



**Politecnico
di Torino**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

**Materiali cementizi autoriparanti: sistemi
incapsulati e risposta a cicli meccanici e termici**

Relatore:

Prof. Jean Marc Tulliani

Candidato:

Giuseppe Campisi

Correlatori:

Prof. Paola Antonaci

Dr. Giovanni Anglani

INDICE

ABSTRACT	5
1 INTRODUZIONE	7
1.1 CEMENTO TRADIZIONALE: produzione, caratteristiche e processo	7
1.1.1 Il cemento	7
1.1.2 Composizione	12
1.1.3 Macinazione del clinker	13
1.1.4 Processo di presa e indurimento: stagionatura	13
1.1.5 Tipi di cemento: cemento Portland	17
1.1.6 Tipi di cemento Portland	17
1.2 MALTE E CALCESTRUZZI	18
1.2.1 Calcestruzzo	18
1.2.2 Gli aggregati	19
1.2.3 Acqua	21
1.2.4 Dosaggio	22
1.2.5 Miscelazione	23
2 CALCESTRUZZO ARMATO E DEGRADO	24
2.1 I MECCANISMI DI DEGRADO DEL CALCESTRUZZO ARMATO	24
2.2 INNESCO E PROPAGAZIONE DELLA CORROSIONE	25
2.3 MORFOLOGIA, CONSEGUENZE E VELOCITÀ DI CORROSIONE	27
2.4 LA CARBONATAZIONE	29
2.4.1 Avanzamento della carbonatazione	29
2.4.2 La propagazione	31
2.4.3 Presenza di piccoli tenori di cloruri	31
2.5 CORROSIONE DA CLORURI	32
2.5.1 Contenuto critico di cloruri	32
2.5.2 Tempo di innesco	32
2.5.3 Velocità di propagazione	34
2.6 LA PREVENZIONE	34
2.7 ERRORI	35
2.7.1 Rapporto a/c e stagionatura	36
2.7.2 Spessore di copriferro	36
2.8 MISURE DI PROTEZIONE AGGIUNTIVA	37
3 CALCESTRUZZO AUTORIPARANTE: tipologie, caratteristiche di processo, evoluzione nel tempo	40
3.1 PERCHÉ IL CALCESTRUZZO AUTORIPARANTE	40
3.2 SELF-HEALING, SISTEMI INCAPSULATI (MICRO E MACRO-CAPSULE)	44

3.2.1 Macro-incapsulamento	44
4 ATTIVITA' SPERIMENTALE	46
4.1 OUTLINE: PIANO DEGLI ESPERIMENTI.....	46
4.2 PROCEDURA PREPARAZIONE CAPSULE E PROVINI	49
4.2.1 Procedura di preparazione shell per capsule in malta cementizia	49
4.2.2 Impermeabilizzazione	51
4.2.3 Chiusura dell'estremità inferiore	53
4.2.4 Introduzione agente riparante	54
4.2.5 Chiusura seconda estremità.....	54
4.2.6 Preparazione cassaforme.....	55
4.2.7 Posizionamento capsula.....	57
4.2.8 Realizzazione malta cementizia per provini	58
4.2.9 Completamento dei provini: aggiunta tubo per WF e chiusura della seconda estremità del foro passante.....	60
4.3 PROVE DI PRE-FESSURAZIONE	62
4.3.1 Introduzione.....	62
4.3.2 Strumenti	63
4.3.3 Procedura.....	64
4.4 MISURAZIONE DI APERTURA DI FESSURA	67
4.4.1 Introduzione	67
4.4.2 Strumenti	68
4.4.3 Procedura	69
4.5 PROVA DI PERMEABILITÀ	70
4.5.1 Introduzione.....	70
4.5.2 Strumenti	71
4.5.3 Procedura.....	72
4.6 PROVE MECCANICHE STATICHE	74
4.6.1 Introduzione.....	74
4.6.2 Strumenti	75
4.6.3 Procedura.....	75
4.7 PROVE MECCANICHE DINAMICHE	76
4.7.1 Introduzione.....	76
4.7.2 Strumenti	77
4.7.3 Procedura.....	77
4.8 PROVE TERMICHE CICLICHE	79
4.8.1 Introduzione	79

4.8.2 Strumenti	80
4.8.3 Procedura	81
5 RISULTATI E DISCUSSIONE TEST	83
5.1 PROVE DI PREFESSURAZIONE.....	83
5.1.1 SERIE PUF	84
5.1.2 SERIE PET.....	86
5.1.3 SERIE CEM (CEM e CEM_E)	86
5.1.4 SERIE PUC.....	87
5.1.5 SERIE REF_Y.....	90
5.1.6 SERIE REF.....	90
5.2 MISURAZIONE DI APERTURA DELLA FESSURA.....	91
5.2.1 Apertura di fessura SERIE PUF.....	93
5.2.2 Apertura di fessura SERIE PET	93
5.2.3 Apertura di fessura SERIE CEM	94
5.2.4 Apertura di fessura SERIE PUC.....	95
5.2.5 Apertura di fessura SERIE REF_Y	95
5.2.6 Apertura di fessura SERIE REF.....	96
5.2.7 Apertura di fessura SERIE CEM_E.....	96
5.3 WFO POST PRE-FESSURAZIONE	97
5.3.1 WFO SERIE PUF.....	97
5.3.2 WFO SERIE PET	100
5.3.3 WFO SERIE CEM (CEM_ e CEM_E).....	102
5.3.4 WFO SERIE PUC	104
5.3.5 WFO SERIE REF (REFX e REF_Y)	107
5.4 PROVE STATICHE MECCANICHE	109
5.4.1 PUF.....	109
5.4.2 PET	111
5.4.3 CEM.....	113
5.4.4 PUC	115
5.5 PROVE CICLICHE MECCANICHE	118
5.5.1 PUF.....	118
5.5.2 PET	121
5.5.3 CEM.....	127
5.5.4 PUC	132
5.6 PROVE CICLICHE TERMICHE	134
5.6.1 PUF.....	135

5.6.2 CEM_E.....	136
5.6.3 PUC	138
5.6.4 REFX	139
CONCLUSIONI	141
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.....	144
SCHEDE TECNICHE DEI MATERIALI	146

ABSTRACT

La comparsa di fessure nel calcestruzzo è inevitabile a causa della sua scarsa resistenza a trazione. Queste non comportano necessariamente un aumento del rischio dal punto di vista strutturale, ma accelerano il degrado della struttura, in quanto costituiscono dei percorsi privilegiati per l'ingresso di gas e acqua, e dunque favoriscono la penetrazione di ioni potenzialmente pericolosi all'interno della matrice cementizia, accelerando l'insorgenza di fenomeni corrosivi ai danni della matrice stessa e/o delle armature. Per ovviare a tale problema senza ricorrere all'impiego di costose operazioni di ripristino e manutenzione, la comunità scientifica internazionale è molto attiva nello sviluppo di nuove tipologie di materiali cementizi "*self-healing*", in grado di realizzare autonomamente dei processi di riparazione delle fessure, senza l'intervento di azioni esterne, rendendo così più affidabili e durature le costruzioni.

L'effetto *self-healing* si traduce nel recupero totale o parziale delle proprietà di impermeabilità e/o di resistenza meccanica del materiale originale.

Una delle strategie *self-healing* più promettenti è quella basata su sistemi incapsulati, cioè su sistemi costituiti da uno o più agenti riparanti, contenuti in apposite capsule che, nel momento della realizzazione della fessura nel componente, vengono rilasciati e realizzano la riparazione totale o parziale della stessa.

Infatti, in fase di sperimentazione, il sistema studiato viene attivato, durante la fase di *triggering*, tramite l'applicazione di una sollecitazione esterna; questa causa la fessurazione dell'elemento in materiale cementizio, la rottura della capsula ed il rilascio dell'agente riparante lungo l'estensione della fessura realizzandone contestualmente la riparazione.

In questo ambito, l'uso di precursori polimerici come agenti riparanti nei sistemi di *self-healing* di fessure su provini in malta cementizia basati su capsule è stato ampiamente studiato negli ultimi anni. In particolare, è stata dimostrata a livello di laboratorio l'efficacia del poliuretano macroincapsulato per il ripristino sia dell'impermeabilità che delle proprietà meccaniche e sono stati validati i metodi sperimentali per testarne l'efficacia seguendo procedure pre-standard. Tuttavia, l'utilizzo di macrocapsule contenenti precursori di poliuretano per applicazioni in campo non è stato ancora sufficientemente implementato. Affinché questi sistemi diventino rilevanti per l'industria delle costruzioni, è essenziale caratterizzare ulteriormente l'effetto autoriparante in termini di stabilità nel tempo, ovvero indagare il comportamento del sistema autoriparato quando sottoposto a sollecitazioni ripetute che possono insistere sulle strutture nel tempo.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è appunto quello di caratterizzare la capacità di diversi poliuretani commerciali, in diverse condizioni di utilizzo, di resistere ad azioni di flessione cicliche e ripetute variazioni di temperatura dopo il rilascio da macrocapsule tubolari cementizie (e polimeriche in alcuni casi) incorporate in provini di malta cementizia.

I provini sono stati testati immediatamente dopo la pre-fessurazione e l'autoriparazione per caratterizzare l'efficienza di tenuta iniziale attraverso un test di water-flow. La stessa prova è stata ripetuta ad intervalli di tempo prescritti per analizzare l'evoluzione dell'efficienza di tenuta a seguito dell'applicazione di sollecitazioni di tipo meccanico e di tipo termico. I risultati hanno mostrato che

il sistema proposto ha una buona stabilità contro le azioni dannose selezionate e hanno confermato il potenziale del poliuretano incapsulato per l'applicazione di *self-healing*.

1 INTRODUZIONE

1.1 CEMENTO TRADIZIONALE: produzione, caratteristiche e processo

1.1.1 Il cemento

Definizione: materiale inorganico che impastato con acqua da origine ad una massa plastica che subisce nel tempo un progressivo processo di irrigidimento fino a raggiungere un'elevata resistenza meccanica.

Questo processo si divide in due fasi successive dette di **presa** e **indurimento**.

Presa, o fase iniziale della stagionatura, di breve durata, che può variare, a seconda del tipo di legante, da alcuni minuti a qualche giorno. Si considera terminata quando l'impasto non è più sufficientemente plastico da essere lavorato.

