruzzo seppure non partecipino alle reazioni che portano alla presa del getto. Possono essere naturali o ottenuti per frantumazione di rocce e costituiscono circa il 70% del peso del provino finale. Si suddividono principalmente in 3 categorie: sabbia, ghiaia e inerti.

Gli additivi non sono sempre presenti perché non essenziali ma possono andare a migliorare le caratteristiche del getto in base alla tipologia utilizzata. Le varietà più utilizzate sono:

- fluidificanti, che contengono sostanze polimeriche idrosolubili che aderiscono ai granuli di cemento anidro. Le particelle di cemento vengono disperse e separate nell'acqua di impasto. Si ottiene così un impasto più fluido e quindi più lavorabile.
- acceleranti/ritardanti, che servono per accelerare o ritardare la presa del cemento. La presa ritardata rallenta l'indurimento del calcestruzzo anche e dopo i 28 giorni si verifica un aumento delle resistenze rispetto a impasti non additivati. Sono generalmente associati all'utilizzo di additivi fluidificanti. L'additivo accelerante comporta l'aumento della velocità di idratazione del cemento, che sviluppa nelle brevi stagionature maggiore resistenza rispetto ad un calcestruzzo non additivato.
- antigelivi e aeranti, utilizzati per migliorare la resistenza del calcestruzzo ai cicli di gelo e disgelo.

La composizione viene definita in funzione delle prestazioni da garantire. La miscela, detta “mix design”, viene studiata tenendo conto di determinati parametri quali:

- la lavorabilità, che cresce all’aumentare dell’acqua e dipende dalle caratteristiche degli inerti;
- la resistenza meccanica, funzione del rapporto acqua/cemento e della loro quantità e qualità; infatti al crescere delle caratteristiche del cemento aumenta la resistenza meccanica;
- la durabilità, che cresce in maniera inversamente proporzionale al rapporto acqua/cemento;
- la qualità degli aggregati disponibili.

Occorrono quindi un buon progetto di miscela e un attento processo esecutivo per realizzare strutture in calcestruzzo. Il conglomerato fresco deve essere gettato in modo da evitare la segregazione fra i componenti e deve essere adeguatamente costipato; a seguire abbiamo un periodo di stagionatura del getto, per proteggerlo dall'evaporazione eccessiva attraverso l’uso di camere climatiche e pellicole impermeabili, dove avviene il consolidamento.

2.1.1 Getto

La presa e l’indurimento dell’impasto cementizio dipendono dalla presenza d’acqua. Il calcestruzzo all’atto del getto contiene una quantità d’acqua libera che assicura l’idratazione del cemento, cioè un complesso sistema di reazioni chimiche tra il cemento e l’acqua, grazie al quale il calcestruzzo si trasforma da una massa inizialmente plastica facilmente modellabile, in un materiale rigido e meccanicamente resistente come la pietra. [4]

Per preservare al meglio la quantità di acqua presente e permettere la realizzazione corretta della struttura è necessario porre attenzione su alcuni aspetti prima, durante e dopo il getto.

Prima del getto è fondamentale un’adeguata impostazione delle casseforme (dette anche “casseri”), dando loro il giusto posizionamento e preparando le superfici contro cui verrà effettuato il getto utilizzando un fluido lubrificante onde evitare

difetti estetici ed eccessiva porosità, presente di base come molti materiali da costruzione, che altrimenti porterebbero ad una compromissione delle proprietà meccaniche quali la resistenza meccanica, il modulo elastico, la permeabilità e influenzerebbero negativamente anche la durabilità del provino realizzato.

Durante il getto è importante effettuare una posa che garantisca un riempimento omogeneo dei casseri evitando la separazione dei componenti del calcestruzzo e procedere con una compattazione efficace in modo da eliminare eventuali vuoti e bolle d'aria interne. In questa fase viene utilizzata una tavola vibrante, che serve a costipare al meglio i conglomerati cementizi nello stampo e consentire una sformatura immediata dei provini e una produzione rapida e di alta qualità.

Alla fine del procedimento è essenziale proteggere i getti nelle ore successive alla posa per impedire l'evaporazione di acqua dal conglomerato ed evitare la comparsa di fessure, che porterebbero al rapido degrado del provino. Al fine di raggiungere le prestazioni studiate nella fase di progetto, dovrà pertanto avvenire una maturazione (stagionatura) adeguata.

2.1.2 Stagionatura

Le prestazioni della struttura gettata sono fortemente influenzate dalla stagionatura (o "curing"); con operazioni appropriate infatti si assicura una sua maggiore qualità e durabilità.

Il *curing* inizia immediatamente dopo la fase di getto e consiste nel mantenere inalterate la temperatura e l'umidità sia all'interno che sulla superficie del provino. Se il calcestruzzo è adeguatamente stagionato sarà abbastanza umido da permettere un'adeguata idratazione, con il relativo sviluppo della resistenza meccanica.

La durata complessiva della stagionatura è di 28 giorni e si individuano due fasi: presa e indurimento.

Subito dopo il getto inizia la maturazione, cioè l'insieme di tutti i fenomeni che portano al consolidamento [2] del calcestruzzo.

2.1.3 Presa e indurimento

La presa è un processo durante il quale il calcestruzzo inizia a perdere la sua elasticità e lavorabilità irrigidendosi. Si va a perdere la fluidità iniziale nel giro di poche ore e migliorano progressivamente le proprietà meccaniche.

L'indurimento è un processo che ha inizio alla fine della presa dove il calcestruzzo va a diventare sempre più rigido e ad aumentare la resistenza meccanica. A differenza della presa non dura qualche ora ma anche se passati 28 giorni avremo un composto con resistenza meccanica molto vicino a quella finale; in questo periodo infatti vediamo un aumento delle proprietà meccaniche di circa il 90%. Viene considerato un processo chimico irreversibile causato da reazioni tra i componenti dell'impasto come acqua e cemento.

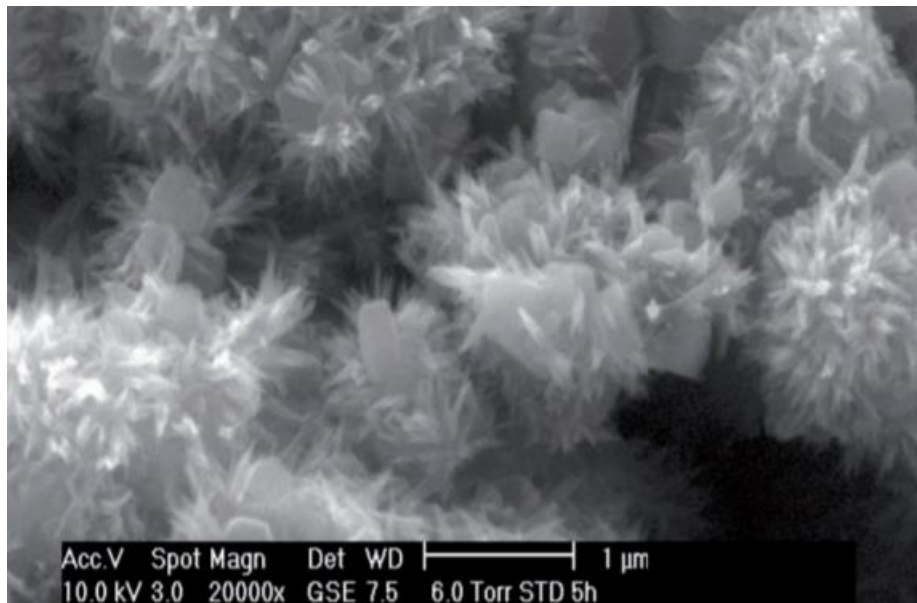


Fig. 2. 1 Indurimento a livello molecolare

Fonte: <https://www.slideserve.com/lauren/il-calcestruzzo-criteri-per-la-produzione-e-messa-in-opera-in-sicurezza>

2.1.4 Durabilità

Per durabilità si intende la capacità prestazionale del materiale nel tempo, anche in ambienti aggressivi. Il degrado del calcestruzzo può portare a variazioni delle condizioni di sicurezza per le armature al proprio interno (qualora il calcestruzzo sia armato, cioè con presenza di tondini d'acciaio che aumentano notevolmente la resistenza a compressione). Le caratteristiche e le prestazioni del calcestruzzo possono essere influenzate dalle condizioni ambientali e dagli agenti atmosferici. Nasce allora la necessità di definire la resistenza del materiale alla penetrazione di sostanze esterne.

Una struttura può essere soggetta a più di una azione ambientale e quindi può essere necessario esprimere le condizioni dell'ambiente alle quali esso è esposto come combinazione di classi di esposizione, che vengono usate per definire la durabilità del calcestruzzo. Sono state definite sei classi di esposizione del calcestruzzo, seguendo le disposizioni indicate dalla norma UNI EN 11104 e le Linee Guida del Consiglio Superiore dei LL.PP:

- assenza di rischio di corrosione o attacco chimico
- corrosione indotta da carbonatazione, trattata nei prossimi paragrafi
- corrosione delle armature indotta da cloruri esclusi quelli provenienti dall'acqua di mare
- corrosione delle armature indotta da cloruri presenti nell'acqua di mare
- attacco dei cicli gelo/disgelo con o senza sali disgelanti
- attacco chimico (da parte di acque del terreno e acque fluenti)

I processi principali che possono incidere sulla durabilità di una struttura in calcestruzzo sono l'assorbimento capillare, la corrosione dell'armatura e la penetrazione di cloruri e ioni aggressivi. [1]

2.1.4.1 Assorbimento capillare

L'assorbimento capillare consiste nell'ingresso di acqua all'interno del calcestruzzo a causa della sua porosità, arrivando ad essere a contatto con l'armatura.

La permeabilità [4] di un fluido attraverso un solido poroso diventa possibile solo se i pori sono tra loro connessi mentre nel caso di calcestruzzo con una porosità discontinua l'impermeabilità all'acqua è assicurata solo al di sotto di una certa soglia della porosità capillare. La durabilità è fortemente influenzata dalla porosità; per esempio i microvuoti dovuti a difetti di compattazione del calcestruzzo fresco potrebbero collegare i ferri di armatura con l'ambiente esterno costituendo un pericolo elevato per l'integrità della struttura. Un tipo di porosità continua capace di favorire l'accesso di agenti ambientali aggressivi, quali aria, umidità e cloruri, è quello capillare. La durabilità del calcestruzzo nei confronti di un ambiente aggressivo può essere migliorata riducendo il volume della porosità capillare per ostacolare la penetrazione dell'acqua [4], e quindi impedire l'ingresso degli agenti aggressivi all'interno del calcestruzzo veicolati dall'acqua.

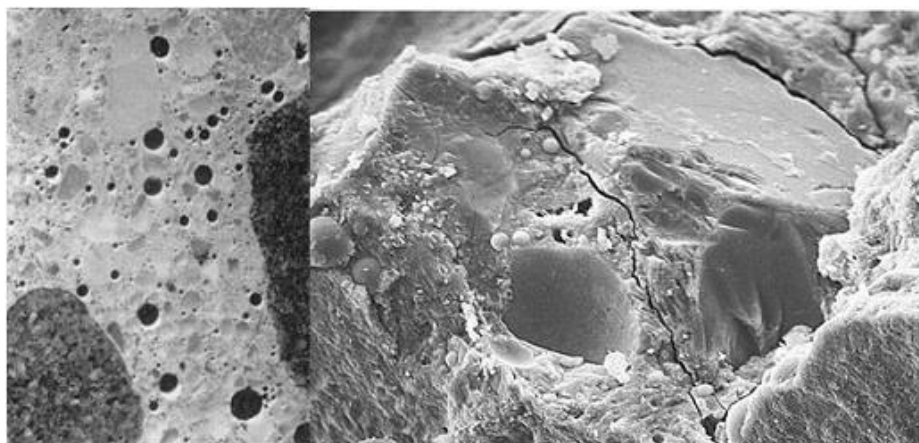
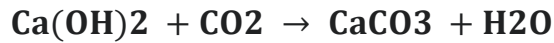


Fig. 2. 2 Porosità e microfessure interne dovute a assorbimento capillare; agenti aggressivi all'interno del calcestruzzo veicolati dall'acqua.

Fonte: <https://www.ingenio-web.it/16682-la-tecnologia-cristallizzante-come-impermeabilizzazione-e-protezione-delle-opere-in-calcestruzzo>

2.1.4.2 Carbonatazione

La carbonatazione [5] del calcestruzzo è un processo chimico dove la combinazione dell'anidride carbonica con l'idrossido di calcio porta alla formazione di carbonato di calcio. Qui di seguito è riportata la reazione chimica:



Le sostanze che rendono possibile il fenomeno sono l'anidride carbonica, l'ossigeno e l'acqua, contenuta sotto forma di vapore nell'aria.

Per effetto della carbonatazione diminuisce il pH del calcestruzzo e si stabiliscono le condizioni favorevoli all'ossidazione delle armature metalliche presenti nelle strutture.

L'idrossido di calcio va ad abbassare l'acidità del calcestruzzo fino a valori del pH maggiori di 13 e la basicità del composto favorisce la passivazione delle armature metalliche, ovvero la formazione di una pellicola di ossido di ferro. La pellicola isola l'armatura dal contatto con l'ossigeno e con l'acqua, impedendo la formazione dell'ossido di ferro (comunemente detto ruggine).

Tuttavia la presenza nel calcestruzzo di idrossido di calcio e anidride carbonica legata alla penetrazione dell'aria provoca la formazione di carbonato di calcio che innalza l'acidità fino a valori di pH minori di 11. La riduzione del pH provoca la depassivazione del ferro, ovvero la perdita della pellicola protettiva dell'armatura, consentendo all'ossigeno ed all'acqua di attaccare l'armatura metallica provocando l'ossidazione del ferro. [6]

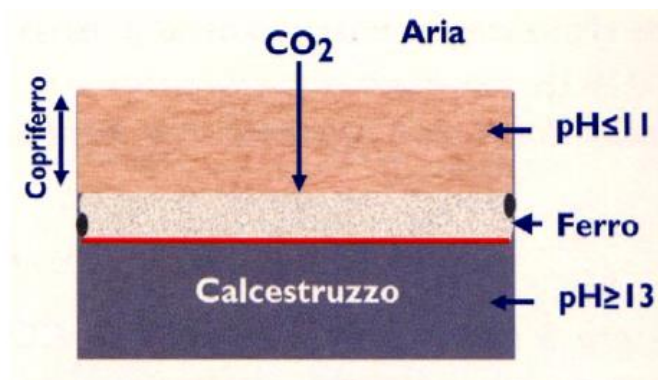


Fig. 2. 3 Fronte di carbonatazione e variazione di pH
Fonte: PDF corso di corrosione meccanica tenuto dalla prof. Roventi

Con l'ossidazione abbiamo un aumento del volume del metallo, di circa 6-7 volte rispetto al volume iniziale, con conseguente fessurazione del copriferro ed espulsione dello stesso; questo fenomeno prende il nome di "spalling" e insieme alla fessurazione vanno ad accelerare il processo del fenomeno corrosivo.

In conclusione, la carbonatazione non provoca direttamente il degrado del calcestruzzo né quello dell'armatura metallica ma determina le condizioni favorevoli per l'azione aggressiva dell'ossigeno e dell'umidità ambientali penetrati nel calcestruzzo insieme all'anidride carbonica.

L'avanzamento del fronte di carbonatazione può essere calcolato attraverso la seguente relazione:

$$x = K * \sqrt[n]{t} \quad I$$

nella quale:

- x è lo spessore di calcestruzzo interessato dalla carbonatazione, in mm
- t è il tempo, in anni
- n è un coefficiente che dipende dalla porosità del conglomerato: n=2 per calcestruzzi porosi, corrispondente al caso analizzato
- k è un coefficiente che esprime la velocità con cui avviene la carbonatazione in funzione di alcuni fattori ambientali tra cui umidità relativa, temperatura e fattori legati al calcestruzzo tra cui l'alcalinità e la porosità. Il coefficiente k va ad assumere il valore massimo quando si riscontra una umidità relativa compresa tra il 60 e il 70%.

Proprio l'umidità relativa va ad influenzare la velocità di diffusione dell'anidride carbonica. Nei calcestruzzi poco umidi infatti anche se la carbonatazione raggiunge le armature in tempi brevi non produce sensibili attacchi corrosivi. In calcestruzzi più umidi succede invece esattamente il contrario: la penetrazione della

carbonatazione avviene più lentamente, ma raggiunte le armature, l'attacco progredisce velocemente.