Indurimento, è la fase nella quale l'impasto, già rappreso, acquista resistenza meccanica; a seconda del tipo di legante e delle condizioni di stagionatura può durare da qualche ora a qualche mese.

Il cemento è il più diffuso legante idraulico utilizzato nell'ambito delle costruzioni. Un cemento è un legante idraulico, ossia un materiale inorganico finemente macinato che, se mescolato con acqua, forma una pasta che fa presa e indurisce a seguito di reazioni e processi di idratazione e che, una volta indurita, mantiene la sua resistenza e la sua stabilità anche sott'acqua (definizione data dalla normativa UNI EN 206-1).

Gli impieghi principali dei cementi sono legati alla costruzione di opere in calcestruzzo, soprattutto armato o precompresso.

I cementi sono anche usati per il confezionamento di malte impiegate per sistemi di finitura (intonaci) oppure per la realizzazione di murature (malte di allettamento).

La produzione mondiale di cemento supera i 4170 Mt/y di cui circa 19,3 Mt/y prodotte in Italia (Cembureau, 2020 & AITEC, 2017).

Quasi tutti i leganti idraulici moderni (ad eccezione del particolare cemento alluminoso) sono costituiti dal cemento Portland.

Il Portland è il più diffuso e impiegato dei cementi: deve il suo nome al fatto che dopo la presa la massa assume un aspetto assai simile alla pietra naturale da costruzione di Portland, in Inghilterra. Il processo di produzione del cemento inizia necessariamente dall'estrazione delle materie prime dalle cave: roccia calcarea e argille. Successivamente queste vengono triturate e conservate in silos in attesa della successiva fase di cottura [1]-[5].

Il cemento è dunque ottenuto cuocendo un'opportuna miscela delle suddette terre naturali:

- Calcare 76-78%,
- Argille 22-24%,
- Sabbia,

e macinando successivamente il prodotto della cottura (clinker di cemento Portland) con piccole quantità di gesso ed eventualmente aggiunte di pozzolane naturali, microsilice, loppa d'altoforno ecc.

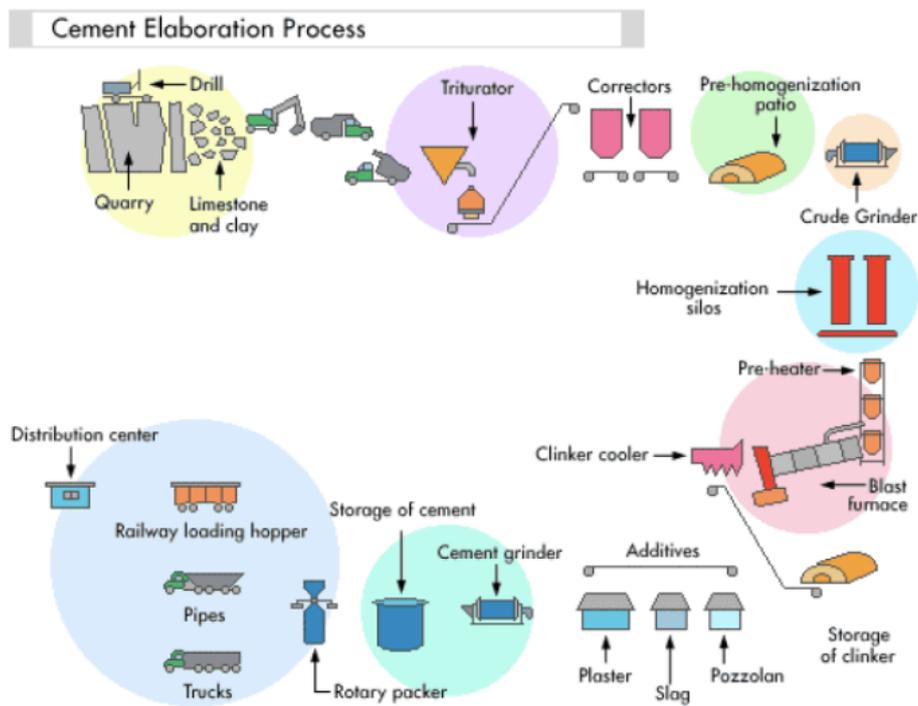


Figura 1 Processo di produzione del cemento.

Per l'ottenimento del clinker sono tipicamente necessari:

Calcare	1,2 t
Argilla	0,3 t
Gesso	0,05 t
Combustibile fossile (olio combustibile equivalente)	
Energia elettrica	0,074 t 103 kWh

Tabella 1 Materie prime necessarie per la produzione del cemento.

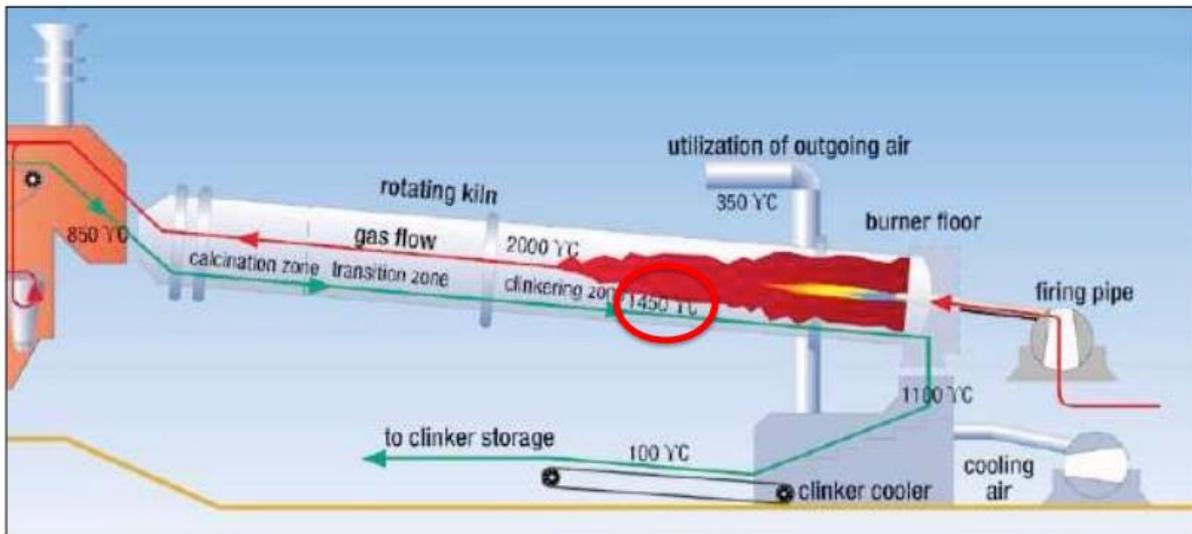


Figura 2 Trattamento in forno rotante.

La miscela di materie prime viene inserita all'interno di un forno rotante cilindrico in acciaio rivestito da una speciale pietra refrattaria, lungo oltre 100m.

I forni hanno spesso un diametro di 366 cm e sono più lunghi, in molti casi, dell'altezza di un edificio di 40 piani. I grandi forni sono montati con l'asse leggermente inclinato rispetto all'orizzontale.

All'estremità inferiore avviene una fragorosa esplosione di fiamme prodotta dalla combustione, controllata in modo preciso, di carbone in polvere, petrolio, carburanti alternativi o gas sotto tiraggio forzato.

Il forno è infatti caratterizzato da una temperatura man mano crescente lungo sua lunghezza, creata grazie appunto all'utilizzo di una fiamma in contro-flusso rispetto al procedere delle materie prime lungo il cilindro rotante. Qui le materie prime subiscono, in diversi momenti, una serie di trasformazioni chimiche indotte appunto dalle alte temperature.

In prossimità della prima zona del forno rotante, quindi nella zona caratterizzata da una minore temperatura, ha luogo la prima fase di pretrattamento delle materie prime. In questa fase, ad una temperatura di circa 900°C, si osserva la perdita d'acqua dell'argilla e la decarbonatazione del calcare come mostrato in figura.

Successivamente, a temperature superiori ai 1000°C iniziano le reazioni tra CaO , Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 che portano all'ottenimento dei prodotti C_3A , C_4AF , C_2S , C_3S che compongono il clinker di cemento[1]-[5].

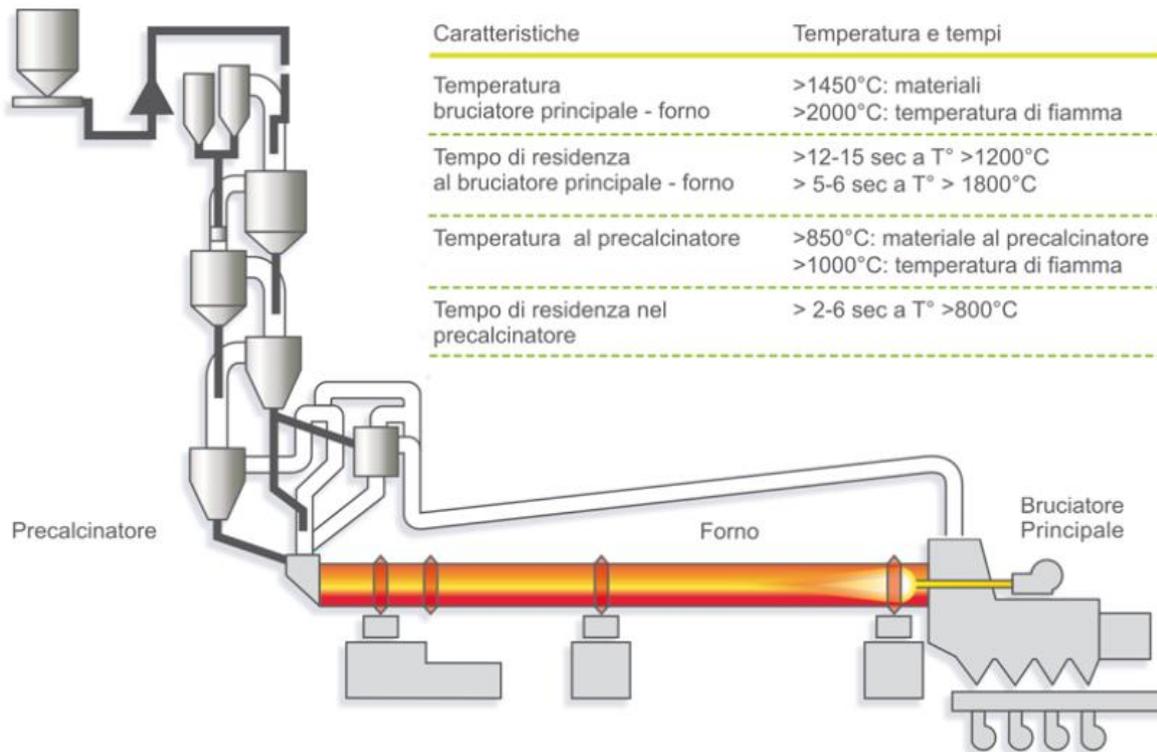


Figura 3 Temperature e tempi di trattamento.