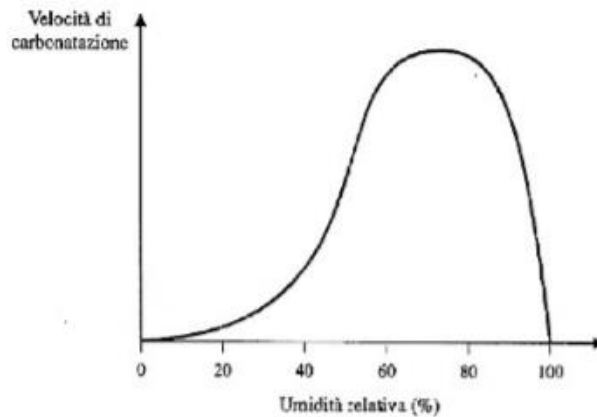


Fig. 2. 4 Andamento della velocità in relazione all'umidità relativa
Fonte: PDF corso di corrosione meccanica tenuto dalla prof. Roventi

Come possiamo osservare dalla Fig. 2.4 la velocità di diffusione della CO_2 diminuisce al crescere dell'umidità relativa, fino ad annullarsi nel calcestruzzo saturo. La reazione di carbonatazione vera e propria si produce soltanto in presenza di acqua per cui per umidità inferiori al 40% non avviene con velocità apprezzabile. Considerando questi due aspetti vediamo come l'intervallo di umidità più pericoloso per la carbonatazione è compreso tra 50 e 80%.

2.1.4.3 Penetrazione di cloruri

I cloruri (Cl^-) sono ioni naturalmente presenti nell'acqua di mare e per questo tutte le opere marittime in calcestruzzo armato risultano potenzialmente vulnerabili al loro attacco. Sono anche presenti artificialmente nei sali disgelanti e rendono particolarmente esposte tutte le opere in cemento armato.

Possono danneggiare in modo diretto il calcestruzzo e in tal caso il danneggiamento può essere generato per effetto di cloruri di calcio o di sodio, che sono dei sali utilizzati come disgelanti. Per effetto dei cloruri di calcio la pasta cementizia che avvolge gli aggregati si disintegra. Il cloruro di calcio ($CaCl_2$), penetrando nel calcestruzzo, reagisce con la calce libera sotto forma di idrossido di calcio con conseguente formazione di ossicloruro di calcio idrato.

Il secondo caso riguarda il calcestruzzo realizzato con aggregati “reattivi”. Il cloruro di sodio, a contatto con tali aggregati, può innescare la cosiddetta “reazione alcali-aggregato” tra sodio e potassio, presenti nel cemento, e la silice amorfa, presente negli aggregati.

Per questo, da diversi anni, per la produzione del calcestruzzo non si possono più utilizzare materie prime contenenti significative concentrazioni di cloruri, in quanto vietato dalle normative (UNI EN 206 - UNI 11104). Per esempio, fra i requisiti chimici dei cementi, il limite massimo per il contenuto in cloruro è pari allo 0.10%. I cloruri contenuti già nel mix del calcestruzzo sono considerati più pericolosi rispetto a quelli che possono penetrare dall'esterno, poiché vengono in contatto con le armature prima che il film d'ossido si formi (passivazione) e si stabilizzi sulla superficie dell'acciaio all'interfaccia con la matrice cementizia fresca.

I danni da cloruri interessano oltre che il calcestruzzo anche l'acciaio infatti la corrosione delle barre di armatura ad opera dell'anidride carbonica o dei cloruri è un processo elettrochimico molto complesso che per essere innescato necessita della presenza di ossigeno e acqua. In questa condizione il ferro metallico si trasforma chimicamente in ossido o idrossido di ferro, formando la ruggine.

I cloruri attraversano il calcestruzzo secondo diversi meccanismi, quali:

- Diffusione: in presenza di un gradiente di concentrazione, i cloruri entrano nel calcestruzzo attraverso i pori della pasta cementizia, saturi di acqua;
- assorbimento capillare: avviene quando la superficie di un calcestruzzo non saturo viene a contatto con una soluzione contenente cloruri, che viene assorbita nel calcestruzzo;
- Permeazione: riguarda la penetrazione di un liquido a seguito di una differenza di pressione;
- Migrazione: è il trasporto dei cloruri, carichi elettricamente, sotto l'azione di un campo elettrico.

Nel caso di strutture permanentemente e completamente immerse in acqua il ridottissimo apporto di ossigeno alle armature mantiene la velocità di corrosione su valori molto bassi, pertanto gli attacchi corrosivi risultano trascurabili anche dopo tempi molto lunghi.

La velocità di penetrazione della corrosione in corrispondenza alle zone anodiche dipende:

- dalla conducibilità del calcestruzzo;
- dal rapporto tra aree anodiche e catodiche circostanti;
- dalle velocità di apporto di ossigeno su queste ultime.



Fig. 2. 5 Test colorimetrico per studiare la penetrazione di cloruri nel provino.
Foto scattata durante il test in laboratorio

2.2 *Misure di impedenza elettrica sul calcestruzzo*

La resistività elettrica [7] è l'attitudine del materiale di opporsi al flusso della corrente elettrica. Il calcestruzzo, di base un materiale conduttore ionico per la presenza di ioni nella soluzione interstiziale, acquisisce una conducibilità elettronica grazie all'aggiunta di vari materiali conduttivi, come fibre di carbonio o suoi derivati.

I motivi per cui la resistività elettrica dei provini di calcestruzzo è un aspetto importante da tenere in considerazione sono molteplici: permette innanzitutto di studiare la durabilità della struttura, oltre che altri aspetti quali la penetrazione di cloruri, il grado di idratazione del cemento, la probabilità di corrosione, la ricerca di eventuali danni. Nei capitoli successivi riguardanti le varie composizioni di calcestruzzo verranno descritti nel dettaglio i vari materiali da inserire nella soluzione e gli studi sulla durabilità.

Tutte le situazioni elencate in precedenza dipendono da diversi fattori che vanno a caratterizzare il provino stesso, come ad esempio la porosità; infatti, in base alla

dimensione e alla connessione dei pori andiamo ad individuare una resistività più o meno bassa. Un altro fattore che influenza la resistività è il rapporto acqua/cemento; più è alto più la dimensione dei pori aumenta e la resistività elettrica diminuisce. Per lo stesso motivo anche l'umidità è un fattore fondamentale per andare a valutare la resistività di un provino. Al contrario, con la stagionatura questa va ad aumentare andando a perdere l'acqua presente nel composto. Grazie alla resistività possiamo anche studiare il fenomeno della corrosione poiché questi due elementi sono legati da una relazione inversamente proporzionale anche se dipende da tutti i fattori elencati in precedenza.

Le misurazioni dell'impedenza [8] possono essere fatte utilizzando sia corrente continua (DC, *direct current*) che corrente alternata (AC, *alternating current*). Andare ad utilizzare la corrente continua significa ottenere misurazioni affette da un significativo errore di misura, dovuto al fatto che la DC causa la polarizzazione del materiale per effetto della separazione delle cariche (ioni). Per questo viene preferita la corrente alternata per effettuare la misurazione, che va a concentrarsi sullo studio della microstruttura del calcestruzzo e non va a polarizzare il materiale. A questo punto bisogna scegliere il metodo da sfruttare per effettuare la misura. Si può optare per la misurazione a due o a quattro elettrodi.

La misurazione a due elettrodi consiste nell'inserire sulla superficie del provino di calcestruzzo due pioli in metallo nel quale far passare corrente per andare a calcolare la caduta di potenziale tra questi e calcolare la resistenza. È la configurazione più semplice e veloce possibile ma allo stesso tempo il suo utilizzo è fortemente sconsigliato perché gli elettrodi che misurano l'impedenza corrispondono a quelli che iniettano corrente e dunque avremmo errori di inserzione che contribuiscono fortemente al risultato. Si otterrebbe inoltre un caricamento elettrico che varierebbe ulteriormente le misure trovate. In questo caso si calcola la resistenza attraverso la prima legge di Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{II III}$$

Dove V è la differenza di potenziale tra gli elettrodi, I è la corrente iniettata negli elettrodi e R è la resistenza del calcestruzzo.

Successivamente la resistività può essere trovata utilizzando la relazione:

$$\rho = k R \quad \text{III}$$

Dove k è un parametro geometrico e ρ la resistività.

La misura a quattro elettrodi in AC (cosiddetto “metodo Wenner” [9]) è la scelta preferibile per la misurazione dell’impedenza elettrica ed è quella utilizzata nel presente studio. Sulla superficie del provino abbiamo quattro pioli metallici posti equidistanti a 4 cm tra loro. A differenza della misura a due elettrodi, non ci sono più pioli in comune tra eccitazione e misura: gli elettrodi esterni hanno il compito di iniettare corrente AC all’interno del provino (eccitazione), mentre quelli interni misurano la corrispondente differenza di potenziale, grazie alla quale sarà possibile calcolare resistenza e resistività utilizzando le relazioni precedenti (II e III). In questo caso bisogna prestare particolare attenzione al contatto tra elettrodi e provino in modo da non influenzare negativamente la misura. Molto importante per la corretta misurazione è la distanza tra i vari pioli presenti sulla superficie poiché variando la posizione e la distanza varia il volume del provino sul quale si effettua la misurazione.

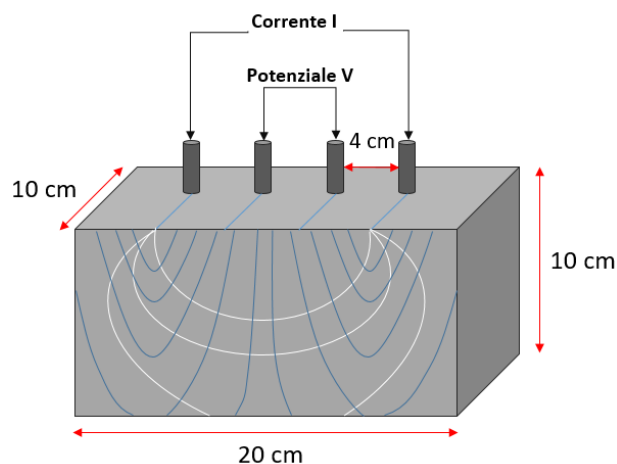


Fig. 2. 6 Schema di funzionamento della configurazione a quattro elettrodi

Per valutare la resistività elettrica in modo accurato bisogna menzionare anche l'intervallo di frequenza nel quale si lavora, infatti la resistività dipende dalla frequenza di misura. Con l'aumentare della frequenza si avrà una riduzione dell'impedenza e di conseguenza anche la resistività diminuisce (aumentandola avremo l'effetto opposto). Vedremo nel capitolo successivo il range ottimale per effettuare la misurazione.

3. Materiali e metodi

In questo capitolo verranno illustrate le composizioni dei vari provini di calcestruzzo utilizzate e prese in analisi e le prove di durabilità alle quali sono stati sottoposti.

Nella seconda parte verrà introdotto lo strumento utilizzato per effettuare le misurazioni di impedenza elettrica e il suo funzionamento.

3.1 Composizioni provini calcestruzzo

Il cemento utilizzato per la realizzazione dei provini contiene, per migliorare la qualità della composizione e di conseguenza la capacità di self-sensing, maggiori quantità di sottoprodotti industriali rispetto a quelli commerciali. Il self-sensing consente un costante monitoraggio della struttura realizzata in calcestruzzo; attraverso questa proprietà si può evitare l'uso di sensori esterni per la determinazione delle deformazioni e dello stato di degrado. Un altro aspetto che porta all'aggiunta di sottoprodotti è quello economico, infatti così facendo otteniamo un calcestruzzo più economico e sostenibile.

A differenziare un campione dall'altro sono il mix design, ovvero la composizione del calcestruzzo, e le aggiunte fatte al momento della colata per variare la conduttività del provino.

All'interno del progetto sono stati creati due gruppi di mix design, differenziati tra loro in base al luogo di realizzazione. Abbiamo analizzato in particolare:

- Mix design UNIVPM, ovvero quei provini realizzati presso i laboratori dell'Università Politecnica delle Marche. Di questi, come vedremo più avanti, è stato possibile studiare lo sviluppo durante la stagionatura;

Nel paragrafo seguente verranno analizzate nel dettaglio le composizioni e le prove sostenute sui provini “UNIVPM” in modo da studiare nel dettaglio i vari comportamenti.

3.1.1 Campioni realizzati presso UNIVPM

Una volta miscelato, inserendo prima gli elementi solidi quali sabbia, ghiaia, aggiunte conduttive e cemento, poi acqua e infine gli additivi (grazie a questo iter lavorativo si arriva a una classe di lavorabilità S5), il composto contenente i vari componenti viene colato e fatto solidificare in un cassero a forma di parallelepipedo di dimensioni 50x10x10 cm. Al termine del periodo di stagionatura (28 giorni), attraverso opportuni tagli, vengono ricavati due provini di 20x10x10 cm e un provino cubico di lato 10 cm. A questo punto, durante la presa vengono inseriti sulla superficie dei provini prismatici quattro pioli in acciaio inox posti in linea e a 4 cm tra loro, che serviranno per le misurazioni di impedenza elettrica. Sui provini cubici invece non verranno introdotti gli elettrodi e verranno effettuate sia prove di resistenza a compressione per studiare il comportamento del materiale, sia per le prove standard legate ai test di durabilità. Completato il taglio inizia lo studio della stagionatura e lo studio del provino stesso attraverso le prove di durabilità.



Fig. 3. 1 Cassero di lunghezza 50x10x10 cm con pioli

Per ogni composizione sono stati realizzati almeno sei provini, differenziati dalla nomenclatura sviluppata dal tipo di composizione seguita da una lettera dell'alfabeto (es REF A), uno per ogni prova di durabilità.

Le varie composizioni prese in esame differenziano le une dalle altre in base alle aggiunte conduttive per aumentare la conducibilità elettrica e sono le seguenti:

- REF (*reference*), privi di aggiunte conduttive e usati per fare un confronto con le composizioni successive;
- RCF (*recycled carbon fiber*) cioè con aggiunta di fibre di 6 mm di carbonio riciclate con funzione di filler. Vengono aggiunte per una quantità pari allo 0,05% del volume del provino;
- BCH (Biochar) prodotto macinato a base di carbonio ottenuto dalla pirolisi di biomasse a alta materia organica;
- RCF+BCH, cioè l'unione delle due tipologie precedenti.

Per quanto riguarda la realizzazione dei provini contenenti il biochar all'interno del progetto EnDurCrete si era inizialmente partiti dal char, sottoprodotto industriale a base di carbonio ottenuto per gassificazione di biomasse, con funzione di filler oltre che conduttiva. A causa della sua natura è risultato inutilizzabile, soprattutto per alcuni Paesi europei per i quali non venivano rispettate le norme (in Italia era utilizzabile ma in Germania e nelle Fiandre no per i livelli troppo elevati di contenuto di sostanze aromatiche). Si è quindi cercato un materiale che rientrasse nei parametri richiesti e, dopo aver studiato e testato varie opzioni per capire quale fosse il più adatto tra quelli a disposizione, cioè quello che restituiva risultati ottimali e rispettava nel migliore dei modi i requisiti imposti dai vari Paesi europei, la scelta dunque è ricaduta sul biochar. Il procedimento con il quale viene ricavato, la pirolisi di diversi tipi di biomassa vegetale, è sempre un processo termico, ma avviene a temperature e in un ambiente differente da quelli della gassificazione.

La pirolisi [10] può essere definita come la decomposizione termica del materiale organico attraverso l'applicazione di calore senza l'aggiunta di ossigeno o aria extra. Attraverso questo processo, che avviene a temperature comprese tra 350°C e 900°C, si ottengono 3 sottoprodotti: syngas, carbone vegetale e biochar.

Per la sua natura, il risultato è un materiale più sicuro e controllato; infatti, una volta mandate le schede tecniche nei paesi europei, specificatamente in Germania e Belgio, e una volta effettuati i test è risultato accettabile e il materiale è stato considerato adeguato per i successivi test, anche all'interno del progetto EnDurCrete.

3.2 *Misure impedenza elettrica*

Per quanto riguarda le misure di impedenza elettrica svolte sui campioni di calcestruzzo durante il periodo di stagionatura e le prove di durabilità, si è usato il Potenziostato/Galvanostato/ZRA **Gamry Reference 600**. [11] [12]



Fig. 3. 2 Foto strumento Gamry 600

Il Gamry 600 è uno strumento elettrochimico ad alte prestazioni utilizzabile come potenziostato, galvanostato e amperometro a resistenza zero (ZRA). Può essere utilizzato per svariate applicazioni come lo studio della corrosione, di incertezze di misure, di sensori ecc...All'interno dell'attività svolta in questa tesi è stato utilizzato per misurare i valori di impedenza elettrica nei provini di calcestruzzo testati.

È dotato di un isolamento elettrico da terra, in modo da evitare eventuali accoppiamenti con il campione preso in analisi e quindi errori nelle misure di impedenza elettrica; se non fosse presente questo isolamento, si creerebbe infatti una corrente parassita che verrebbe rilevata e misurata, inserendo un contributo erroneo nel risultato della misura.

È stato utilizzato il Gamry 600 grazie alla sua portabilità, infatti è uno strumento di dimensioni ridotte (19x9x27 cm) che permette di essere adattato a ogni circostanza, e alla sua rapidità di calcolo; infatti è in grado di acquisire fino a 300 000 dati al secondo grazie alla velocità di scansione di 1500 V/s. Inoltre lo strumento è dotato di un modulo DSP per l'acquisizione (*Digital Signal Processing*), che consente di eliminare eventuali rumori dal segnale durante la misurazione.

Il Gamry 600 è dotato di un cavo con elettrodi che, in base alla tipologia di misura da svolgere, devono essere adeguatamente collegati al campione. In particolare, si hanno quattro elettrodi:

- Working electrode (WE), in cui è fatta passare corrente ed è noto il potenziale. Corrisponde all'elettrodo con supporto di colore verde;
- Working sense electrode (S), con il quale viene rilevata la corrente e calcolata la differenza di potenziale. Corrisponde all'elettrodo con supporto di colore blu;
- Reference (RE), in cui abbiamo un potenziale noto e costante. Viene utilizzato come punto di riferimento per la misura. Corrisponde all'elettrodo con supporto di colore bianco;
- Counter (CE), che ha lo scopo di chiudere il circuito. Corrisponde all'elettrodo con supporto di colore rosso.

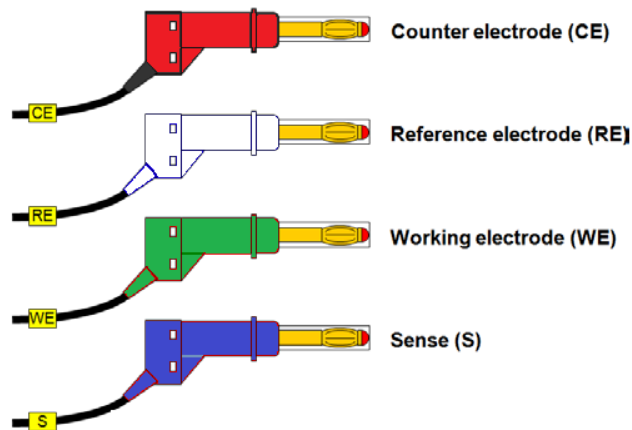


Fig. 3. 3 Elettrodi del Gamry 600

La configurazione utilizzata è quella a quattro elettrodi, chiamata anche Metodo Wenner, poiché risultano essere più stabili e meno rumorose rispetto a quella a due elettrodi. Il principio della misura si basa sulla prima legge di Ohm, illustrata nel capitolo 2.2, attraverso la quale possiamo trovare il valore della resistenza essendo a conoscenza della differenza di potenziale (V) tra la coppia di elettrodi interni e della corrente iniettata dalla coppia di elettrodi esterni.

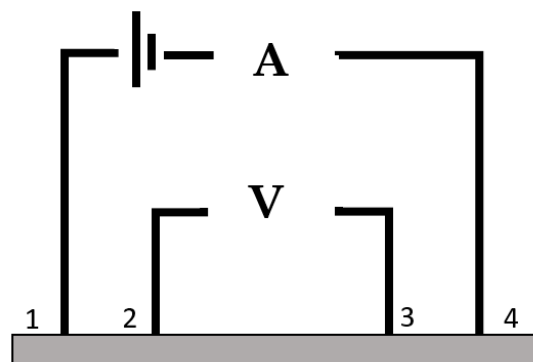


Fig. 3. 4 Misura di impedenza con metodo Wenner

È stata utilizzata la modalità *Galvanostatic EIS* (electrochemical impedance spectroscopy), andando ad impostare lo strumento con i parametri riportati nella seguente tabella.

Test identifier	Galvanostatic EIS
Initial Frequency [Hz]	100000
Final Frequency [Hz]	1000
Points/decade	10
AC current	0.0001
DC current	0

Tab. 3. 1 Impostazioni software Gamry per effettuare la misura

Questi valori sono stati utilizzati per tutte le misurazioni, in modo da rendere confrontabili i risultati e poter ottenere misure significative. Una volta impostato lo strumento bisogna collegare gli elettrodi nella loro opportuna posizione e far partire la misurazione. La configurazione prevede il collegamento dei due elettrodi WE e CE, che iniettano corrente, sui due pioli metallici esterni, mentre i due elettrodi S e RE sui due interni. Il setup è riportato in figura;



Fig. 3. 5 Esempio di collegamento elettrodi al provino

Per avere uno spettro di misura completo, siamo andati a lavorare in un range di frequenze da 1 kHz fino a 100 kHz poiché sappiamo che il calcolo della resistenza dipende dalla frequenza, infatti al diminuire della frequenza avremo un aumento dell'impedenza; le misure vengono estrapolate nella fase di post-processamento a frequenze pari a 1 kHz, 10 kHz, 31.6 kHz, 50.2 kHz e 100 kHz. Sono state scelte queste frequenze discrete per la misura dell'impedenza elettrica in modo da poter

confrontare gli andamenti nel tempo. Come frequenza minima si è scelto quella di 1 kHz perché per valori inferiori potrebbero verificarsi eventuali polarizzazioni del materiale e di conseguenza ad errori di misura.

Il modus operandi da seguire una volta completate le misurazioni verrà introdotto nella sezione intitolata “Elaborazione dei dati ottenuti” (capitolo 3.6).

3.3 Stagionatura

Come detto anticipatamente nella sezione 3.1.1, i provini vengono studiati a partire dalla fase della stagionatura. Il tempo di stagionatura si considera concluso dopo 28 giorni e in questo lasso di tempo vengono fatte le misurazioni ogni 7 giorni partendo dal giorno 7. Infatti, per motivi pratici, cioè a causa della liquidità dell’impasto e dell’impossibilità di svolgere la misura, si inizia a monitorare la stagionatura direttamente dalla seconda settimana; vengono quindi effettuate le misurazioni di impedenza elettrica nei giorni 7, 14, 21 e 28.

In seguito all’estrazione del provino dal cassero, questo viene avvolto in pellicola per preservare l’umidità relativa e far sì che sia pari o superiore al 95%. Una volta rivestiti, vengono riposti in delle camere climatiche per controllare, oltre che l’umidità, anche la temperatura, che deve essere mantenuta costante a 20°.

Lo studio del provino durante la stagionatura è fondamentale in quanto vengono monitorati eventuali cambiamenti durante l’idratazione del calcestruzzo grazie ai test, che consistono nelle misure di impedenza elettrica grazie all’uso del potenziostato Gamry 600 (verrà descritto nel dettaglio nel paragrafo 3.4).

I dati sono poi stati raccolti in fogli Excel e sono stati estrapolati in grafici di confronto

delle impedenze elettriche alle diverse frequenze di misura.

Conclusa la fase dell’indurimento, passati dunque i 28 giorni, si procede con il taglio del provino (paragrafo 3.1.1).



Fig. 3. 6 Provini avvolti da pellicola prima dell'inserimento nella camera

3.4 Prove di durabilità

I test di durabilità sono delle prove che vengono svolte sui provini una volta terminata la stagionatura. Sono volte a valutare la resistenza dei campioni in diverse condizioni aggressive; infatti prendono anche il nome di prove di degrado accelerato.

I provini di dimensione 20x10x10 cm, ricavati dal blocco iniziale, vengono posti sotto esame inserendoli in diversi ambienti, ognuno corrispondente a una prova di degrado accelerato; i provini cubici di lato 10 cm vengono utilizzati invece per le prove standard relative a quelle di durabilità.

Le prove di durabilità utilizzate sono sei:

- Assorbimento d'acqua capillare (campioni identificati con etichetta "H2O"), dove si vede il cambiamento del comportamento del provino con l'avanzare del fronte dell'acqua all'interno del provino;
- Nebbia salina (campioni identificati con etichetta "FOG"), svolto in un box apposito dove si simula un ambiente marino con umidità pari al 95-98% e concentrazione di NaCl pari al 5%;
- Carbonatazione accelerata (campioni identificati con etichetta "CO2"), test svolto in una camera apposita e dove studiamo l'avanzamento del fronte di carbonatazione;

- Ci sono poi tre prove svolte a cicli bagnato-asciutto (rispettivamente 2 e 5 giorni) per valutare come varia la resistenza elettrica del provino quando viene immerso in tre diverse soluzioni acquose, contenenti cloruri (campioni identificati con etichetta “NaCl cycles”), solfati (campioni identificati con etichetta Na₂SO₄ cycles) e nessun sale (campioni identificati con etichetta H₂O cycles), rispettivamente.

Anche per le prove di durabilità, come per la stagionatura, i dati raccolti vengono analizzati e organizzati in fogli Excel, dove sono stati estrapolati i grafici di confronto delle impedenze elettriche alle diverse frequenze di misure (paragrafo 3.2).

3.4.1 Assorbimento d'acqua capillare

In questa prova si studia l'assorbimento capillare d'acqua attraverso i pori del provino.

Lo svolgimento della prova di capillarità è guidato dalla norma UNI-EN 15801 “*Conservation of Cultural Heritage-Test methods-Determination of water absorption by capillarity*”, alla quale sono state apportate alcune modifiche per il calcolo dell'impedenza elettrica; una delle differenze apportate è quella che riguarda i tempi per le misurazioni; infatti le misure di impedenza sono state effettuate prima dell'immersione e poi a 10, 20, 30 minuti e poi a 1, 4, 6, 24, 48, 72, 144, 168 ore dall'immersione dei campioni nel box di prova.

Il test consiste nel porre il provino in direzione orizzontale all'interno di un contenitore chiuso contenente acqua distillata, con la base inferiore che poggia su dei supporti per agevolare la penetrazione d'acqua anche dalla superficie inferiore. Il livello dell'acqua deve essere tale da non invadere la faccia superiore contenente i pioli, poiché in quel caso potrebbero esserci problemi per quanto riguarda lo svolgimento delle misurazioni di impedenza, legati ad un'eventuale corrosione del materiale degli elettrodi.

Un'altra misurazione che viene effettuata, oltre a quella dell'impedenza elettrica, è quella del parametro Q_i , cioè il parametro dell'Assorbimento; corrisponde all'acqua

presente negli aggregati, ma che non influisce con il calcestruzzo in quanto viene "assorbita" dall'aggregato stesso. I pioli in acciaio inox presenti sulla superficie vengono ogni volta ricoperti da materiale plastico isolante per evitare possibili problemi di corrosione. Un altro dato fondamentale per il corretto sviluppo della prova è la temperatura. Durante la prova il contenitore è chiuso per impedire l'evaporazione dell'acqua e mantenere costante l'umidità relativa interna.

Prima di effettuare la misura di impedenza elettrica, i provini vengono estratti dal contenitore, tamponati con un panno di pelle di daino (come indicato dalla normativa di riferimento) per eliminare l'acqua libera in superficie, pesati e posizionati sul banco da lavoro per completare la misura attraverso il Gamry 600.

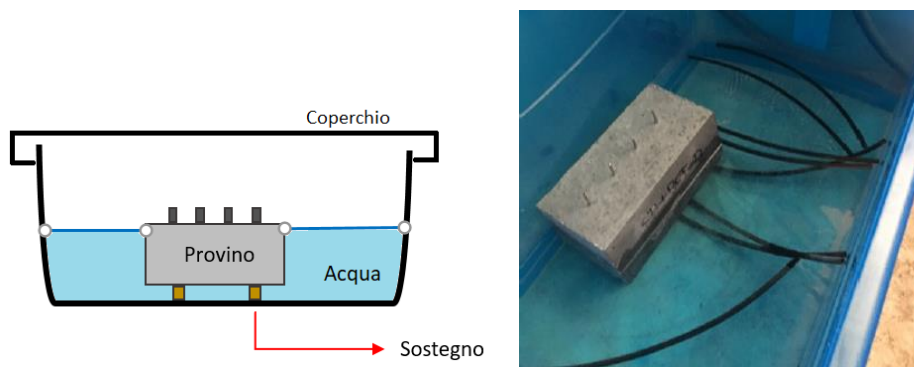


Fig. 3. 7 Schema di funzionamento assorbimento d'acqua capillare

3.4.2 Nebbia salina

È una prova di degrado accelerato svolta per studiare come i vari provini reagiscono in presenza di un ambiente assimilabile a quello marino, ad una temperatura di 38°C e umidità pari al 95-98%, con 5% di NaCl. Per il corretto svolgimento viene seguita la procedura indicata dalla norma di riferimento (UNI EN ISO 9227:2006 Prove di corrosione in atmosfere artificiali).

L'ambiente è ricreato all'interno di un'apposita camera a nebbia salina dove vanno inseriti i vari provini con le diverse composizioni. Al fine di non influenzare le future misure ed evitare problemi di corrosione, i pioli metallici sulle facce dei provini devono essere ricoperti da materiale plastico isolante.

Per studiare l'andamento dello stato di salute dei blocchi di calcestruzzo vengono periodicamente effettuate misure di impedenza elettrica per analizzare come questa

vari man mano che i cloruri penetrano in profondità. Le misurazioni vengono svolte ogni settimana nell'arco di quattro settimane e avvengono ai tempi 0, 7, 14, 21, 28 giorni. Per non compromettere la prova, oltre a coprire i pioli in acciaio inox con materiale isolante, una volta estratto il provino dal macchinario questo viene ricoperto di una pellicola impermeabile per evitare l'evaporazione e dunque la perdita di umidità nel provino. Oltre alle misure di impedenza elettrica vengono svolte prove di penetrazione dei cloruri, che viene effettuata sui provini cubici seguendo la norma UNI 9944:1992 ("corrosione e protezione dell'armatura del calcestruzzo"), con lo scopo di misurare il profilo di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo per studiare lo stato di conservazione delle armature e del calcestruzzo stesso. [13]

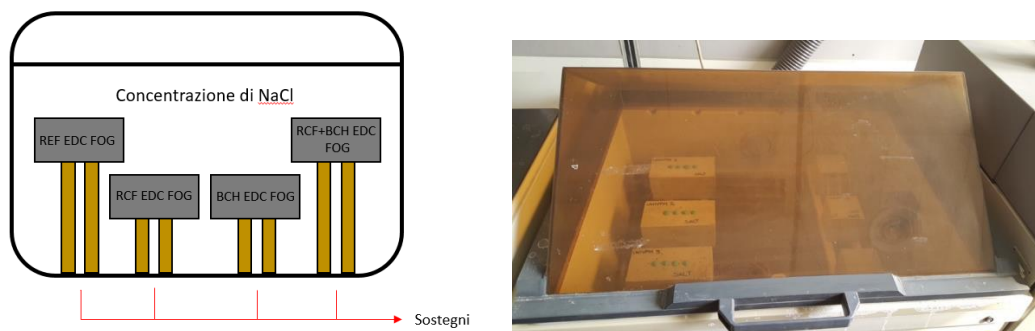


Fig. 3. 8 Macchina per il test della nebbia salina

3.4.3 Carbonatazione accelerata

Questa prova ha lo scopo di studiare il comportamento e la risposta dei provini con diverse composizioni con l'avanzare del fronte di carbonatazione. Si parla di carbonatazione accelerata perché grazie ad un'apposita camera di carbonatazione può essere creata una condizione tale da rendere il processo della carbonatazione più rapido rispetto alla velocità in un ambiente classico; sarebbe infatti un processo molto lento in condizioni normali essendo la concentrazione di CO_2 , ad oggi, pari a 390 ppm, ovvero pari allo 0,0415 dell'atmosfera.