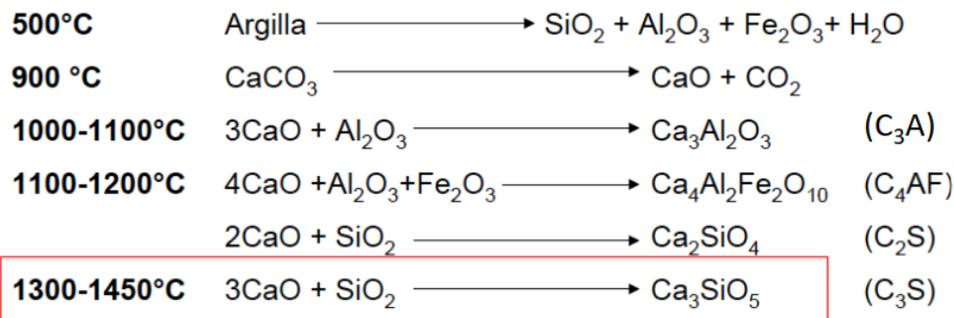


Figura 4 Temperature e reazioni.

Si osserva inoltre che, a partire da 1250-1300°C inizia la fusione, e si ha la formazione di una fase liquida ricca in allumina e ossido di ferro, costituita principalmente da ferro-alluminato tetra-calcico. Questa fase fluida è importante poiché porta ad un aumento della velocità di reazione tra le particelle solide a contatto.

Nella letteratura tecnica e scientifica, per abbreviare, i principali ossidi costituenti del cemento vengono identificati da una lettera maiuscola:

$\text{SiO}_2 = \mathbf{S}$	$\text{CaO} = \mathbf{C}$	$\text{MgO} = \mathbf{M}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 = \mathbf{A}$	$\text{K}_2\text{O} = \mathbf{K}$	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \mathbf{F}$	$\text{Na}_2\text{O} = \mathbf{N}$	$\text{H}_2\text{O} = \mathbf{H}$

Tabella 2 Nomenclatura tecnica.

In realtà i composti C_3S , C_2S e C_3A contengono anche piccole quantità di altri ossidi disciolti. Per questo vengono chiamati **alite**, **belite** e **celite**.

Il C_4AF è una soluzione solida di composizione variabile e viene detta **fase ferrica**.

I principali silicati di interesse nella chimica del Portland sono C_2S e C_3S .

Il composto C_3S risulta stabile a $T > 1250^\circ\text{C}$, e la sua fusione inizia a 2070°C .

Una volta formato il C_3S , può essere portato a $T < 1250^\circ\text{C}$ in condizione di metastabilità tramite un raffreddamento veloce in aria, per evitare la trasformazione; una volta raggiunta una $T < 800^\circ\text{C}$ il C_3S rimane inalterato a tempi infiniti.

Al clinker viene aggiunto durante la macinazione un 4-6% di solfato di calcio che opera da **regolatore di presa**.

La miscela così ottenuta di clinker e gesso prende il nome di **“cemento Portland”**.

Inoltre, con opportune aggiunte di ingredienti, è possibile ottenere cementi con caratteristiche diverse. Si aggiunge ad esempio:

- pozzolana vulcanica naturale
- loppa d’altoforno
- cenere volante
- fumo di silice

1.1.2 Composizione

Mineralogica

Composto	Perc.	Formula	Simbolo
Silicato Tricalcico	50 %	3CaO SiO_2 Ca_3SiO_5	(C₃S)
Silicato Bicalcico	25 %	2CaO SiO_2 Ca_2SiO_4	($\beta\text{C}_2\text{S}$)
Alluminato Tricalcico	10 %	$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	(C₃A)
Ferro-alluminato tetracalcico	10 %	$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	(C₄AF)
Gesso	5 %	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ CaSO_4	

C=CaO A=Al₂O₃ F= Fe₂O₃ S= SiO₂ H=H₂O

Tabella 3 Composizione mineralogica.

Chimica

- CaO 64-68%
- SiO₂ 20-23%
- Al₂O₃ 3-8%
- Fe₂O₃ 0.5-5%
- MgO 0.5-4%,

il resto è costituito da ossidi di metalli alcalini, Mn e Ti.

1.1.3 Macinazione del clinker

La macinazione viene effettuata in mulini rotanti costituiti da cilindri orizzontali contenenti sfere o barre di acciaio che frantumano il prodotto.

La finezza delle polveri finali ha grande importanza sulla sua reattività (presa e indurimento) e quindi sulla velocità di indurimento e sul grado di idratazione finale. Infatti, particelle con dimensioni maggiori di 45 micron richiedono tempi lunghi per idratarsi, mentre quelle con dimensioni superiori ai 75 micron non raggiungono mai la completa idratazione.

Inoltre, la finezza influisce sulla lavorabilità degli impasti, sulla quantità di gesso richiesta e, naturalmente, anche sul costo.

È necessario dunque conoscere la distribuzione granulometrica del clinker [1]-[5].

1.1.4 Processo di presa e indurimento: stagionatura

Le caratteristiche tecnologiche del cemento dipendono dunque dai **processi di idratazione**, cioè alla progressiva reazione tra cemento e acqua. Stechiometricamente sarebbe necessaria una quantità d'acqua pari al 25% in peso, ma, per ottenere un impasto lavorabile (pasta cementizia) occorre raggiungere il 30-35%.

Presa: graduale perdita della lavorabilità iniziale del calcestruzzo fresco fino al tempo in cui l'impasto non è più modellabile. In particolare, sono i prodotti di idratazione dei due alluminati (C_3A e C_4AF) a contribuire, reagendo con l'acqua, al fenomeno della presa che ha inizio già dopo 1 o più ore.

Indurimento: progressivo aumento della resistenza meccanica. In questa fase sono i prodotti di idratazione di C_3S e C_2S che determinano l'indurimento e che ha inizio dopo circa 1 giorno.

La consistenza dell'impasto varia quindi nel tempo, aumentando progressivamente: partendo da una consistenza tipica del fango, passando a quella di un terreno asciutto ed infine raggiungendo la consistenza di una roccia man mano sempre più compatta.

Idratazione

Il processo di idratazione è un processo irreversibile che porta il cemento ad evolvere, partendo dalla sua forma di non equilibrio, ovvero quella anidra, verso la sua forma di equilibrio rappresentata dai prodotti di idratazione.

I costituenti del cemento Portland sono caratterizzati ognuno da una velocità di idratazione, da prodotti di idratazione finali, da un calore di idratazione rilasciato, da un contributo alla resistenza meccanica e dallo sviluppo nel tempo della stessa differenti.

La reazione di idratazione inizia dalla superficie della fase anidra e procede verso l'interno, ma, i prodotti idrati ottenuti in superficie rallentano la diffusione dell'H₂O verso la parte interna rallentando le successive reazioni di idratazione.

A distanza di qualche mese dall'inizio delle reazioni di idratazione, la diffusione dell'acqua diventa il parametro principale di controllo della velocità per la creazione di ulteriore fase idrata.

Durante le prime ore di reazioni tra acqua e cemento, sono i composti C₃A ed il C₄AF a ricoprire un ruolo fondamentale.

Si formano, infatti, prodotti di idratazione degli alluminati: C₃AH₆, C₂AH₈, C₄AH₁₃ che sono i primi prodotti ottenuti a seguito del processo di idratazione, e sono già presenti dopo qualche giorno, ma non offrono un importante contributo allo sviluppo della resistenza meccanica.

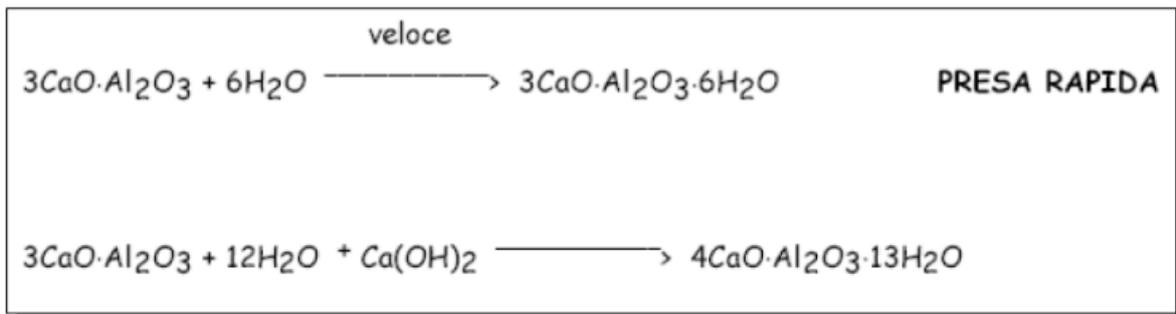


Figura 5 Reazioni di presa rapida.

Portano dunque ad una perdita di plasticità (presa rapida), senza un rilevante incremento della resistenza meccanica.

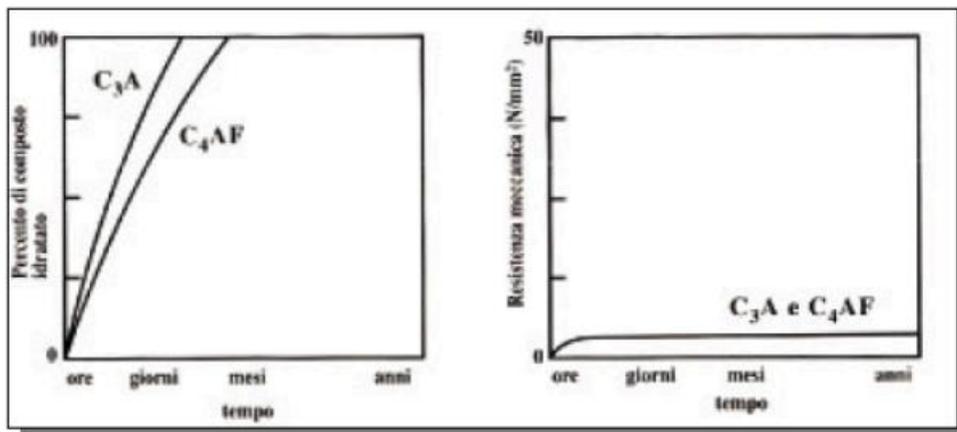


Figura 6 Percentuale prodotti regiti nel tempo.