Con riferimento al metodo di prova normalizzato, secondo la UNI EN 13295:2005 [6], i provini vengono inseriti all'interno della camera di carbonatazione accelerata, settata ad una temperatura di $21 \pm 1^\circ C$, umidità pari al $60 \pm 10\%$ e concentrazione di

CO₂ pari al 3±0.2%. Si crea una condizione in cui si ha anidride carbonica cento volte superiore all'ambiente in cui vive l'uomo abitualmente e questo comporta l'accelerazione della reazione di carbonatazione.

Anche per questa prova, prima di inserire i provini all'interno della camera, i pioli metallici vengono ricoperti di materiale plastico isolante per evitare possibili problemi di corrosione.

Per studiare il cambiamento del comportamento dei provini si effettuano periodicamente misure di impedenza elettrica per vedere come varia nel tempo con l'avanzare del fronte di carbonatazione. Queste misurazioni vengono effettuate con lo strumento Gamry 600 nella configurazione a quattro elettrodi ai tempi 0, 7, 14, 21, 28 giorni dal posizionamento dei provini nella camera.

L'individuazione della presenza di fenomeni di degrado connessi con la carbonatazione può essere effettuata con un semplice test di tipo colorimetrico effettuato sui provini cubici; questo esame è basato sul colore che il calcestruzzo assume quando la sua superficie viene trattata con una soluzione all'1% di fenolftaleina in alcool etilico, come indicato dalla norma seguita per il test UNI EN 13295:2005.

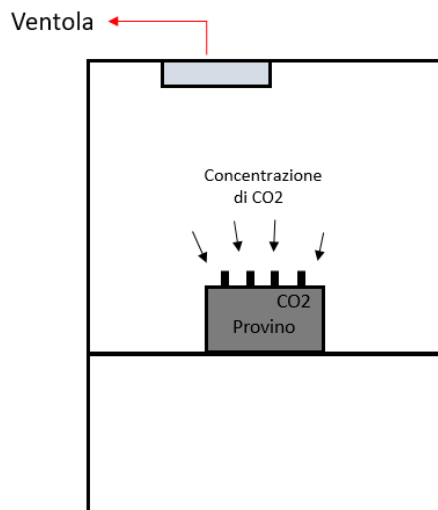


Fig. 3. 9 Camera di carbonatazione con provini all'interno durante la prova

3.4.4 Cicli asciutto-bagnato

Oltre alle prove sopra descritte sono stati svolti dei test con cicli bagnato-asciutto per studiare come varia il valore dell'impedenza elettrica dei provini di calcestruzzo.

Sono utilizzate tre diverse soluzioni acquose:

- Soluzione al 3.5% di NaCl (campioni identificati con etichetta “*NaCl cycle*”); viene studiata la tendenza dei cloruri a penetrare nei pori del calcestruzzo, inserendo i provini in un contenitore chiuso contenente una soluzione al 3,5% di NaCl ad una profondità di 9 cm. Per agevolare la penetrazione anche dalla faccia inferiore, i provini vengono adagiati orizzontalmente su dei supporti e si fa in modo che tutte le superfici siano immerse ad eccezione di quella superiore contenente i pioli per le misurazioni di impedenza per evitare problemi di corrosione;
- Soluzione al 14% di Na₂SO₄ (campioni identificati con etichetta “*Na₂SO₄ cycle*”); viene studiata la tendenza dei solfati a penetrare nei pori del calcestruzzo, inserendo i provini in un contenitore chiuso riempito con una soluzione al 14% di solfato di sodio ad una profondità di 9 cm. Per agevolare la penetrazione anche dalla faccia inferiore, i provini vengono adagiati orizzontalmente su dei supporti e si fa in modo che tutte le superfici siano immerse ad eccezione di quella superiore contenente i pioli per le misurazioni di impedenza per evitare problemi di corrosione;
- Capillarità ciclica (chiamato *H₂O cycle*); viene svolta una classica prova di capillarità (sezione 3.3.1), andando ad aggiungere cicli di bagnato-asciutto.

La condizione di bagnato viene mantenuta per 2 giorni, dopodiché i provini vengono estratti dal contenitore, nella quale si trovavano ad una profondità di 9 cm, e posti in condizione di asciutto per 5 giorni. Per completare il test, questa procedura viene ripetuta per un totale di quattro volte.

Le misurazioni di impedenza elettrica, del parametro di assorbenza Q_i (prova di capillarità) e dei cloruri (prova NaCl) vengono effettuate attraverso lo strumento Gamry 600 nella configurazione a quattro elettrodi ai tempi 0, 2, 7, 9, 14, 16, 21, 23, 28 giorni.

3.5 Banco di prova

In questo paragrafo verrà descritto il procedimento seguito per effettuare le misure con lo strumento utilizzato.

Come detto in precedenza le misurazioni sono state fatte per tutte le tipologie di composizioni, sia durante la stagionatura che nelle prove di durabilità. Queste sono state mantenute costanti per ogni applicazione e sono visibili nella *Tab. 3. 1*.

Prima di ogni misura, il provino è stato pesato per registrarne il peso. Quindi esso veniva posizionato sul banco da lavoro, facendolo poggiare su un blocchetto di legno in modo da isolarlo ed evitare errori di misura. Il setup di misura consiste nel potenziostato Gamry 600, collegato tramite USB a un computer sul quale veniva installato il software dello strumento.

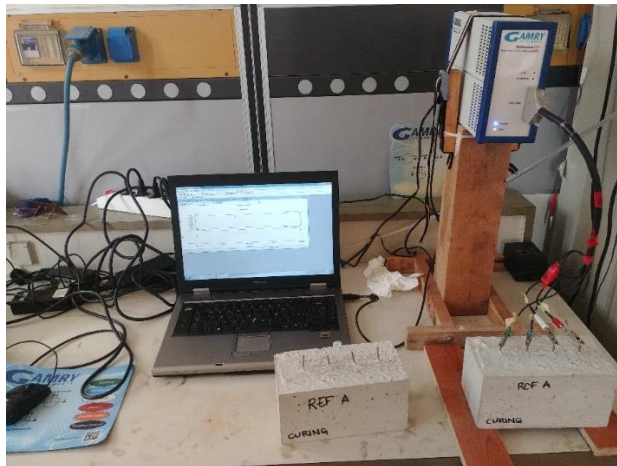


Fig. 3. 10 Sistema di misura durante una misurazione per la stagionatura

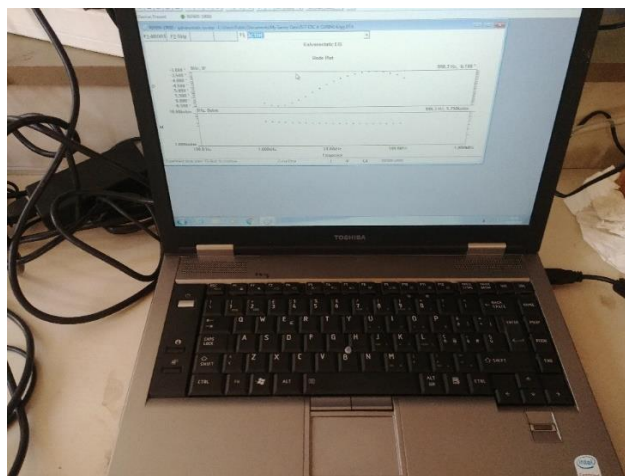


Fig. 3. 11 Esempio software durante una misurazione

Effettuata l'accensione dello strumento e del computer, completato il collegamento e caricate le impostazioni il passaggio successivo era quello di andare a collegare i vari elettrodi al loro piolo metallico corrispondente tramite dei morsetti. Bisogna porre particolare attenzione in questa fase a non far toccare il provino sul tavolo sul quale si svolge la misura e a evitare il contatto tra morsetti metallici e provino, onde evitare errori di misura.

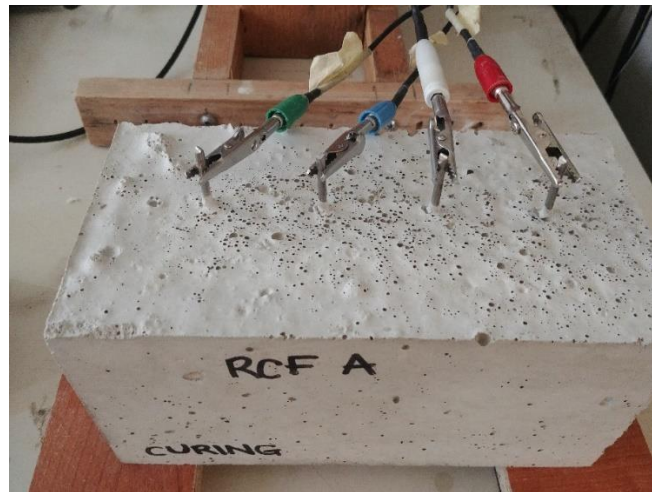


Fig. 3. 12 Schema posizionamento dei morsetti per la misura

A questo punto si poteva procedere lanciando il software, che avrebbe attivato il Gamry 600 e quindi fatto partire la misura sul provino in esame, vedi Fig. 3. 11. Il risultato della misura veniva salvato su un file di testo contenente i valori di impedenza elettrica (modulo, fase, parte reale e parte immaginaria) nello spettro di frequenze considerato (1-100 kHz).

Pt #	Time s	Freq Hz	Zreal ohm	Zimag ohm	Zsig V	Zmod ohm	Zphz °	Idc A	Vdc V	IERange #	
0	6	100078.1	1873.977	91.24043	1	1876.197	2.787423	2.821108E-006	-0.0041868	7	
1	9	79453.13	1858.294	62.84409	1	1859.356	1.9369	2.928493E-006	-0.0056566	7	
2	12	63140.62	1856.017	43.97565	1	1856.538	1.357287	7.451867E-007	-0.0057426	7	
3	14	50203.12	1857.865	16.43677	1	1857.938	0.5068898	-1.080733E-006	-0.0005361	7	
4	17	39890.62	1860.368	-6.377204	1	1860.379	1.860.379	-0.1964049	2.228824E-006	-0.0059012	7
5	19	31640.63	1863.78	-28.28104	1	1863.994	-0.8693409	7.45786E-007	-0.0056827	7	
6	22	25171.88	1871.274	-44.98219	1	1871.814	-1.377026	-4.906127E-008	-0.0054014	7	
7	25	20015.62	1882.928	-70.46795	1	1884.246	-2.143275	3.067341E-006	-0.0049143	7	
8	27	15890.62	1892.435	-88.27236	1	1894.493	-2.670618	5.422959E-007	-0.005744	7	
9	30	12609.37	1909.722	-106.7571	1	1912.703	-3.199615	2.614426E-006	-0.0059804	7	
10	34	10078.13	1924.669	-122.3857	1	1928.556	-3.63842	1.218896E-006	-0.0059533	7	
11	37	8015.625	1945.363	-138.8163	1	1950.309	-4.081568	2.33167E-006	-0.0030194	7	
12	39	6328.125	1972.669	-159.018	1	1979.068	-4.608681	-3.09747E-006	-0.0010001	7	
13	42	5015.625	1999.136	-174.5332	1	2006.74	-4.989519	2.893418E-006	-0.0034007	7	
14	44	3984.375	2035.568	-193.2854	1	2044.724	-5.424204	-2.850612E-006	-0.001511	7	
15	47	3170.956	2066.814	-206.8861	1	2077.143	-5.71621	3.14752E-006	-0.0044156	7	
16	51	2527.573	2107.229	-214.4022	1	2118.108	-5.809626	2.357941E-006	-0.0025275	7	
17	54	1976.103	2151.097	-217.189	1	2162.034	-5.765422	-1.94467E-006	0.0004591	7	
18	56	1577.524	2192.604	-213.9537	1	2203.018	-5.573261	-2.742123E-006	0.0003678	7	
19	59	1265.625	2235.572	-210.8651	1	2245.495	-5.388348	-1.033077E-007	-0.0050643	7	
20	61	998.264	2271.918	-197.1555	1	2280.457	-4.959662	-2.894799E-006	-0.0016202	7	

Fig. 3. 13 Esempio file di testo ricavato da una misura

3.6 Elaborazione dati

Attraverso software realizzato nell'ambiente di sviluppo MATLAB, si sono processati i dati misurati relativamente all'impedenza elettrica. Sono stati considerati anche i diagrammi di Bode e di Nyquist.

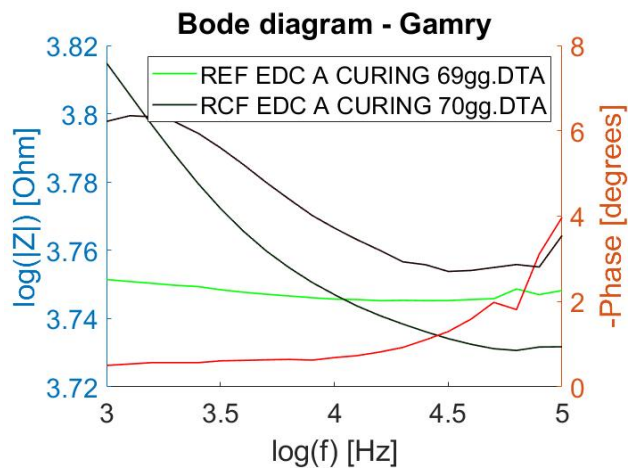


Fig. 3. 14 Esempio diagramma di Bode

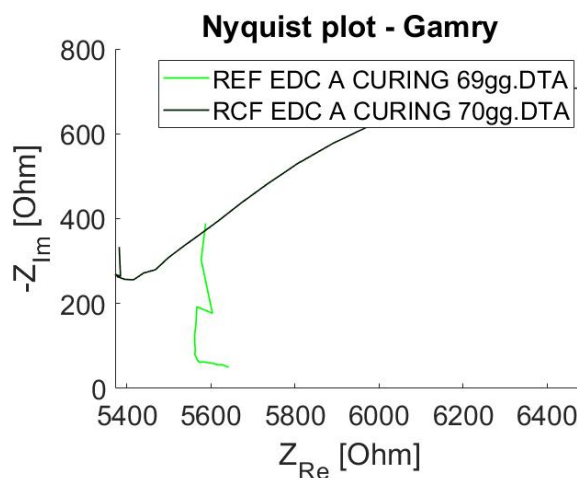


Fig. 3. 15 Esempio diagramma di Nyquist

Il diagramma di Bode è un grafico bi-logaritmico dove sulle ascisse abbiamo la frequenza e sulle ordinate è rappresentata la fase. Questo diagramma, di cui possiamo osservare un esempio nell'immagine Fig. 3. 14, è particolarmente utile per rappresentare il comportamento del campione in base alla variazione della frequenza del segnale di eccitazione.

Nel diagramma di Nyquist, invece, ciascun punto rappresenta l'impedenza per le diverse frequenze esplorate, come numero immaginario (parte reale Z' sull'asse delle ascisse e parte immaginaria Z'' sull'asse delle ordinate, cambiata di segno perché in genere capacitiva e dunque negativa). In questo grafico è bene sottolineare che nell'immagine Fig. 3. 15 la frequenza aumenta andando da destra verso sinistra (infatti a frequenze maggiori la parte reale dell'impedenza è minore).

Dopo un'iniziale osservazione dei diagrammi di Bode e Nyquist, i dati estrapolati alle frequenze discrete scelte sono stati organizzati in apposite tabelle Excel, dove man mano vengono plottati in un grafico parte reale vs tempo per monitorare gli sviluppi nel tempo. Viene scelta la parte reale perché è quella legata maggiormente alla durabilità del provino.