Questi prodotti, inoltre, anche grazie alla loro forma tubolare, legano i granelli di clinker diminuendo la fluidità della pasta.

A questo punto entra in gioco l'aggiunta di una percentuale tra il 3-4% in peso di gesso; questo ha lo scopo di rallentare il processo di idratazione e funge dunque da regolatore della fase di presa. Il gesso crea, tramite la sua idratazione, una pellicola di solfatoalluminato di calcio idrato che prende il nome di ettringite primaria o sale di Candlot che riduce la velocità di idratazione di C₃A e C₄AF.

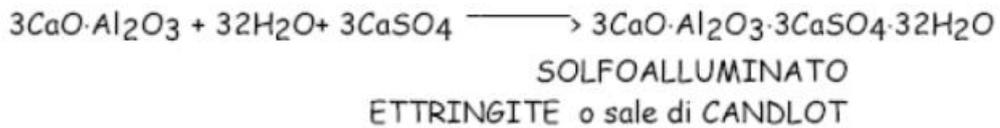


Figura 7 Formazione ettringite.

Successivamente ha inizio la fase di idratazione dei silicati: C₂S e C₃S:

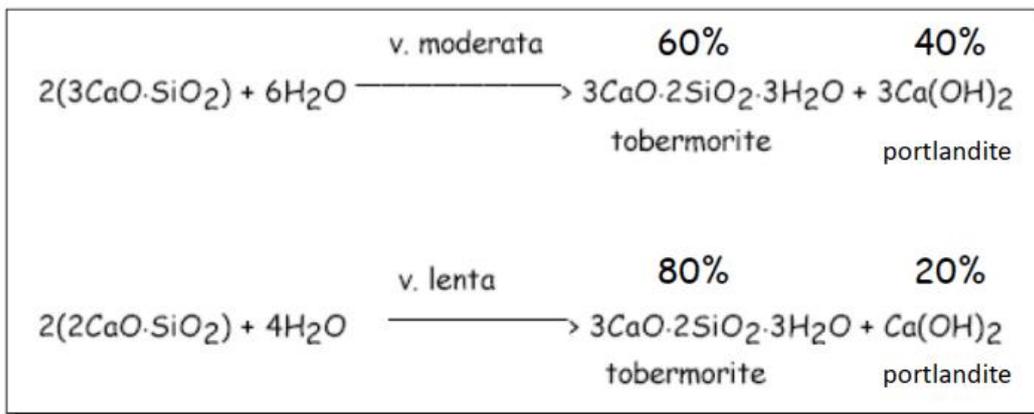


Figura 8 Reazione dei silicati.

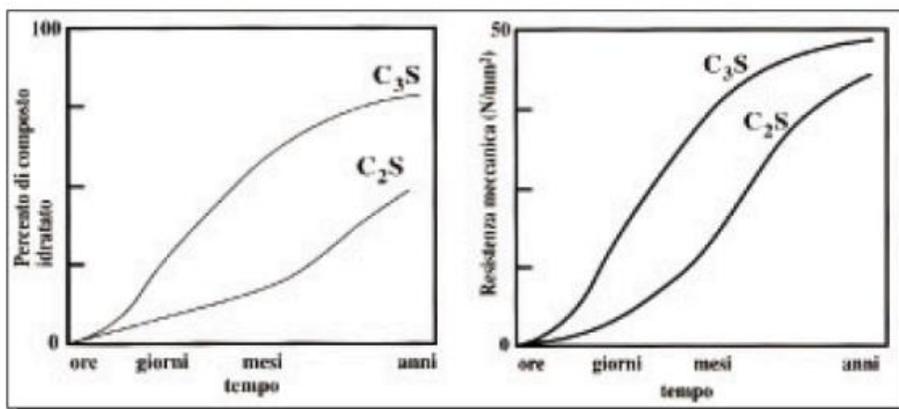


Figura 9 Percentuale silicati reagiti nel tempo.

Questo processo di idratazione è infatti ritardato nel tempo rispetto alla formazione dei primi prodotti di idratazione, quindi caratterizzato da una lenta cinetica. Come mostrato dal grafico in Figura 9, il 100% dell'idratazione dei silicati non viene raggiunto neanche al completamento di 1 anno di vita del getto.

Nei primi giorni e nelle prime settimane la percentuale dei silicati idratati è molto bassa, e, di conseguenza, è trascurabile l'apporto di questi prodotti di idratazione allo sviluppo delle proprietà meccaniche nella fase iniziale.

I prodotti principali prendono il nome di tobermorite e portlandite. Questi compongono il gel di cemento o C-S-H; il gel di cemento è costituito da lamelle o fibre di silicato di calcio idrato che accrescendosi vengono in contatto stabilendo legami di tipo Van der Waals.

A livello morfologico presentano una forma aciculare allungata che collega i granelli di clinker tra loro. Questo intreccio creato dagli aghi del gel di cemento crea la resistenza meccanica caratteristica del cemento.

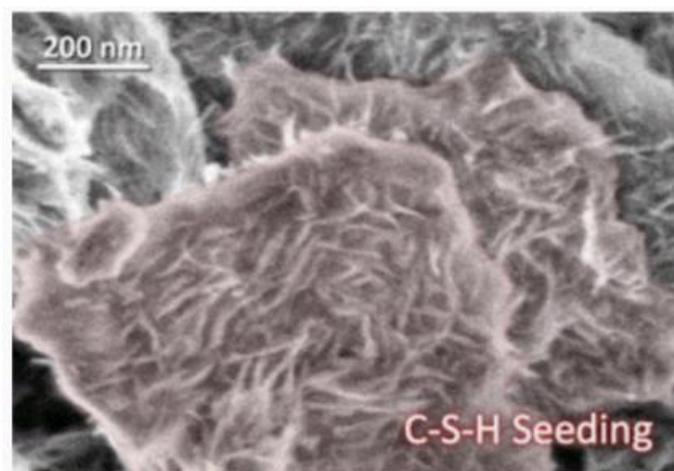


Figura 10 Immagine SEM gel di cemento.

La velocità con cui un cemento Portland sviluppa la resistenza a compressione può essere modificata agendo sul rapporto C_3S e C_2S .

Indicativamente, la resistenza dopo 3-7 giorni raggiunge un valore pari al 30-60% di quella a 28 gg mentre può ancora aumentare nell'anno successivo di circa il 20-40% in funzione del contenuto di C_3S e C_2S .

La velocità con cui avviene l'idratazione (e quindi quella con cui si sviluppa la resistenza meccanica) oltre che da dipendere dalla composizione chimica del cemento, cresce con la sua finezza e con la temperatura. Inoltre, può essere modificata mediante aggiunta di sostanze acceleranti o ritardanti [1]-[5].

1.1.5 Tipi di cemento: cemento Portland

Il cemento Portland è il tipo di cemento più comune, versatile ed utilizzato al mondo; trova applicazione per la realizzazione di malte, intonaci e calcestruzzo. Dal punto di vista economico, il cemento Portland è un prodotto poco costoso in termini di costi delle materie prime utilizzate: calcare, argilla e gli altri materiali naturali impiegati per la realizzazione del Portland, sono presenti e disponibili in tutto il mondo.

Il cemento Portland però presenta anche delle problematiche: durante il processo di estrazione delle materie prime, produzione del cemento e movimentazione, si verifica un elevato rilascio di sostanze ad alto impatto ambientale come CO₂, diossina, NO_x, SO₂. Inoltre, un contatto prolungato da parte degli operatori del settore, induce un aumento di rischio di cancro.

Ad oggi comunque rimane il materiale più utilizzato dell'ambito delle costruzioni [1]-[5].

1.1.6 Tipi di cemento Portland

Se le caratteristiche di base dei composti chimici costituenti del cemento Portland sono note, è possibile modificarne le proprietà regolando le quantità di ciascun composto. Cinque tipi base di cemento sono definiti secondo lo standard ASTM33:

- Tipo I (**ordinario / OPC**): cemento per uso generale adatto per la maggior parte degli scopi. È comunemente usato per la costruzione generale soprattutto quando si tratta di calcestruzzo prefabbricato e prefabbricato precompresso che non deve essere in contatto con terreni o acque sotterranee.
- Tipo II (**moderata resistenza al solfato**): utilizzato per la costruzione generale, esposta ad un attacco moderato di solfato; è utilizzato quando il calcestruzzo è a contatto con terreni e acque sotterranee. Questo tipo emette meno calore durante l'idratazione.
- Tipo III (**elevata resistenza iniziale**): questo tipo è un cemento ad alta resistenza iniziale. Reagisce più velocemente del Tipo I, quindi i guadagni di resistenza meccanica iniziale sono maggiori. Tuttavia, la resistenza massima non è superiore a quella del tipo I.
Il calcestruzzo realizzato con il tipo III avrà una resistenza meccanica a 28 giorni leggermente superiore rispetto al calcestruzzo prodotto con il tipo I e a parità con tutti gli altri.
- Tipo IV (**basso calore d'idratazione**): utilizzato quando il calore d'idratazione deve essere ridotto al minimo in applicazioni di grande volume. Il calore dato dalla reazione d'idratazione si sviluppa più lentamente. Tuttavia, di conseguenza la

resistenza meccanica del calcestruzzo si sviluppa lentamente. Dopo uno o due anni, dopo la idratazione completa, la resistenza meccanica è superiore a quella degli altri tipi. Questo cemento viene utilizzato per strutture in calcestruzzo molto grandi, come le dighe, che hanno un basso rapporto tra superficie e volume.