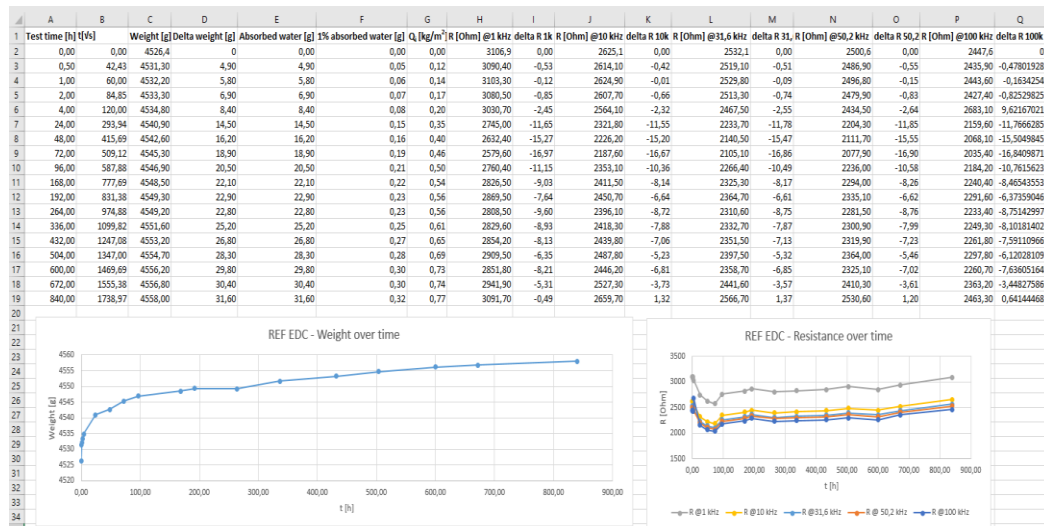


Fig. 3. 16 Esempio di un foglio excel ottenuto

L'analisi dei risultati verrà trattata nel capitolo 4.

4. Risultati

In questo capitolo verranno descritti i risultati derivanti dalle misure effettuate. L'analisi partirà dai dati relativi al periodo di stagionatura, per poi passare alle prove di durabilità eseguite sui campioni analizzati.

4.1 Stagionatura

Le misure effettuate durante il periodo di stagionatura sono relative esclusivamente sui campioni UNIVPM, in quanto non è stato possibile svolgere le misurazioni anche per quelli ACCIONA a causa della distanza dal luogo di realizzazione dei campioni. Queste misure sono state effettuate sui provini destinati poi alle prove di durabilità.

Di seguito si possono osservare nei grafici i valori medi ottenuti per ciascuna delle composizioni. Si osserva la variazione dell'impedenza elettrica (parte reale) nelle frequenze singole considerate (paragrafo 3.2).

I campioni presi in esame sono: REF, RCF, BCH, BCH+RCF.

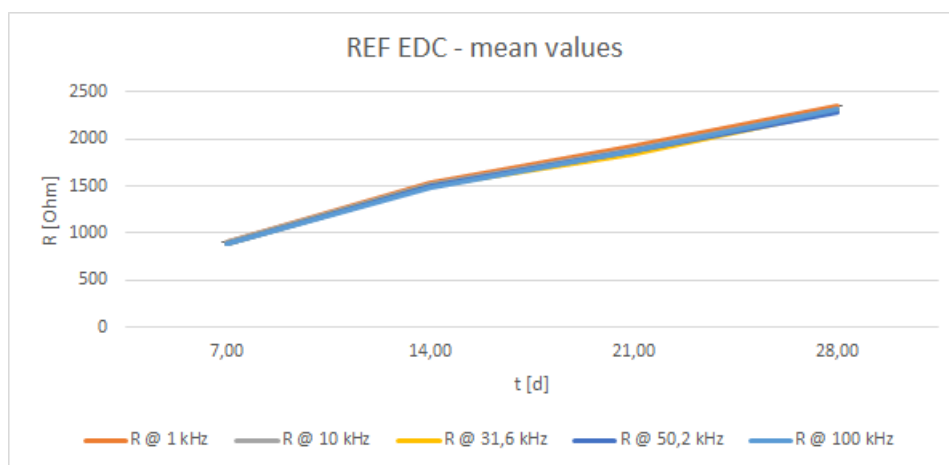


Grafico 4. 1 Impedenza elettrica campione REF EDC durante la stagionatura.

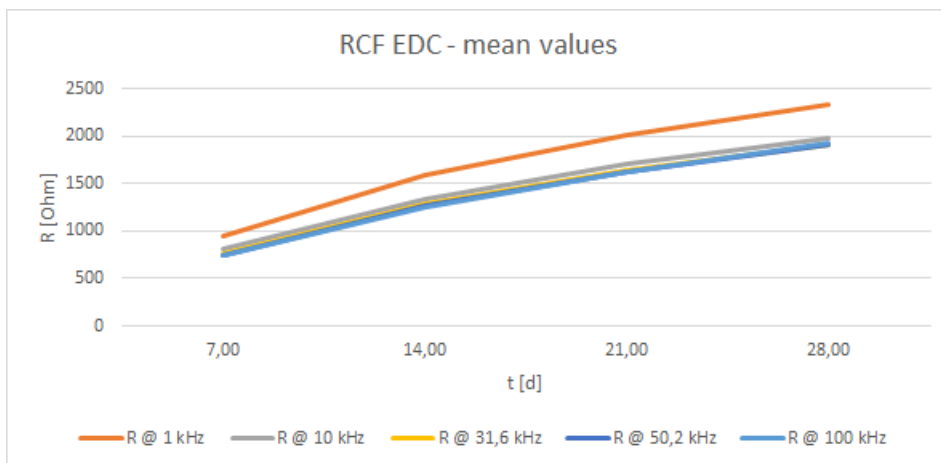


Grafico 4. 2 Impedenza elettrica campione RCF EDC durante la stagionatura.

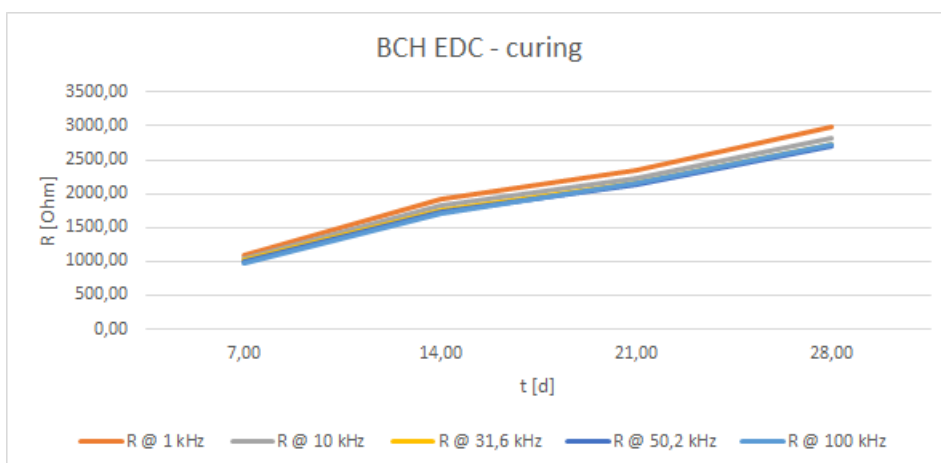


Grafico 4. 3 Impedenza elettrica campione BCH EDC durante la stagionatura.

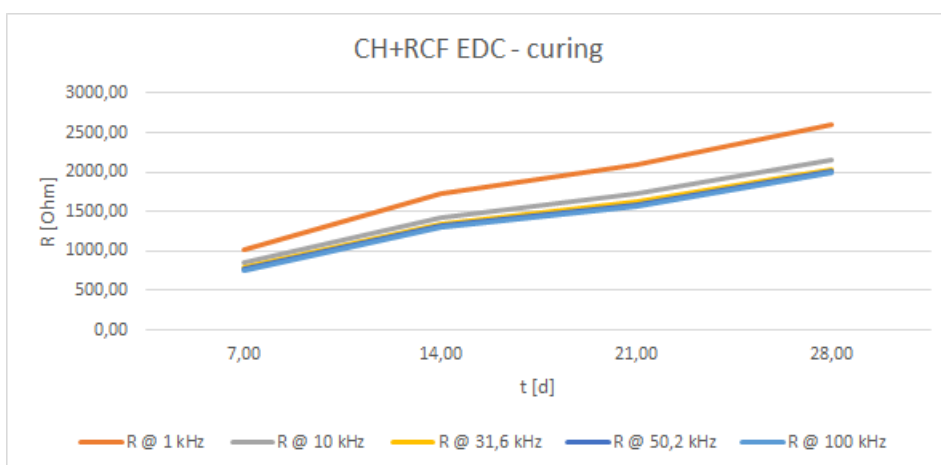


Grafico 4. 4 Impedenza elettrica campione RCF+BCH EDC durante la stagionatura.

Come si può notare dai grafici, con l'aumentare dei giorni per tutti i provini c'è la tendenza dell'impedenza di aumentare a tutte le frequenze; è evidente un aumento importante nei primi 14 giorni, riconoscibile dalla pendenza della curva. Superate le prime due settimane la variazione di resistenza elettrica procede più lentamente, andandosi ad attenuare tra i giorni 15-28, cioè fino alla fine della stagionatura dove il provino perde completamente la sua idratazione. Questo discorso vale per tutti i provini ad eccezione di quelli REF, dove possiamo vedere un andamento quasi lineare per tutto il periodo della stagionatura.

Durante il periodo della stagionatura possiamo vedere come varia la resistenza meccanica (resistenza a compressione e trazione) con il passare del tempo e l'avanzamento dell'idratazione del calcestruzzo. Viene riportato l'istogramma degli andamenti qui di seguito;

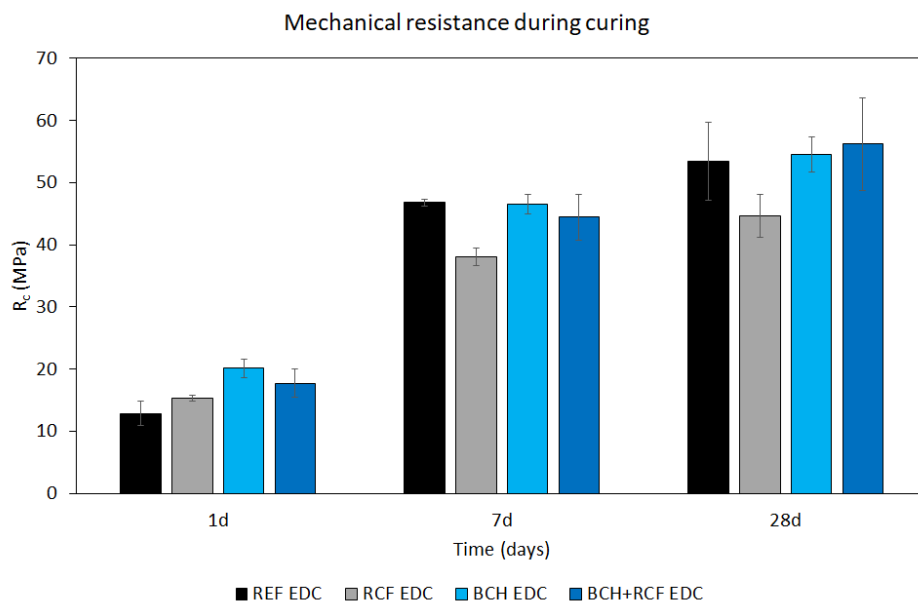


Grafico 4. 5 Iistogramma con la resistenza meccanica in relazione al tempo

4.2 Assorbimento d'acqua capillare

Passiamo ora ad analizzare i risultati ottenuti con le misure di impedenza elettrica sottoponendo i provini alla prova di assorbimento d'acqua capillare.

Per ogni campione vengono riportati i grafici di peso e impedenza elettrica (parte reale) in funzione dei tempi in cui sono svolte le misure.

I campioni presi in esame sono: REF, RCF, BCH, BCH+RCF.

L'andamento del peso dei provini è riportato nel *Grafico 4. 6*; l'andamento dell'impedenza elettrica è invece riportato nel *Grafico 4. 7*;

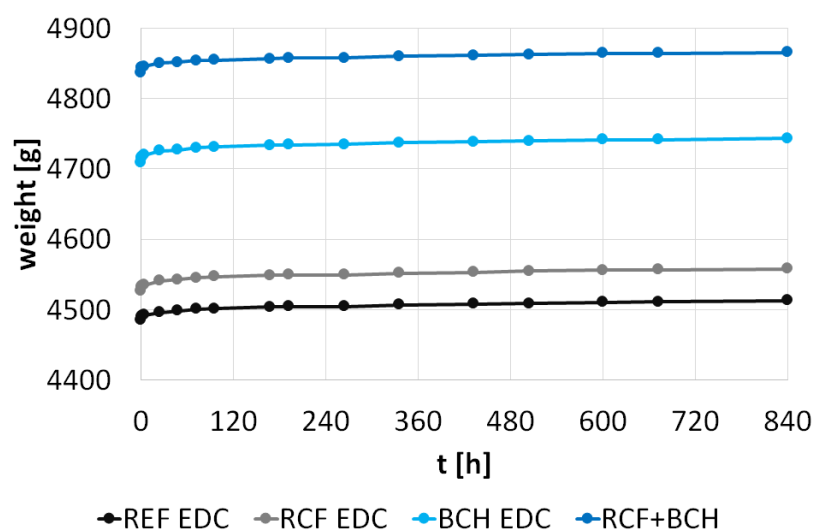


Grafico 4. 6 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare; peso in funzione del tempo di permanenza del campione a contatto con l'acqua.

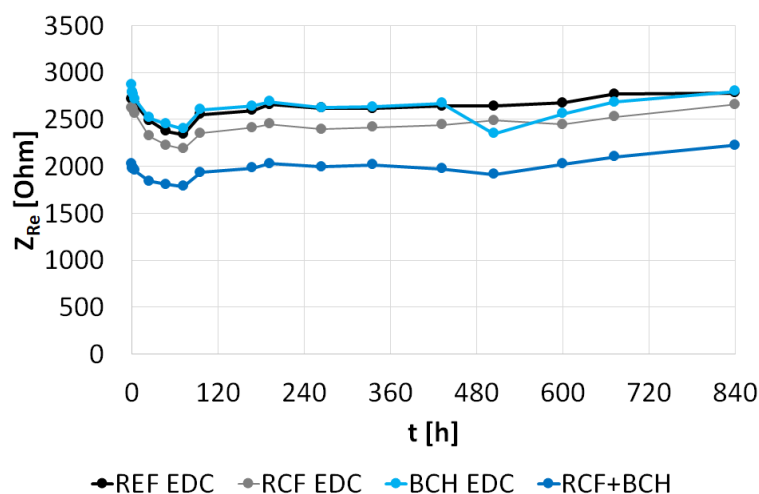


Grafico 4. 7 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare; resistenza su tempo per misure a 4 elettrodi.

Nei periodi in cui l'assorbimento capillare risulta rilevante, cioè dal tempo 0 a 100 ore, possiamo vedere una curva che decresce. Non essendoci poi nelle ore successive un aumento di peso considerevole possiamo osservare come anche la resistenza si stabilisca attorno a un valore di 2600 Ω per poi aumentare fino a 2800 Ω nelle ultime 100 ore della prova; questo è dovuto alla possibile evaporazione di acqua contenuta nel provino;

Nei provini BCH EDC e RCF+BCH EDC oltre al periodo iniziale, in cui l'assorbimento capillare è significativo, possiamo osservare che la curva decresce bruscamente anche tra le 400 ore e le 500 ore, anche qui a causa della possibile evaporazione di acqua dal provino. Nelle altre ore l'andamento risulta essere lo stesso degli altri campioni;

Possiamo inoltre vedere come tra tutte quella che va ad assorbire una maggiore quantità di acqua distillata libera, quindi quello con un assorbimento capillare più rilevante, è quella del campione RCF+BCH, cioè quella con aggiunta di fibre di carbonio e biochar; al contrario, quella che ha assorbito meno quantità di liquido risulta essere il campione REF.

Si nota dunque la tendenza della resistenza elettrica di aumentare con l'aumento di peso dei provini.

Passiamo ora a osservare la prova di assorbimento d'acqua capillare attraverso il parametro di assorbimento capillare, che indica la tendenza del campione ad assorbire l'acqua per capillarità, senza applicazione di una pressione esterna, per vedere come varia con il passare delle ore e la relazione che c'è con la resistenza elettrica; *Grafico 4. 8* e *Grafico 4. 9*.

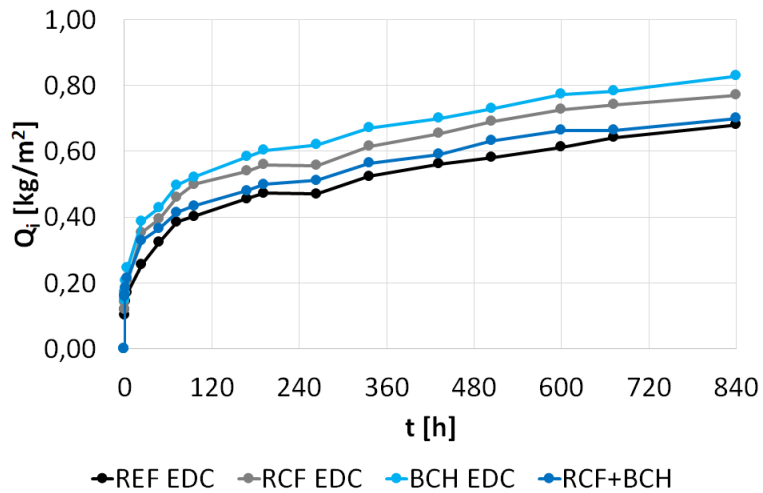


Grafico 4. 8 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare; coefficiente di assorbimento capillare per unità di area in funzione del tempo di permanenza del campione a contatto con l'acqua.

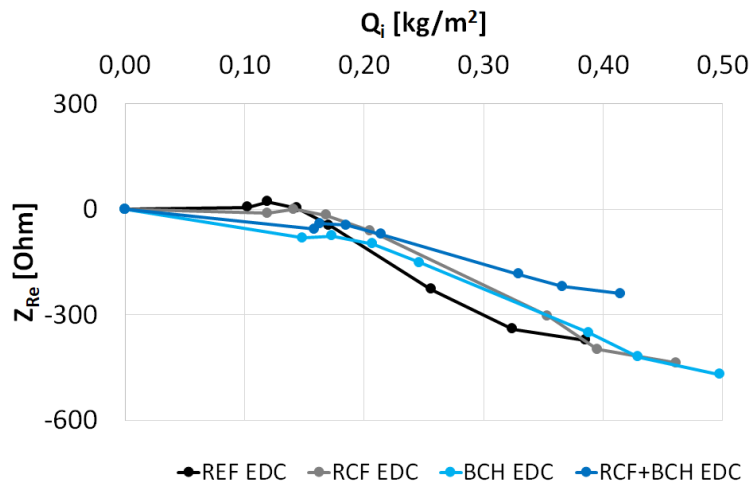


Grafico 4. 9 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare; resistenza elettrica in funzione coefficiente di assorbimento capillare per unità di area.

Si vede come con il passare delle prime 100 ore abbiamo un incremento significativo del parametro di assorbimento capillare, dovuto all'elevata sensibilità del provino alla prova. Passata la prima fase, il parametro continua a crescere linearmente in funzione del tempo di permanenza nella condizione di bagnato.

Effettuando un confronto tra la resistenza elettrica e il coefficiente di assorbimento capillare per unità di area si vede come per tutti i provini, all'aumentare di quest'ultimo, ci sia la tendenza di una diminuzione costante della resistenza elettrica. Il provino che risente meno di questo abbassamento è, come possiamo

osservare dal *Grafico 4. 9*, l' RCF+BCH EDC mentre quello in cui si osserva una maggiore riduzione è il provino BCH EDC.

4.3 Nebbia salina

Verranno ora analizzate le misure di impedenza elettrica prese sottoponendo i provini alla prova della nebbia salina.

Per ogni campione vengono riportati i grafici di concentrazione di cloruri e di impedenza elettrica (parte reale) in funzione dei tempi in cui sono svolte le misure.

I campioni presi in esame sono: REF, RCF, BCH, BCH+RCF.

L'andamento dell'impedenza elettrica dei provini è riportato nel *Grafico 4. 10*;

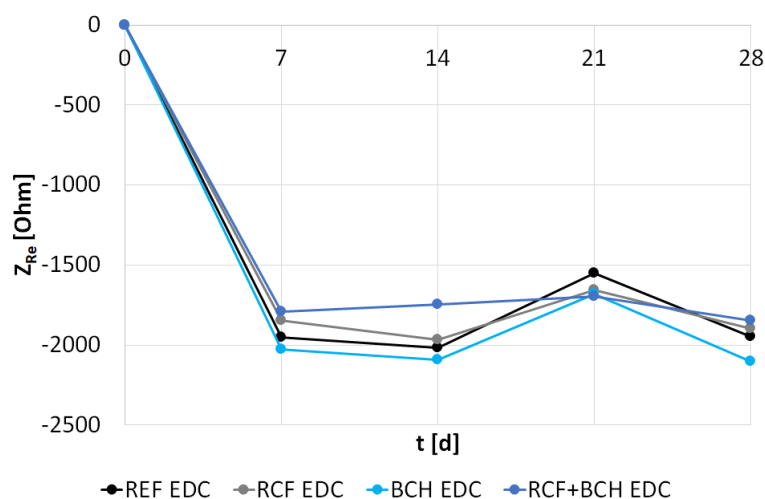


Grafico 4. 10 provini sottoposti al test nella nebbia salina; Resistenza elettrica su tempo di ciclo nella misura a 4 elettrodi.

In tutti i provini vediamo un andamento simile; infatti per tutti i campioni si osserva che trascorsi i primi 7 giorni, abbiamo un brusco picco nel grafico dove quindi la resistenza elettrica scende; passati 14 l'abbassamento è più tenue fino al giorno 21 dove inizia un'inversione di tendenza. Nell'ultima settimana notiamo come ci sia una nuova inversione che porta ad un ulteriore abbassamento della resistenza elettrica.

Un'osservazione particolare va fatta, come nel caso dell'assorbimento d'acqua capillare, per il campione RCF+BCH. In questo provino notiamo che, dopo il picco

comune in tutti i casi, la resistenza sia più o meno costante e oscilli intorno al valore di 500 Ω dal giorno 7 al giorno 28.

Passiamo ora a osservare la prova della nebbia salina in relazione alla penetrazione dei cloruri, indicata in percentuale, per vedere come varia con il passare delle ore e la relazione che c'è con la resistenza elettrica; *Grafico 4. 11* e *Grafico 4. 12*

Osservando il grafico sottostante (*Grafico 4. 11*) delle composizioni si vede come tra tutte quella con una concentrazione di cloruri maggiore è quella del campione RCF, cioè quella con aggiunta di fibre di carbonio, seguita dal campione REF; i campioni che contengono biochar nella composizione sono stati quelli meno influenzati da questa prova.

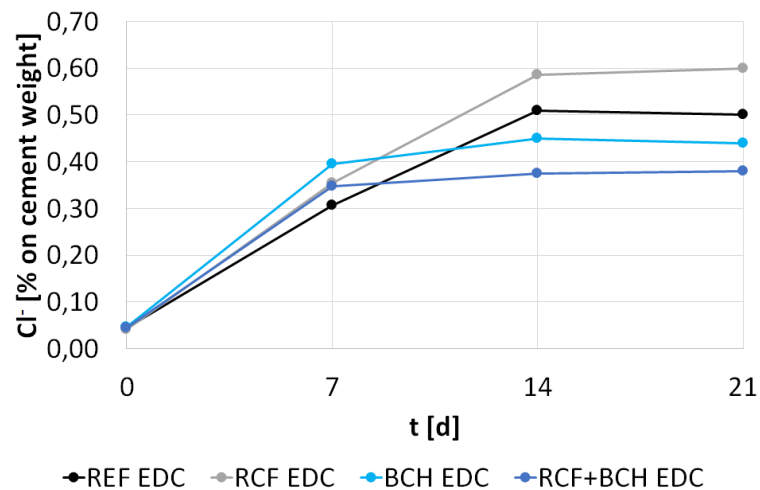


Grafico 4. 11 provini sottoposti al test nella nebbia salina; Confronto penetrazione dei cloruri su tempo di ciclo nella misura a 4 elettrodi.

Si può vedere dal grafico della correlazione tra resistenza elettrica e percentuale di cloruri penetrati (*Grafico 4. 12*) come la resistenza elettrica tenda a diminuire, molto rapidamente nelle prime ore di esperimento, all'aumentare della penetrazione di cloruri nei provini. Nella fase finale della prova si può vedere come per tutti i provini, ad eccezione per il campione RCF+BCH EDC, ci sia stato un rapido aumento della resistenza elettrica.

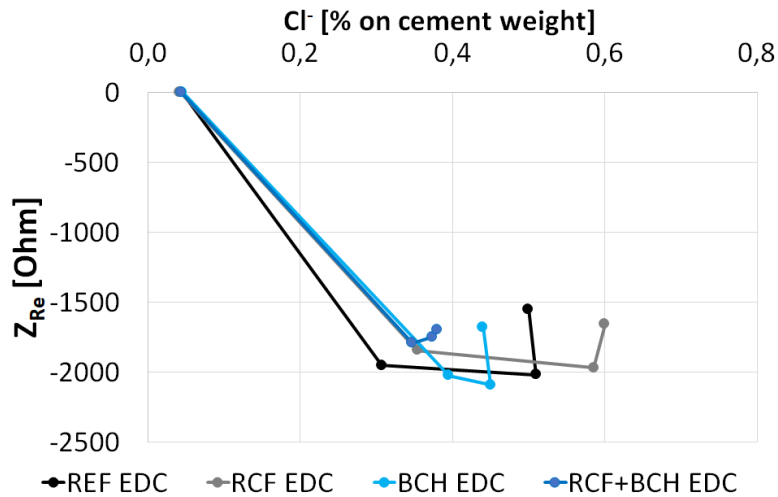


Grafico 4. 12 provini sottoposti al test nella nebbia salina; Resistenza elettrica su penetrazione di cloruri.

4.4 Carbonatazione accelerata

Passiamo ora ad analizzare i risultati ottenuti con le misure di impedenza elettrica sottoponendo i provini alla prova di carbonatazione accelerata.

Per ogni campione vengono riportati i grafici di peso e impedenza elettrica (parte reale) in funzione dei tempi in cui sono svolte le misure.

I campioni presi in esame sono: REF, RCF, BCH, BCH+RCF.

- Campione REF: l'andamento del fronte di carbonatazione è riportato nel *Grafico 4. 13*;

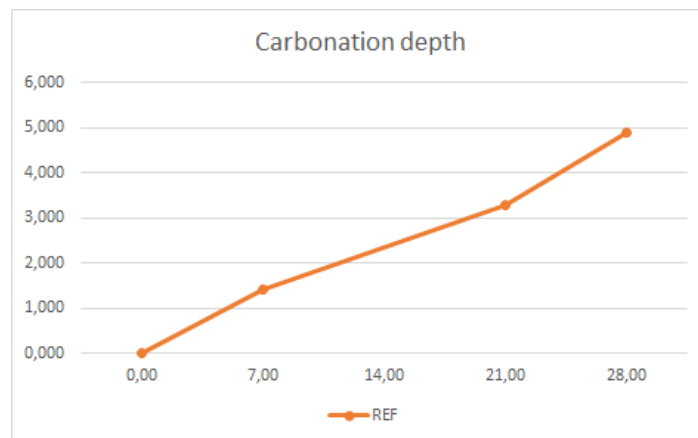


Grafico 4. 13 provino REF EDC sottoposto a test di carbonatazione accelerata: profondità di penetrazione su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.

- Campione RCF: l'andamento del fronte di carbonatazione è riportato nel Grafico 4. 14Grafico 4. 14;

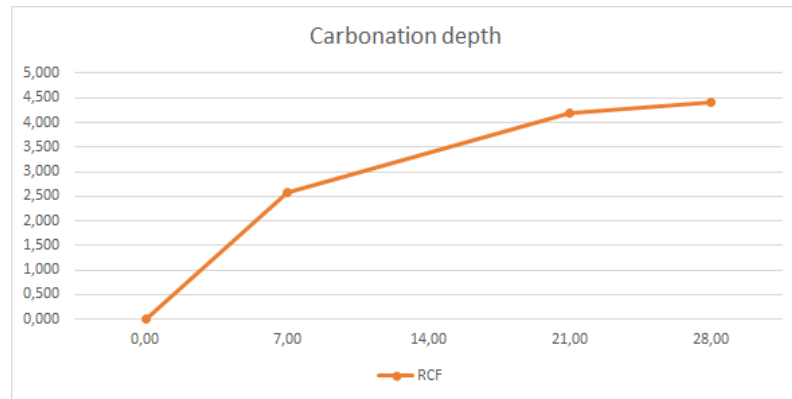


Grafico 4. 14 provino RCF EDC sottoposto a test di carbonatazione: profondità di penetrazione su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.

- Campione BCH: l'andamento del fronte di carbonatazione è riportato nel Grafico 4. 15;

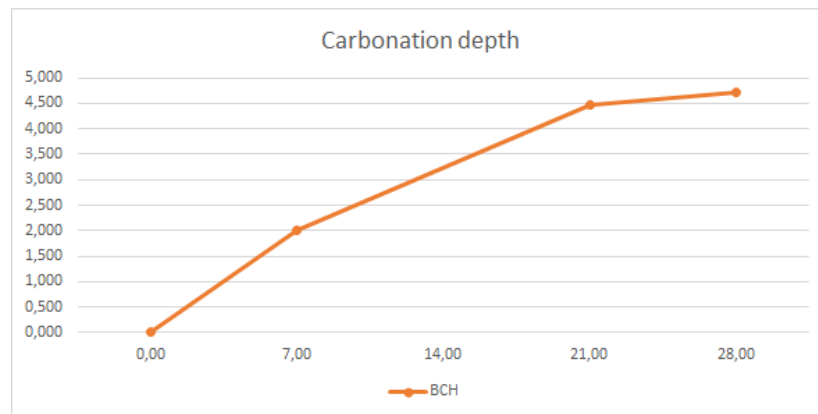


Grafico 4. 15 provino BCH EDC sottoposto a test di carbonatazione: Profondità di penetrazione su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.

- Campione RCF+BCH: l'andamento del fronte di carbonatazione è riportato nel *Grafico 4. 16*.

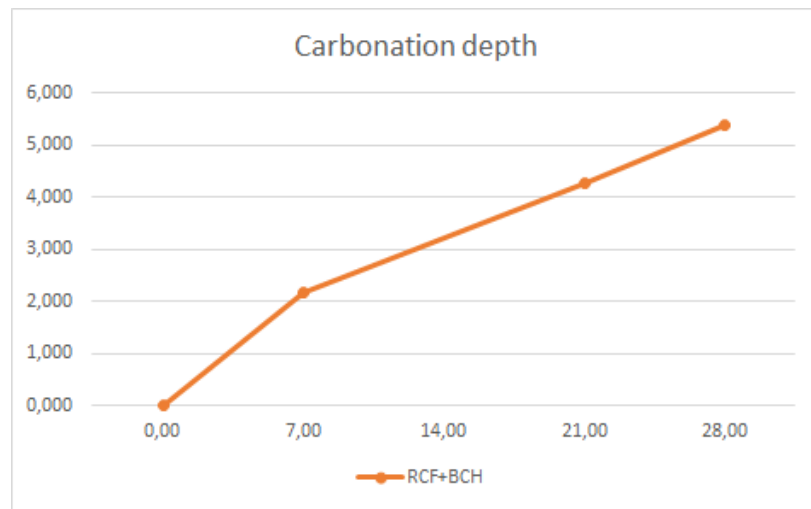


Grafico 4. 16 provino RCF+BCH EDC sottoposto a test di carbonatazione: profondità di penetrazione su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.

Qui di seguito si può osservare l'andamento della resistenza elettrica in funzione del tempo; *Grafico 4. 17*.

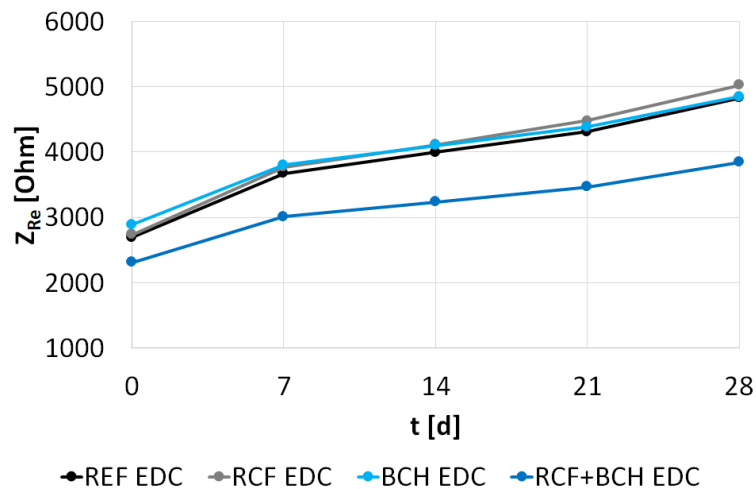


Grafico 4. 17 provini sottoposti al test della carbonatazione accelerata; resistenza elettrica su tempo di ciclo nella misura a 4 elettrodi.