- Tipo V (**alta resistenza al solfato**): usato come precauzione contro l'azione grave del solfato, principalmente laddove i suoli o le acque sotterranee contengono un alto contenuto di solfato. Sviluppa resistenza meccanica a un ritmo più lento rispetto al cemento di tipo I.

1.2 MALTE E CALCESTRUZZI

Seguendo la terminologia classica possono essere individuati i seguenti prodotti:

- PASTA DI CEMENTO = LEGANTE + ACQUA
- MALTA = PASTA + SABBIA (diametro<4-5mm)
- CALCESTRUZZO = MALTA + GHIAIA (diametro>4-5mm)
- CALCESTRUZZO ARMATO = CALCESTRUZZO + ARMATURE

1.2.1 Calcestruzzo

Il calcestruzzo è un materiale composito, in cui la pasta di cemento costituisce la matrice legante e gli inerti quello di inclusioni.

Le proprietà macroscopiche del calcestruzzo, considerato come materiale omogeneo strutturale, dipendono dalle proprietà dei suoi costituenti, ovvero oltre al cemento, acqua, aggregati e additivi.

Componente	Percentuale in volume %
Aggregato	60-78
Acqua	14-22
Cemento	7-14
Aria	1-6
Eventuali additivi o prodotti speciali	

Tabella 4 Composizione Calcestruzzo.

1.2.2 Gli aggregati

Gli aggregati sono sostanze minerali con particelle di dimensioni e forme adatte alla produzione del calcestruzzo. Possono essere di diverse tipologie: naturali, artificiali o riciclati da materiali ottenuti da demolizioni. Occupano, nel calcestruzzo e nelle malte, una frazione in volume rilevante. I vantaggi dell'utilizzo degli aggregati sono di natura economica, poiché questi hanno un costo inferiore rispetto al cemento, ma svolgono anche delle importanti funzioni.

Questi hanno infatti un ruolo essenziale

- nella stabilità dimensionale,
- sul comportamento del calcestruzzo fresco,
- su molte proprietà del calcestruzzo indurito.

I requisiti fondamentali per l'impiego degli aggregati sono:

- buona resistenza meccanica
- scarsa porosità
- buon coefficiente di forma
- corretta composizione granulometrica
- assenza di argilla o sostanze organiche

Gli aggregati più comunemente utilizzati sono sabbie o ghiaie alluvionali di fiume e di cava, pietrischi e sabbie provenienti da frantumazione di rocce, oppure scorie metallurgiche d'altoforno.

Le caratteristiche degli aggregati sono dunque una diretta conseguenza della loro provenienza del tipo di lavorazione, della loro composizione chimica e mineralogica.

In base alle loro dimensioni si identificano aggregati:

- FINI se passano attraverso le maglie di un vaglio di apertura <4mm (sabbie);
- GROSSI se passano attraverso le maglie di un vaglio di apertura >4mm (ghiaia o pietrisco).

Gli aggregati naturali

Gli aggregati naturali sono ottenuti dalla frantumazione di rocce di vario tipo, in modo da realizzare la granulometria adatta all'impiego. Per essere utilizzati come aggregati devono avere un costo ridotto e una **distribuzione granulometrica ottimale**.

Per ottenerla in genere si procede a miscelare materiali di dimensioni diverse in opportune proporzioni per ottenere le proprietà fisiche richieste al calcestruzzo, soprattutto in relazione alla lavorabilità:

- **IMPASTO CONTENENTE SOLI AGGREGATI GROSSI** → Impasto rigido: la scorrevolezza degli aggregati grossi fra loro è modesta e per essere lavorato ha bisogno di molta acqua.

- **IMPASTO CONTENENTE SOLI AGGREGATI FINI**→Per essere lavorato ha bisogno di molta acqua perché aumenta l'area superficiale delle particelle.
- **IMPASTO REALIZZATO CON DISTRIBUZIONE ASSORTITA DI AGGREGATI**→Distribuzione granulometrica ottimale e buona lavorabilità.

La distribuzione granulometrica ottimale è quella che riesce a raggiungere il miglior compromesso tra le varie esigenze e dipende dal tipo di getto, dalle modalità di compattazione, dalla distribuzione granulometrica delle singole frazioni di aggregato.

L'ottenimento di una distribuzione ottimale di aggregati è importante per:

1. Portare al volume minimo dei vuoti fra le particelle, cioè alla massima densità in mucchio, in modo da rendere minima la richiesta di pasta cementizia;
2. Garantire la massima lavorabilità del calcestruzzo fresco;
3. Contrastare la segregazione dell'impasto.

Caratteristiche degli aggregati

Gli aggregati devono avere delle determinate caratteristiche: devono essere costituiti da particelle meccanicamente resistenti, durature, dure, pulite e prive di sostanze chimiche. Inoltre, non devono essere rivestite d'argilla o altri materiali fini, che possono influire sull'idratazione e il legame della pasta di cemento. Le caratteristiche degli aggregati influenzano le proprietà del calcestruzzo indurito.

1. **Resistenza al gelo-disgelo:** è direttamente correlata alla porosità, all'assorbimento d'acqua e alla struttura dei pori. Queste caratteristiche sono importanti negli edifici sottoposti ad agenti atmosferici.
2. **Resistenza all'abrasione:** è la capacità di resistere a carichi senza eccessiva usura o deterioramento dell'aggregato. È una caratteristica importante per pavimenti e piattaforme di carico.
3. **Stabilità chimica:** gli aggregati non devono essere reattivi (ovvero, non devono contenere silice amorfa) con gli elementi alcalini (Na e K) del cemento. Questa reazione può causare un'anomalia dell'espansione e il cracking del calcestruzzo. È importante avere questa caratteristica per mantenere la forza e la durabilità su tutti i tipi di strutture.

4. Forma delle particelle e struttura delle superfici: le particelle ruvide o piatte e allungate, a causa della loro elevata area superficiale, richiedono più acqua per produrre un calcestruzzo lavorabile rispetto ad aggregati arrotondati o cubici. Questa caratteristica è importante per la lavorabilità del calcestruzzo fresco.

5. Classificazione: tramite un'analisi granulometrica con dei setacci è possibile determinare la classificazione o la distribuzione delle dimensioni degli aggregati. È una caratteristica importante, come detto, per la lavorabilità del calcestruzzo fresco e per occupare in modo ottimale lo spazio nelle casseforme.

6. Peso specifico (densità): è il rapporto tra il suo peso e il peso di un uguale volume d'acqua a una data temperatura. Non è una misura della qualità dell'aggregato, ma è un dato utile per alcuni calcoli in fase di mix-design.

7. Assorbimento e umidità superficiale. Gli aggregati possono essere classificati come:

a) Asciugato in stufa (*Oven-Dry*): completamente assorbente.

b) Asciugato in aria (*Air-Dry*): asciutto in superficie ma contenente un po' d'umidità interna, quindi un po' assorbente.

c) Saturato Superficie Asciutta (*Saturated Surface-Dry*): né assorbe l'acqua, né contribuisce all'acqua nella miscela di calcestruzzo.

d) Bagnato con umidità libera (*Damp or wet*): contiene un eccesso d'umidità sulla superficie che altera il rapporto acqua/cemento della miscela.

La quantità dei pesi dei materiali deve essere regolata in base alle condizioni d'umidità degli aggregati.

1.2.3 Acqua

L'acqua deve essere limpida e con un basso contenuto di solfati e cloruri (sali). Quando si prepara il calcestruzzo si cercano sempre delle buone condizioni per l'idratazione; la resistenza del calcestruzzo indurito, invece, è determinata dalla quantità d'acqua utilizzata in relazione alla quantità di cemento. Nel calcestruzzo i vantaggi nella regolazione del rapporto acqua/cemento sono:

1. Aumento della resistenza a compressione e della resistenza a flessione.

2. Bassa permeabilità, quindi maggiore tenuta all'acqua e minore assorbimento e quindi maggiore umidità.

3. Maggiore resistenza agli agenti atmosferici.

4. Miglior legame tra strati successivi e tra calcestruzzo e rinforzo.

5. Minore variazione di volume dalla bagnatura all'asciugatura.

6. Tendenza ridotta alla fessurazione da contrazione/ritiro.

Meno acqua viene utilizzata, migliore è la qualità del calcestruzzo; questa condizione è vera se il calcestruzzo può essere gettato correttamente.

Quando l'acqua viene utilizzata in piccole quantità, il risultato che otteniamo sono miscele più rigide utilizzabili. Queste miscele sono più economiche e vengono utilizzate per una data qualità di calcestruzzo. In generale tutta l'acqua potabile disponibile può essere utilizzata in miscele di calcestruzzo.

La qualità del calcestruzzo dipenderà dalle proprietà dei suoi materiali costitutivi, dall'accuratezza del dosaggio, dalle tecniche utilizzate per trasportare, dal luogo e dalle operazioni di getto, e dall'adeguatezza dell'idratazione dopo il getto.

Il processo per la produzione del calcestruzzo consiste in diverse fasi: dosaggio, miscelazione, trasporto, getto, processo di vibratura e stagionatura [1]-[5].

1.2.4 Dosaggio

Nel processo di miscelazione del calcestruzzo, gli ingredienti vengono miscelati in peso o volume e immessi nel miscelatore. Per produrre calcestruzzo di qualità costante, gli ingredienti di ciascun lotto devono essere accuratamente dosati. La maggior parte delle specifiche richiede il dosaggio in massa, non in volume. L'acqua e gli additivi liquidi possono essere accuratamente misurati in volume o in massa. Il dosaggio volumetrico viene utilizzato per il calcestruzzo miscelato in un miscelatore continuo. Il cemento, gli aggregati come la pozzolana e gli additivi devono essere immagazzinati in strutture a prova di umidità ma ventilate per evitare l'assorbimento di umidità. Il dispositivo deve essere in grado di misurare quantità all'interno delle tolleranze sia per il lotto più piccolo regolarmente utilizzato che per i lotti più grandi. La precisione di questo dispositivo deve essere controllata regolarmente e regolata se necessario. Quando miscele chimiche liquide vengono aggiunte a miscele come soluzioni acquose, devono essere sottratte dalla quantità misurata di acqua di miscelazione, se necessario. Se non è possibile aggiungere additivi alle soluzioni, queste possono essere dosate in massa o volume secondo le istruzioni del produttore. I miscelatori devono essere costantemente controllati perché errori nell'erogazione degli additivi possono causare seri problemi sia nel calcestruzzo fresco che indurito, soprattutto in caso di sovradosaggio. Il riempitivo dovrebbe muoversi verticalmente attraverso l'impianto il più possibile. Il movimento orizzontale è sempre una potenziale fonte di separazione.

1.2.5 Miscelazione

Il calcestruzzo può essere miscelato in diversi modi: miscelazione in centrale di betonaggio, miscelazione in loco o autobetonaggio. Se la miscelazione è eseguita in centrale, è presente un miscelatore fisso all'interno o adiacente all'impianto di produzione. Se l'impianto è in loco, il miscelatore verrà consegnato direttamente. Se l'impianto è altrove, il calcestruzzo miscelato viene consegnato in cantiere da un'autobetoniera appositamente progettata o da un autocarro con cassone ribaltabile. Nel caso del calcestruzzo miscelato in autobetoniera non è presente alcun mixer fisso. Gli ingredienti vengono inseriti direttamente nell'autobetoniera e lì avvengono tutte le operazioni di miscelazione. L'asse orizzontale, l'asse verticale o l'inclinazione sono miscelatori fissi più comuni. Finché il prodotto soddisfa gli standard di prestazione del mixer, la forma del mixer non ha importanza. La miscelazione su camion richiede la rimiscelazione in loco. Il calcestruzzo dell'autocarro deve essere miscelato a una velocità di 70-100 giri/min, a seconda della velocità di miscelazione specificata dal produttore, e deve soddisfare i criteri più elevati. I costituenti della miscela utilizzati nel calcestruzzo devono essere accuratamente miscelati per garantire un aspetto uniforme e una distribuzione uniforme di tutti gli ingredienti. Se il calcestruzzo è adeguatamente miscelato, i campioni utilizzati per prove diverse e prelevati da parti diverse del lotto avranno lo stesso contenuto di aria, slump, umidità e inerti grossolani [1]-[5].

2 CALCESTRUZZO ARMATO E DEGRADO

Fino agli scorsi decenni, nell'ambito delle costruzioni in calcestruzzo armato, si pensava che queste fossero durevoli nel tempo anche se esposte in condizioni tradizionalmente considerate come aggressive verso le strutture in acciaio. Recentemente, la crescente consapevolezza relativa al degrado delle opere in calcestruzzo armato, che porta all'aumento di problematiche strutturali, conseguenti rischi per la salute umana, aumento delle spese relative ai costi di manutenzione o, ancora più attuale, una consapevolezza maggiore in termini di impatto ambientale, ha portato alla luce la necessità di rivalutare la sensibilità legata alla durabilità e al degrado delle costruzioni in calcestruzzo armato [6],[7].

2.1 I MECCANISMI DI DEGRADO DEL CALCESTRUZZO ARMATO

In generale, le tipologie di degrado che possono insistere sul calcestruzzo (o calcestruzzo armato) vengono classificate in:

- degrado di tipo fisico, cioè quello causato da variazioni termiche naturali o artificiali (generate in durante gli incendi);
- degrado di tipo meccanico come quello indotto da azioni di urti, azioni abrasive o azioni erosive;
- degrado di tipo chimico, quello creato da attacchi di acidi, solfati, acque di mare ecc
- degrado indotto da cause strutturali come sovraccarichi, stress ciclici ecc.

solitamente, è noto che queste cause vengono spesso a sovrapporsi ed agire contemporaneamente sulla struttura realizzando quindi un degrado di tipo misto.

Nel momento in qui si considera il caso di opere in calcestruzzo armato, a quelle sopra elencate, è necessario aggiungere una ulteriore causa di degrado: la corrosione delle armature, che verrà esposta ed indagata nei prossimi paragrafi[6],[7].

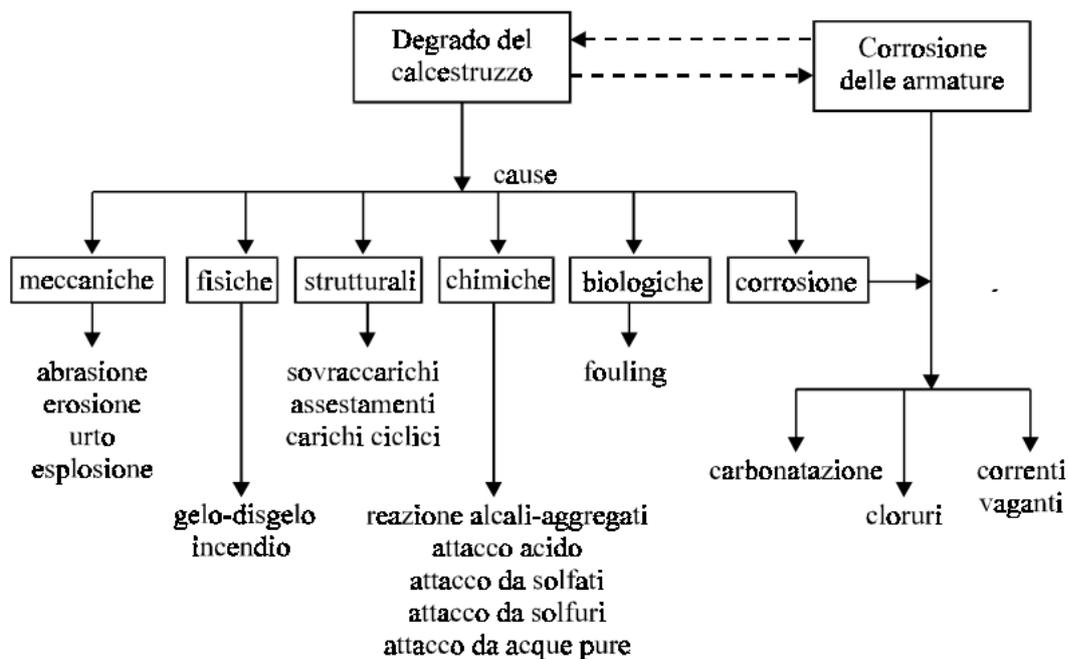


Figura 11 Classificazione delle cause di degrado in servizio delle opere in calcestruzzo armato.

2.2 INNESCO E PROPAGAZIONE DELLA CORROSIONE

Il processo di corrosione del calcestruzzo armato può essere studiato dal punto di vista elettrochimico; all'interno del calcestruzzo confezionato con cemento Portland, l'elettrolita è rappresentato dalla soluzione di idrossido di sodio e potassio all'interno dei pori, con pH di circa 13-14. In queste condizioni, e in assenza di cloruri, le armature si mantengono 'protette', in condizioni di passività, e ricoperte da un sottile strato di molecole di ossido di ferro, che porta all'azzeramento della velocità di corrosione.

Si verificano però nel tempo delle condizioni per cui, ad un certo punto, le armature all'interno del calcestruzzo non sono più in condizioni di passività.

Infatti, una prima motivazione è dovuta alla progressiva neutralizzazione della caratteristica alcalinità del calcestruzzo, ad opera dell'anidride carbonica (CO₂) proveniente dall'atmosfera; questa porta ad una variazione del pH verso valori di circa 8-9 che induce alla rottura dello strato di ossido protettivo. Questo processo prende il nome di carbonatazione.

Inoltre, un altro fattore che porta alla rottura del film protettivo delle armature è la presenza di cloruri: questi ioni possono penetrare attraverso il calcestruzzo e raggiungere le armature. Se a questo punto la concentrazione di cloruri in prossimità delle armature raggiunge valori critici di circa 0,4-1% relativamente al peso del cemento, si assiste al cosiddetto 'attacco da cloruri'.

Un ulteriore aspetto da valutare che induce alla rottura dell'ossido protettivo è quello riguardante la presenza, nella struttura, di correnti vaganti che attraversano la struttura e dunque scorrono attraverso le armature, alterando le condizioni di passività [6],[7].

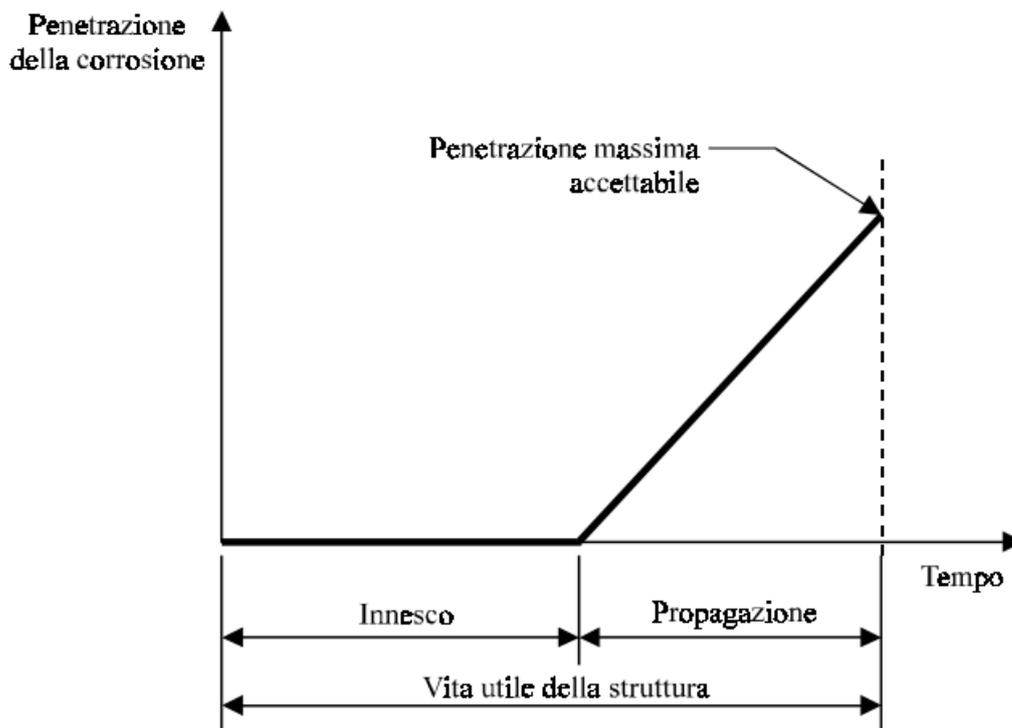


Figura 12 Corrosione nel tempo.