A causa dell'avanzamento del fronte di carbonatazione e con la formazione di carbonato di calcio, vediamo come lasciando nel tempo i campioni all'interno della camera di carbonatazione la resistenza elettrica tenda a salire fino a valori simili per tutti. Questo continuo aumento è dovuto anche al continuo avanzamento della stagionatura, che ovviamente ha luogo anche durante i test di durabilità, e per questo

risulta difficile distinguere quale aumento sia legato alla carbonatazione accelerata e quale alla stagionatura.

Si osserva ora il livello di profondità della carbonatazione; i valori ottenuti sono anche in questo caso simili per tutti i provini. L'unico provino che ha subito un maggiore avanzamento del fronte di carbonatazione è, come nelle altre prove, il campione RCF+BCH.

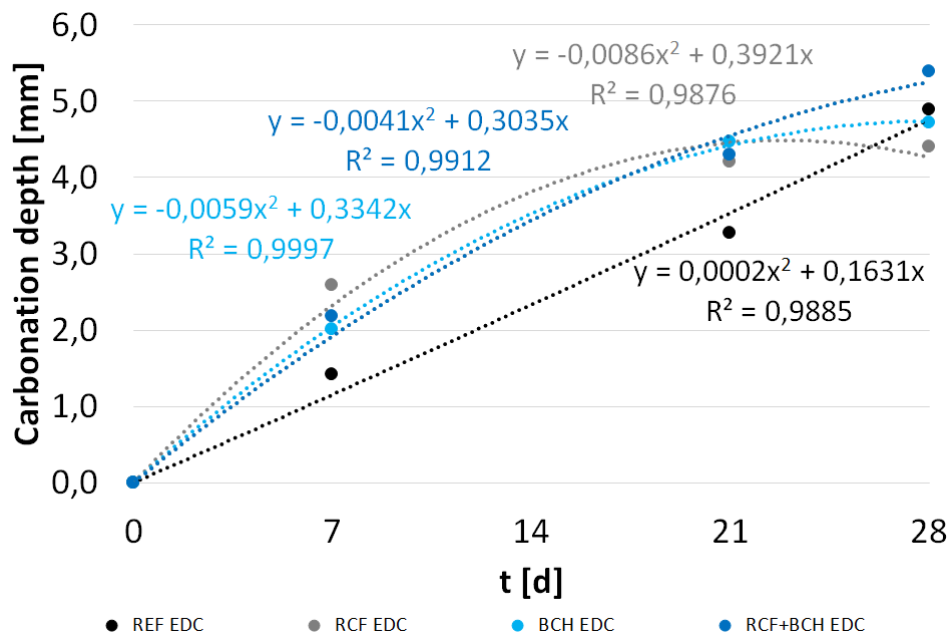


Grafico 4. 18 provini sottoposti a test di carbonatazione: confronto profondità di penetrazione su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.

Osservando il grafico della resistenza elettrica in funzione della profondità di carbonatazione si vede come in generale tutti i provini confermano la tendenza di avanzamento della carbonatazione e di un aumento della resistenza elettrica con il passare dei giorni; possiamo inoltre osservare come il provino che ha subito maggiormente il fenomeno della carbonatazione accelerata è stato quello RCF+BCH, al contrario di quello RCF che è stato quello che a fine prova è stato quello con il fronte di carbonatazione meno profondo.

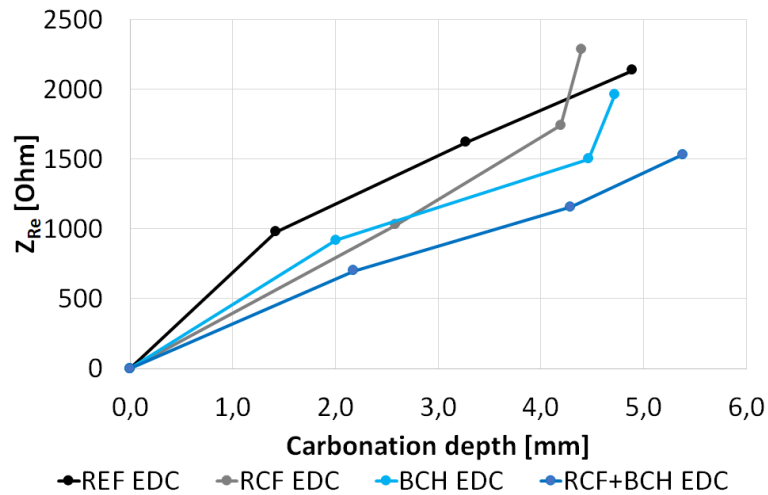


Grafico 4. 19 provini sottoposti al test della carbonatazione accelerata; resistenza elettrica su profondità di carbonatazione

4.5 Cicli asciutto-bagnato

Andiamo ora ad analizzare i risultati ottenuti con le misure di impedenza elettrica sottoponendo i provini alle prove cicliche di bagnato-asciutto.

4.5.1 Penetrazione di cloruri

Vengono riportati i grafici relativi alla concentrazione cloruri e all'impedenza elettrica (parte reale) in funzione dei tempi in cui sono svolte le misure.

I campioni presi in esame sono: REF, RCF, BCH, BCH+RCF.

L'andamento dell'impedenza elettrica dei provini è riportato nel Grafico 4. 20;

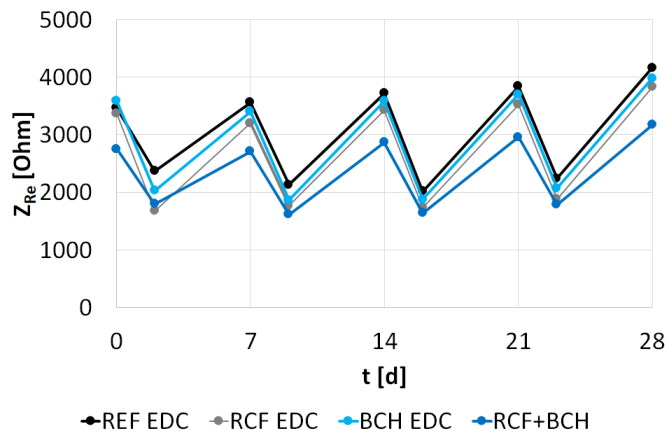


Grafico 4. 20 provini sottoposti alla prova di penetrazione di cloruri: misure di impedenza elettrica nella configurazione a 4 elettrodi su tempo di ciclo.

Possiamo notare come nel grafico abbiamo un andamento altalenante in quello della resistenza elettrica, dovuto proprio alla condizione di bagnato-asciutto che caratterizza la prova.

Nel grafico sottostante si vede l'andamento della penetrazione di cloruri, simile per i provini ad eccezione del campione RCF+BCH, che risulta essere ad aver subito una maggiore penetrazione, mentre il campione BCH quello ad averla subita con un'entità minore.

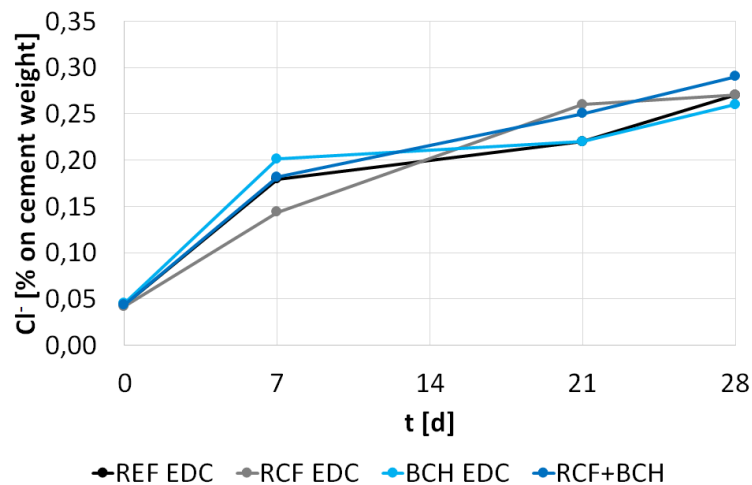


Grafico 4. 21 provini sottoposti alla prova di penetrazione di cloruri; confronto penetrazione dei cloruri; misure ottenute nella configurazione a 4 elettrodi su tempo di ciclo.

Nel grafico della correlazione tra resistenza elettrica e penetrazione di cloruri, *Grafico 4. 22*, si può vedere come in ogni campione cresca il valore d'impedenza elettrica al crescere della percentuale di penetrazione di cloruri nel calcestruzzo. Il campione che ha subito una maggiore crescita della resistenza elettrica è il REF EDC, mentre quello ad essere stato penetrato maggiormente dagli ioni cloruro è il provino RCF+BCH EDC.

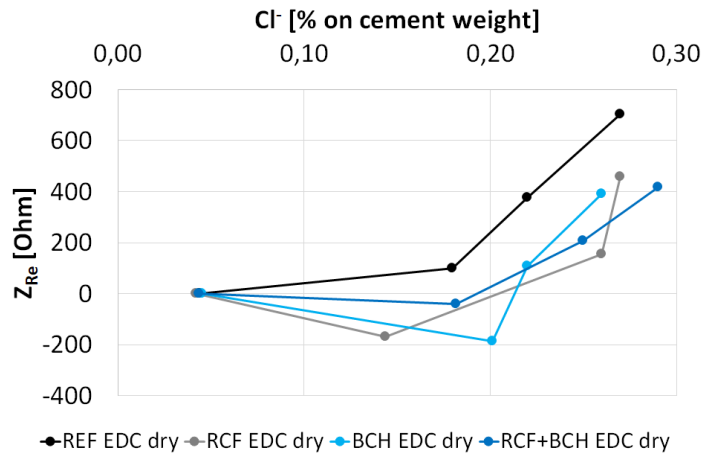


Grafico 4. 22 provini sottoposti alla prova di penetrazione di cloruri; resistenza elettrica su concentrazione di cloruri in percentuale

4.5.2 Penetrazione dei solfati

Per i campioni viene riportato un grafico della resistenza elettrica (parte reale) in funzione dei tempi in cui sono svolte le misure.

I campioni presi in esame sono: REF, RCF, BCH e BCH+RCF.

L'andamento dell'impedenza elettrica è invece riportato nel *Grafico 4. 23* **Errore.**

L'origine riferimento non è stata trovata.;

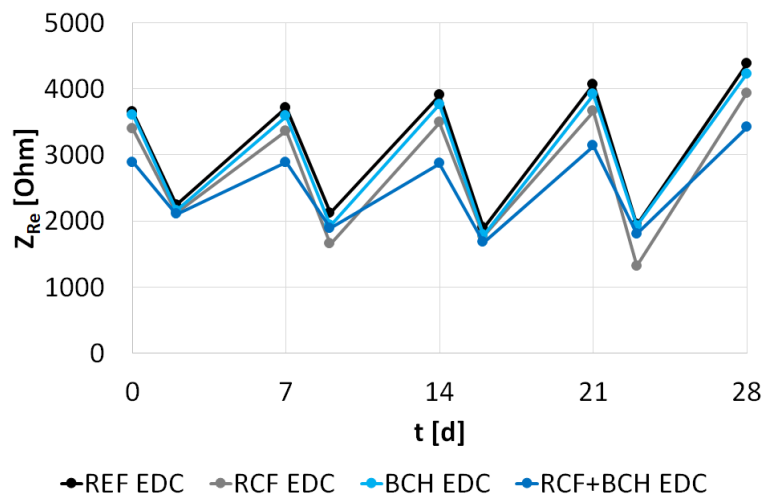


Grafico 4. 23 provini sottoposti alla prova di penetrazione di solfati: misure di impedenza elettrica nella configurazione a 4 elettrodi su tempo di ciclo.

Anche in questa prova, come nella penetrazione di cloruri, osserviamo un andamento oscillante in quello della resistenza elettrica sempre dipendente dalla

condizione di bagnato-asciutto della prova; inoltre, anche in questa prova, all'aumentare della resistenza elettrica nel provino anche la percentuale di penetrazione di solfati sale.

L'andamento della resistenza nel tempo è molto simile per tutti i campioni, tranne per il provino RCF+BCH EDC che risulta essere quello che ha restituito oscillazioni meno ampie rispetto agli altri con il passaggio da asciutto a bagnato.

4.5.3 Assorbimento d'acqua capillare ciclico

Vengono riportati i grafici del parametro Q_i e impedenza elettrica (parte reale) in funzione dei tempi in cui sono svolte le misure.

I campioni presi in esame sono: REF, RCF, BCH, BCH+RCF.

L'andamento dell'impedenza elettrica è riportato nel *Grafico 4. 24*;

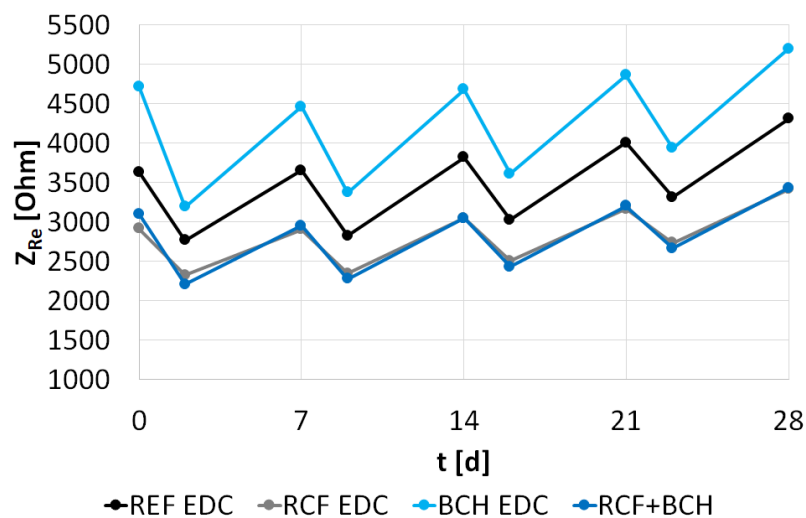


Grafico 4. 24 provini sottoposti a test di assorbimento d'acqua capillare ciclico: confronto resistenze elettriche su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.

Anche nella terza prova ciclica osserviamo un'oscillazione della curva nel grafico della resistenza elettrica dovuto come negli altri casi alla condizione di bagnato-asciutto della prova.

Come possiamo vedere nel grafico sottostante (*Grafico 4. 24* **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**), effettuando un confronto vediamo come il campione BCH risulti, alla fine della prova, quello con resistenza elettrica più

elevata; al contrario i campioni RCF e RCF+BCH sono quelli con una resistenza elettrica inferiore rispetto agli altri due campioni.

L'andamento del coefficiente di assorbimento capillare per unità di area (Q_i) è riportato nel grafico qui di seguito (*Grafico 4. 25*). Nel secondo verrà illustrata la correlazione tra resistenza elettrica dei provini e il parametro Q_i .

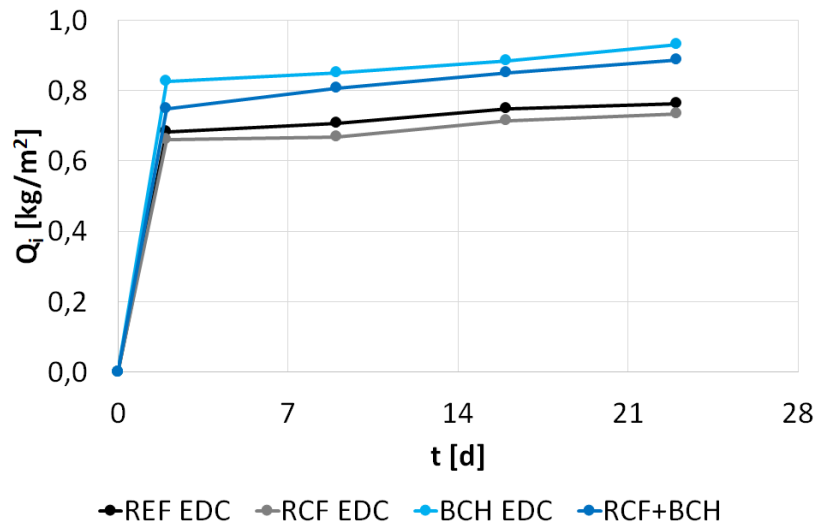


Grafico 4. 25 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare ciclica; coefficiente di assorbimento capillare per unità di area in funzione del tempo di permanenza del campione a contatto con l'acqua.

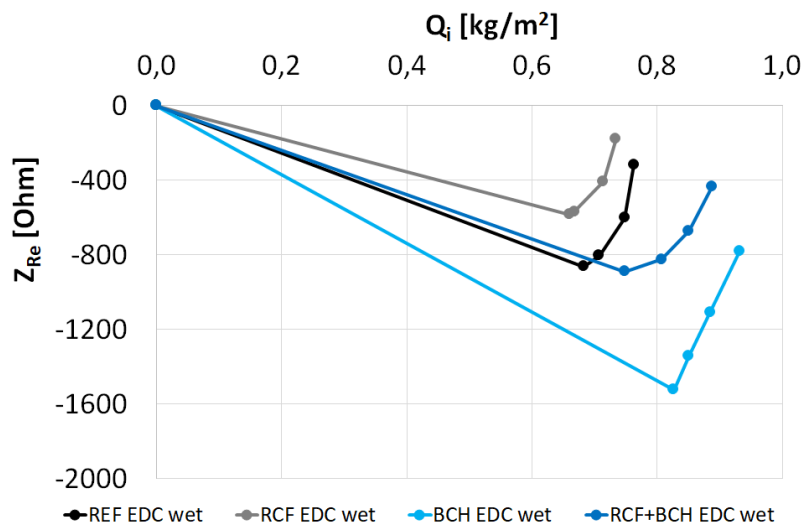


Grafico 4. 26 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare ciclica; resistenza elettrica in funzione del coefficiente di assorbimento capillare per unità di area.

Nel *Grafico 4. 25* si osserva come con il passare dei giorni il parametro di assorbenza cresca molto rapidamente nei primi giorni per poi stabilizzarsi e crescere in maniera molto lenta.

Nel *Grafico 4. 26* si vede come fino a valori compresi tra 0.6 kg/m^2 e 0.8 kg/m^2 , ovvero nei primi giorni di prova, la resistenza elettrica ha la tendenza di diminuire per poi salire nelle fasi successive. Il provino che alla fine della prova ha una minor resistenza elettrica e un maggior valore del parametro Q_i risulta essere il campione BCH EDC; quello ad avere una maggior resistenza elettrica e un valore minore del parametro Q_i risulta essere il campione RCF EDC.

In sintesi, possiamo affermare che per effettuare un monitoraggio di resistenza elettrica sul calcestruzzo contenente aggiunte elettricamente conduttive e studiare la variazione del suo stato di salute è possibile e opportuno lavorare utilizzando la configurazione a 4 elettrodi su elettrodi metallici che siano stati immersi nel campione durante la creazione del getto, utilizzando corrente alternata. Il sistema di misura impiegato e la configurazione di elettrodi adottata permettono di monitorare lo stato di salute del calcestruzzo anche in condizioni aggressive, senza che la misura subisca un degrado legato alla penetrazione di sostanze contaminanti. Questo è dimostrato dal fatto che i risultati di impedenza elettrica rispecchiano quello che ci aspettiamo: la resistenza elettrica diminuisce con penetrazione di acqua e cloruri, aumenta con l'idratazione del calcestruzzo (stagionatura) e con la carbonatazione.

5. Conclusioni

Durante lo svolgimento del tirocinio sono stati analizzati campioni di calcestruzzo descritti nel capitolo 3.1 e nel paragrafo 3.1.1, analizzando le diverse composizioni ottenute con le aggiunte conduttive durante la realizzazione dei provini. Per studiare il comportamento del calcestruzzo in ambienti aggressivi sono state svolte prove di durabilità; abbiamo utilizzato le prove di assorbimento capillare di acqua, carbonatazione accelerata, nebbia salina e penetrazione di cloruri. Oltre alle prove di durabilità, i campioni sono stati monitorati anche durante la fase di stagionatura. Sono state svolte misure di impedenza elettrica con lo strumento Gamry 600 (vedi Paragrafo 3.4). Sia per la stagionatura che per tutte le prove di durabilità è stata utilizzata la configurazione a quattro elettrodi, chiamata metodo Wenner, poiché più accurata rispetto a quella a due elettrodi.

Per quanto riguarda la stagionatura, si può notare come l'impedenza elettrica abbia la tendenza di crescere con l'aumentare dello stato di idratazione del cemento; allo stesso modo anche la resistenza meccanica aumenta ma mano che l'idratazione del calcestruzzo aumenta. Nelle prime due settimane la resistenza elettrica ha un aumento maggiore rispetto alle due successive, dovuto alla rilevanza dell'indurimento iniziale.

Passando alle prove di durabilità, è importante notare come innanzitutto il sistema di monitoraggio utilizzato sia adeguato allo scopo e non presenti alterazioni nel risultato della misura in conseguenza degli agenti aggressivi considerati. Infatti, le variazioni di impedenza elettrica sono conformi a quanto ci si attende dalla letteratura. In particolare, abbiamo visto come nel test di assorbimento capillare d'acqua la resistenza elettrica va a decrescere al crescere del peso del campione nel tempo ovvero all'aumentare dell'acqua assorbita capillarmente dal calcestruzzo. Durante la prova, dalle misurazioni effettuate, abbiamo riscontrato delle oscillazioni della resistenza dovute all'evaporazione di acqua dal campione; queste potrebbero essere state causate da più fattori quali la temperatura molto elevata raggiunta nella stanza in cui era stato collocato il contenitore e la mancanza di un box perfettamente sigillato, che quindi permetteva l'evaporazione. Si è visto dai grafici risultati che il provino che è andato ad assorbire più acqua e dunque quello

che ha visto una maggior riduzione di resistenza elettrica è stato quello nel quale mix sono stati aggiunti biochar e fibre di carbonio.

Per quanto riguarda la prova di carbonatazione accelerata, lasciando i campioni nella camera, con il passare del tempo, la resistenza elettrica tende a salire a causa dell'avanzamento del fronte di carbonatazione e con la formazione di carbonato di calcio arrivando a valori molto simili per tutti provini; un altro importante contributo è dato dalla stagionatura, quindi dall'idratazione del calcestruzzo. Anche in questa prova abbiamo osservato un comportamento simile per tutti i campioni ad eccezione per quello con aggiunta di biochar e fibre di carbonio, dove si è riscontrato un maggior avanzamento del fronte di carbonatazione e un maggiore abbassamento della resistenza elettrica.

Per le prove di nebbia salina, come abbiamo osservato per tutti i tipi di calcestruzzo, l'andamento della curva è caratterizzato da una brusca discesa in termini di resistenza elettrica nel primo periodo a causa del passaggio da provino asciutto a bagnato, per poi continuare a decrescere lentamente e costantemente e passare per una fase di inversione di tendenza prima di continuare con la diminuzione fino a un valore simile per tutti. In questa prova, come nelle precedenti, il provino RCF+BCH è stato quello con un comportamento differente rispetto agli altri; abbiamo visto infatti come la resistenza elettrica per questo provino fosse quella con meno oscillazioni e come sia stato quello che con una penetrazione di cloruri (in percentuale) minore.

Anche nelle prove caratterizzate da cicli di asciutto-bagnato abbiamo osservato come il campione con aggiunta conduttiva di fibre di carbonio e biochar sia stato, al termine dei test, quello con una resistenza elettrica minore rispetto agli altri e una penetrazione di cloruri e solfati maggiore.

Confrontando i risultati ottenuti dai test ciclici, quindi penetrazione di cloruri, penetrazione di solfati e assorbimento capillare ciclico, osserviamo come il comportamento sia lo stesso nonostante per ciascuna prova abbiamo sensibilità differenti, avendo brusche riduzioni e aumenti di resistenza elettrica e di peso in corrispondenza dei cicli.

Si può dunque concludere, dopo le prove effettuate, che nessun agente contaminante va di fatto a degradare i risultati della misura di impedenza elettrica, che pertanto può essere usata come tecnica di monitoraggio a lungo termine dello stato di salute di strutture in calcestruzzo.

6. Bibliografia e sitografia

- [1] M. S. Shetty, Concrete Technology Theory and Practice, S CHAND, 2006.
- [2] V. A. Rossetti, Il Calcestruzzo, Materiali e tecnologia, McGraw&Hill.
- [3] «About the project,» Endurcrete, 2018. [Online]. Available: <http://www.endurcrete.eu/>.
- [4] «ENCO engineering concrete,» [Online]. Available: <https://www.encosrl.it/calcestruzzo-la-porosita-capillare/>.
- [5] P. G. Roventi, «Corrosione e protezione dei materiali,» [Online]. Available: <https://lms.univpm.it/>.
- [6] Ingegno, Inegno - Attività di ricerca su UNI EN 13295, <https://www.iris.unina.it/retrieve/handle/11588/714399/187862/Ingenio%201.pdf>.
- [7] A. R. A. P. G. M. S. Hamed Layssi, «Reserchgate,» 05 2015. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/282611489_Electrical_Resistivity_of_Concrete.
- [8] T.-C. Hou, WIRELESS AND ELECTROMECHANICAL APPROACHES FOR STRAIN SENSING AND CRACKDETECTION IN FIBER REINFORCED CEMENTITIOUS MATERIALS, Michigan, 2008.
- [9] UNIVPM, «ENDURCRETE Resistivity measurement in concrete v3,» 2018.
- [10] L. G. e. S. Baronti, «Ichar.org,» [Online]. Available: <https://www.ichar.org/content.php?page=158>.
- [11] «Reference 600+ system highlights,» [Online]. Available: <https://www.gamry.com/potentiostats/reference-600-plus/>.
- [12] I. Gamry Instruments, Reference 600+Potentiostat/Galvanostat/ZRA Manual, 2019.
- [13] N. M. SRL, «NebSal,» [Online]. Available: <https://nebbiasalina.com/normativa/>.

7. Elenco figure

Fig. 2. 1 Indurimento a livello molecolare	10
Fig. 2. 2 Porosità e microfessure interne dovute a assorbimento capillare; agenti aggressivi all'interno	12
Fig. 2. 3 Fronte di carbonatazione e variazione di pH	13
Fig. 2. 4 Andamento della velocità in relazione all'umidità relativa.....	15
Fig. 2. 5 Test colorimetrico per studiare la penetrazione di cloruri nel provino... 17	
Fig. 2. 6 Schema di funzionamento della configurazione a quattro elettrodi	19
Fig. 3. 1 Cassero di lunghezza 50x10x10 cm con pioli	21
Fig. 3. 2 Foto strumento Gamry 600	23
Fig. 3. 3 Elettrodi del Gamry 600	25
Fig. 3. 4 Misura di impedenza con metodo Wenner	25
Fig. 3. 5 Esempio di collegamento elettrodi al provino	26
Fig. 3. 6 Provini avvolti da pellicola prima dell'inserimento nella camera.....	28
Fig. 3. 7 Schema di funzionamento assorbimento d'acqua capillare	30
Fig. 3. 8 Macchina per il test della nebbia salina	31
Fig. 3. 9 Camera di carbonatazione con provini all'interno durante la prova	32
Fig. 3. 10 Sistema di misura durante una misurazione per la stagionatura	34
Fig. 3. 11 Esempio software durante una misurazione	34
Fig. 3. 12 Schema posizionamento dei morsetti per la misura	35
Fig. 3. 13 Esempio file di testo ricavato da una misura	35
Fig. 3. 14 Esempio diagramma di Bode.....	36
Fig. 3. 15 Esempio diagramma di Nyquist.....	36
Fig. 3. 16 Esempio di un foglio excel ottenuto	37
Tab. 3. 1 Impostazioni software Gamry per effettuare la misura.....	26

8. Elenco grafici

Grafico 4. 1 Impedenza elettrica campione REF EDC durante la stagionatura....	38
Grafico 4. 2 Impedenza elettrica campione RCF EDC durante la stagionatura.....	39
Grafico 4. 3 Impedenza elettrica campione BCH EDC durante la stagionatura... ..	39
Grafico 4. 4 Impedenza elettrica campione RCF+BCH EDC durante la stagionatura.	39
Grafico 4. 5 Istogramma con la resistenza meccanica in relazione al tempo	40
Grafico 4. 6 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare; peso in funzione del tempo di permanenza del campione a contatto con l'acqua.	41
Grafico 4. 7 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare; resistenza su tempo per misure a 4 elettrodi.....	41
Grafico 4. 8 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare; coefficiente di assorbimento capillare per unità di area in funzione del tempo di permanenza del campione a contatto con l'acqua.	43
Grafico 4. 9 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare; resistenza elettrica in funzione coefficiente di assorbimento capillare per unità di area.....	43
Grafico 4. 10 provini sottoposti al test nella nebbia salina; Resistenza elettrica su tempo di ciclo nella misura a 4 elettrodi.	44
Grafico 4. 11 provini sottoposti al test nella nebbia salina; Confronto penetrazione dei cloruri su tempo di ciclo nella misura a 4 elettrodi.	45
Grafico 4. 12 provini sottoposti al test nella nebbia salina; Resistenza elettrica su penetrazione di cloruri.....	46
Grafico 4. 13 provino REF EDC sottoposto a test di carbonatazione accelerata: profondità di penetrazione su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.....	46
Grafico 4. 14 provino RCF EDC sottoposto a test di carbonatazione: profondità di penetrazione su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.	47
Grafico 4. 15 provino BCH EDC sottoposto a test di carbonatazione: Profondità di penetrazione su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.	47

Grafico 4. 16 provino RCF+BCH EDC sottoposto a test di carbonatazione: profondità di penetrazione su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.....	48
Grafico 4. 17 provini sottoposti al test della carbonatazione accelerata; resistenza elettrica su tempo di ciclo nella misura a 4 elettrodi.....	48
Grafico 4. 18 provini sottoposti a test di carbonatazione: confronto profondità di penetrazione su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.	49
Grafico 4. 19 provini sottoposti al test della carbonatazione accelerata; resistenza elettrica su profondità di carbonatazione	50
Grafico 4. 20 provini sottoposti alla prova di penetrazione di cloruri: misure di impedenza elettrica nella configurazione a 4 elettrodi su tempo di ciclo.	50
Grafico 4. 21 provini sottoposti alla prova di penetrazione di cloruri; confronto penetrazione dei cloruri; misure ottenute nella configurazione a 4 elettrodi su tempo di ciclo.....	51
Grafico 4. 22 provini sottoposti alla prova di penetrazione di cloruri; resistenza elettrica su concentrazione di cloruri in percentuale.....	52
Grafico 4. 23 provini sottoposti alla prova di penetrazione di solfati: misure di impedenza elettrica nella configurazione a 4 elettrodi su tempo di ciclo.	52
Grafico 4. 24 provini sottoposti a test di assorbimento d'acqua capillare ciclico: confronto resistenze elettriche su tempo di permanenza del campione nella camera, misura a 4 elettrodi.	53
Grafico 4. 25 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare ciclica; coefficiente di assorbimento capillare per unità di area in funzione del tempo di permanenza del campione a contatto con l'acqua.....	54
Grafico 4. 26 provini sottoposti ad assorbimento d'acqua capillare ciclica; resistenza elettrica in funzione del coefficiente di assorbimento capillare per unità di area.	54

9. Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il Prof. Gian Marco Revel, la Dott.ssa Gloria Cosoli e il Dr. Giuseppe Pandarese, rispettivamente relatore e correlatori della tesi, per l'aiuto fornitomi nella stesura di questo elaborato e, in generale, per la disponibilità che mi hanno dimostrato durante tutto questo percorso.

Un grande ringraziamento ai miei genitori che mi hanno sostenuto, sia moralmente che economicamente, e mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo.

Ringrazio mio fratello Marco per avermi sopportato e supportato in questi anni di dura fatica.

Una dedica speciale a Giorgia, per il supporto ricevuto durante questi ultimi due anni, per essere stata presente e sempre pronta ad aiutarmi a superare le difficoltà che si sono presentate.

Grazie anche a Davide (il compagno da intesa verde), Marco, Stefano e Greta, compagni con i quali ho avuto il piacere di condividere questo percorso (avete provato ad abbandonarmi ma non è così semplice farlo!), soffrendo per i fallimenti e gioendo per i successi ottenuti.

Al "Bubus", Marco, Mattia, Francesco e Daniele, fratelli e non semplici amici, devo un ringraziamento per aver reso questi anni più leggeri e piacevoli.

Infine, un affettuoso ringraziamento a mia nonna Linda, alla quale dedico questo elaborato.

Grazie di cuore a tutti.