Comunque, la distruzione dello strato di ossido protettivo, dovuto alle cause appena evidenziate, è una condizione necessaria ma non sufficiente per l'effettiva corrosione delle armature: è necessario, infatti, che sia presente all'interno del processo un altro fattore, cioè il contatto della struttura con ossigeno o acqua.

Come mostrato dal grafico riportato in Figura 12, possono essere distinte due fasi del processo di corrosione delle armature: una prima fase in cui si assiste alla perdita delle condizioni di passività nel calcestruzzo e alla rottura dello strato passivante, ed una fase di avanzamento e propagazione della corrosione nelle armature.

2.3 MORFOLOGIA, CONSEGUENZE E VELOCITÀ DI CORROSIONE

Dal punto di vista della morfologia, le tre cause di corrosione sopra descritte, danno origine ad una corrosione che mostra un aspetto diverso a seconda di quale sia la causa della corrosione stessa: la corrosione indotta dalla carbonatazione si presenta essenzialmente uniforme su tutta l'armatura. La corrosione indotta dai cloruri ha solitamente l'aspetto del *pitting*, sono infatti presenti dei 'crateri' di corrosione localizzata sulla superficie dell'armatura, attornati da porzioni non corrose. Anche in questo caso però, nelle condizioni di un elevato tenore di cloruri sulla superficie delle armature, si verifica una corrosione di tipo uniforme.

Per quanto concerne invece l'aspetto della corrosione causata dalle correnti vaganti, questa si presenta con l'aspetto di corrosione localizzata.

In generale l'aspetto del calcestruzzo, che presenta al suo interno armature corrose, mostra delle macchie di ruggine, della classica colorazione marrone-rossastra, oppure delle fessurazioni sul copriferro indotte dall'espansione dell'armatura a causa dai prodotti di corrosione che hanno un volume di circa 3-6 volte quello del ferro di provenienza e che varia anche a seconda del grado di idratazione dei prodotti[6],[7].

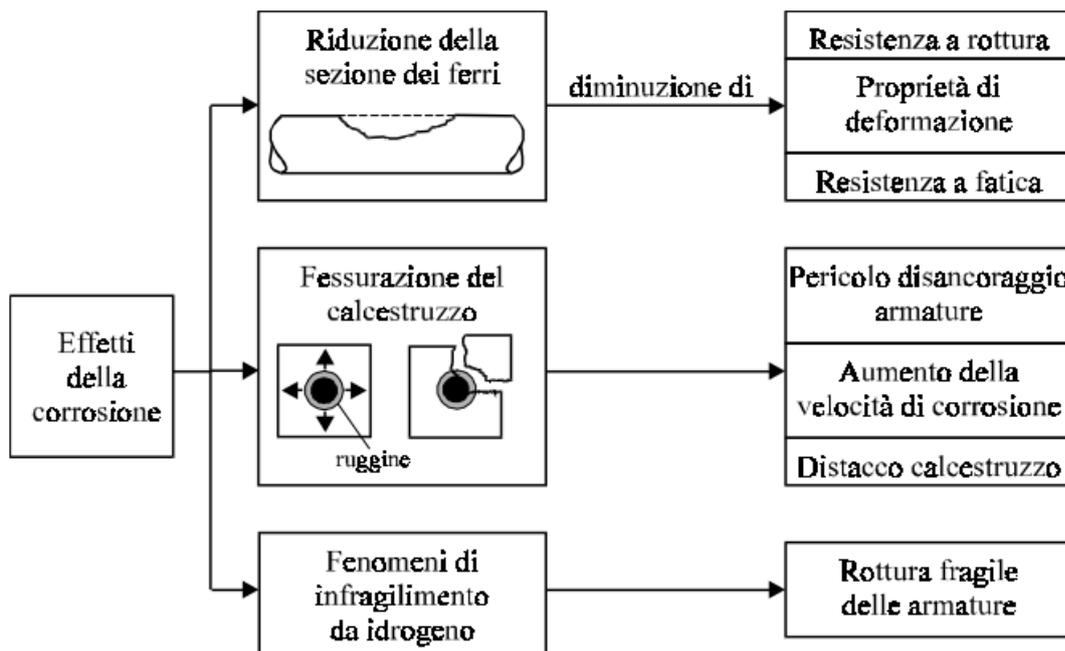


Figura 13 Morfologia e conseguenze della corrosione.

La corrosione non comporta solo un difetto alla struttura dal punto di vista estetico o funzionale, ma rappresenta anche un grave problema dal punto di vista strutturale; la Figura 13 mostra in fatti le principali conseguenze della corrosione.

Infatti, la corrosione, se localizzata induce sulle armature una perdita in peso, dunque una riduzione di sezione, e, di conseguenza, una riduzione della loro capacità di sostenere carichi. Inoltre, l'aumento di volume indotto dalla formazione dei prodotti di corrosione, porta al danneggiamento e alla fessurazione del copriferro, fino alla sua parziale rimozione. In altri casi si osserva la perdita di aderenza tra armature e copriferro che può portare al verificarsi di cedimenti strutturali anche improvvisi.

Il parametro di misurazione della corrosione è appunto la velocità di corrosione, intesa come formazione di strato di penetrazione del fenomeno corrosivo all'interno dell'armatura, misurata in $\mu\text{m}/\text{anno}$. Se questo valore si mantiene al di sotto di $2 \mu\text{m}/\text{anno}$, la corrosione delle armature, rapportata alla vita della costruzione in oggetto, risulta trascurabile.

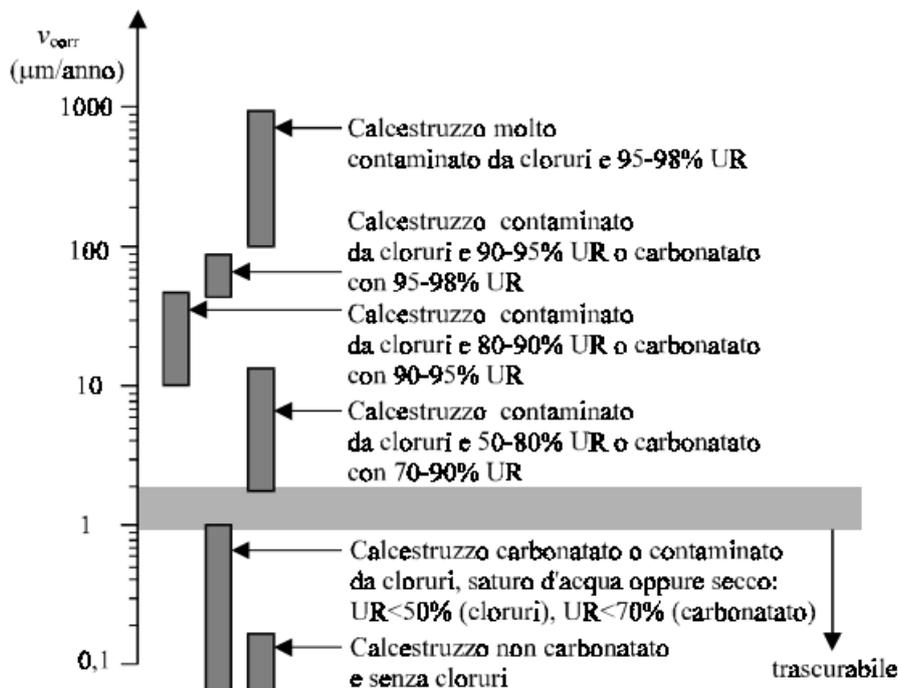


Figura 14 Velocità di corrosione.

Ma, se questo valore supera i $2 \mu\text{m}/\text{anno}$, si osserva l'aumento in volume dell'armatura a causa dei prodotti di corrosione con relativo distacco del copriferro. In particolare, nel caso della corrosione indotta in presenza di cloruri, si registra una velocità di corrosione molto elevata.

2.4 LA CARBONATAZIONE

Il processo di carbonatazione rappresenta la progressiva reazione tra anidride carbonica, presente nell'atmosfera (in ambiente cittadino) in concentrazione di 0,2%, che reagisce con i componenti alcalini del calcestruzzo, neutralizzandoli. La reazione può essere semplificata secondo quanto esposto dalla Figura 15, anche se, in realtà, la reazione totale è composta dalla somma di diverse reazioni intermedie.

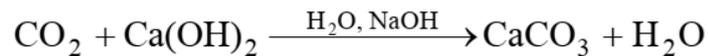


Figura 15 Reazione di carbonatazione.

Il processo di carbonatazione di per sé non costituisce una forma di degrado del calcestruzzo, al contrario ne migliora le caratteristiche meccaniche di resistenza. Dal punto di vista invece delle armature, queste, col progredire della carbonatazione, si trovano ad un certo punto ad operare non più in condizioni di passività, quindi in un ambiente a pH 13-14 ma saranno immerse in una soluzione praticamente neutra, o comunque con pH inferiore ad 11,5, identificato come limite per la condizione di passività.

2.4.1 Avanzamento della carbonatazione

La carbonatazione, descritta nella Figura 15, procede dalla porzione esterna del calcestruzzo verso l'interno, avanzando così il cosiddetto fronte carbonatato. L'andamento della carbonatazione viene osservato sulla superficie di frattura del calcestruzzo utilizzando una soluzione di fenolftaleina, che in ambiente basico assume una colorazione rosa, al contrario resterà incolore nelle zone della superficie non carbonatate.

La legge che descrive l'avanzamento del fronte carbonatato assume la forma di:

$$s = K \cdot t^{1/n}$$

in cui s rappresenta lo spessore di calcestruzzo carbonatato, t il tempo, mentre n è un esponente che nel caso di calcestruzzi porosi assume valore di 2. In questo caso la legge può essere scritta come:

$$s = K * t^{\frac{1}{2}}$$

Per quanto riguarda invece il coefficiente K , questo fattore di proporzionalità tra spessore carbonatato e tempo, dipende dalle condizioni di umidità, percentuale di CO_2 , temperatura, ma anche da porosità e alcalinità.

Altri modelli tengono conto anche di fattori come rapporto a/c o stagionatura del calcestruzzo [6],[7].

Umidità relativa

Uno dei fattori che influenza la velocità di penetrazione della carbonatazione è l'umidità relativa; infatti, il processo è governato dalla diffusione della CO_2 stessa attraverso il calcestruzzo. Questa è facilitata nel caso in cui si tratti di una diffusione all'interno di un gas; quindi, nel caso di pori riempiti di aria, mentre risulta più lenta nel caso di pori riempiti di acqua. In un calcestruzzo con umidità relativa che va dall'80% fino alla condizione di saturazione, la velocità di diffusione dell'anidride carbonica è praticamente nulla.

Bisogna però ricordare che la carbonatazione necessita anche della presenza di acqua e non avviene se la percentuale di umidità relativa non raggiunge il 40%. Si identifica così un intervallo di umidità critica per la carbonatazione che va dal 50 all'80%.

al variare dunque delle condizioni di umidità varia anche il valore di K , infatti in una zona della struttura non schermata dalla pioggia, si avrà un valore inferiore di k ; al contrario in zone asciutte K avrà un valore più elevato. Inoltre, è importante osservare che gli eventuali cicli di bagnatura ed asciugatura porteranno nel tempo ad una variazione del valore caratteristico di K .

Concentrazione dell'anidride carbonica.

Ovviamente la concentrazione dell'anidride carbonica nell'atmosfera incide direttamente sulla velocità di carbonatazione. La velocità cresce al crescere della concentrazione di CO_2 .

Temperatura.

Anche la temperatura incide sulla velocità di penetrazione: a parità di condizioni, temperature più elevate favoriscono infatti la diffusione dell'anidride carbonica.

Alcalinità del calcestruzzo.

La quantità di CO_2 che il calcestruzzo è capace di fissare dipende dalla sua alcalinità e dunque dipende dal tipo e dalla qualità del cemento. In particolare, sarà importante la percentuale di CaO che corrisponde a circa il 64% in peso del calcestruzzo (che varia appunto a seconda del tipo di cemento utilizzato) e che resta principalmente all'interno dei prodotti di idratazione. Sono anche importanti le percentuali di NaO e K_2O , corrispondenti a circa 0,5-1,5%.

Rapporto a/c, stagionatura.

Un altro fattore importante che influenza la velocità di penetrazione della carbonatazione è rappresentato dalla porosità; sappiamo che al diminuire del rapporto a/c diminuisce la porosità del cemento idrato, dunque per rallentare la velocità di penetrazione è importante ridurre la porosità, riducendo il rapporto a/c e eseguendo un adeguato processo di stagionatura.

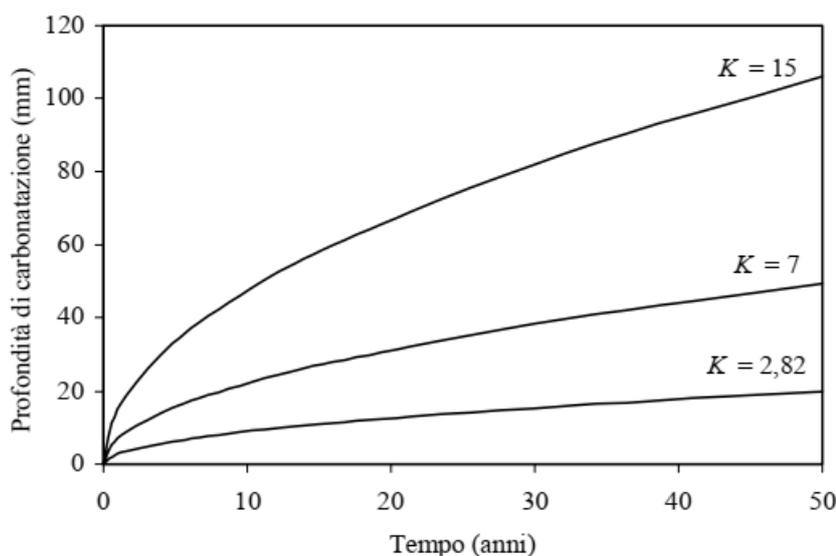


Figura 16 Profondità del fronte carbonatato in funzione del tempo e di K.

Dal grafico riportato in figura 16 si nota come ad un valore di K pari a 2,82, lo spessore di 20mm dello strato carbonatato viene raggiunto dopo circa 50 anni, ma se K tende a valori maggiori, come nel caso di ambienti riparati dalla pioggia, questo spessore sarà raggiunto in tempi molto inferiore, ed uno spessore di copriferro minimo da 20mm non sarà dunque sufficiente a garantire la durabilità richiesta.

2.4.2 La propagazione

Nel momento in cui il fronte carbonatato raggiunge le armature e le depassiva, la corrosione è possibile solo se sono presenti ossigeno e acqua proprio in prossimità delle armature. L'ossigeno riesce comunque a raggiungere la superficie delle armature diffondendo attraverso il copriferro. Un secondo fattore che determina la velocità di corrosione è la resistività del calcestruzzo stesso che è a sua volta dipendente dal contenuto d'acqua e, in modo meno marcato, dalla tipologia del cemento, stato di maturazione ecc.

2.4.3 Presenza di piccoli tenori di cloruri

Un ulteriore fattore che influenza la velocità di corrosione innescata dal processo di carbonatazione è quello della presenza di cloruri all'interno del calcestruzzo, anche in concentrazioni inferiori rispetto a quelle che porterebbero di per se alla corrosione diretta delle armature. Infatti, è stato riscontrato che la concentrazione di cloruri aumenta se vengono utilizzati per la realizzazione del calcestruzzo materie prime (acqua, aggregati, additivi) con elevate concentrazioni di ioni cloro ; in

particolare, fino agli anni '70 una causa di aumento della concentrazione di cloruri nel calcestruzzo era dovuto all'utilizzo di additivi acceleranti che contenevano appunto ioni cloro, ormai non più utilizzabili.

2.5 CORROSIONE DA CLORURI

Una delle principali cause che porta alla corrosione delle armature è la presenza di cloruri. Questi possono essere presenti all'interno del calcestruzzo nel caso in cui siano state utilizzate materie prime non controllate, come la sabbia marina non lavata, dunque contenenti sali di cloro, oppure possono essere state apportate quantità di cloruri nel caso in cui sia stato inserito come additivo accelerante il cloruro di calcio (come già detto ormai vietato). I cloruri possono anche penetrare nella struttura dall'ambiente esterno, ad esempio, se la struttura si trova in una zona costiera o se questa entra a contatto con sali antigelo.

La corrosione delle armature indotta dalla presenza di cloruri ha inizi nel momento in cui è presente una concentrazione di cloruri sulla superficie del calcestruzzo critica. Inoltre, è comunque necessaria anche la presenza di ossigeno in prossimità delle armature stesse, infatti, nel caso di strutture sommerse, la ridotta concentrazione di ossigeno riduce il potenziale delle armature e, di conseguenza, la velocità di attacco corrosivo da cloruri[6],[7].

2.5.1 Contenuto critico di cloruri

Nel caso di strutture in cui l'ossigeno sia libero di raggiungere le armature, ad esempio per semplici strutture esposte all'atmosfera, il potenziale delle armature tende a 0. Il parametro da valutare per sapere se la corrosione da cloruri può avere inizio è il rapporto $[Cl^-]/[OH^-]$: se questo rapporto raggiunge il valore critico, ha inizio la corrosione da cloruri.

Una volta noto il pH della soluzione contenuta all'interno dei pori del calcestruzzo che dipende dal tipo di cemento utilizzato per il confezionamento, si risale alla concentrazione critica di $[Cl^-]$. In generale, si nota che per calcestruzzi tradizionali con pH maggiori di 13, il valore critico di cloruri da superare è dello 0,4% in massa rispetto alla massa di cemento.

Occorre inoltre osservare che i cloruri potenzialmente pericolosi e che portano alla corrosione delle armature, sono solo i cloruri disciolti all'interno della soluzione dei pori, non i cloruri ad esempio adsorbiti dal CSH.

2.5.2 Tempo di innesco

Il meccanismo che porta al raggiungimento del contenuto critico di cloruri alla superficie delle armature è la diffusione dei cloruri che attraversano lo strato di copriferro partendo dalla superficie esterna del calcestruzzo. I parametri da valutare in definitiva sono: la concentrazione critica di cloruri, lo spessore del copriferro, la tipologia di cemento utilizzato.

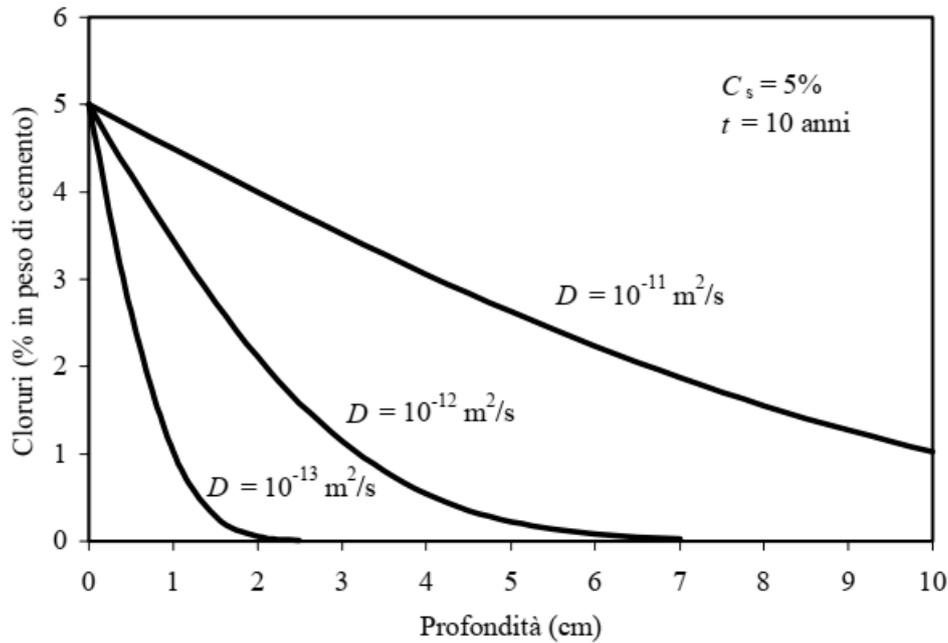


Figura 17 Profili di concentrazione di cloruri.

Partendo dalla seconda legge di Fick è possibile valutare il profilo di concentrazione caratteristico dei cloruri. Infatti, come riportato dalla Figura 18, si osserva che, a parità di \$C_s\$ (concentrazione in superficie) e di tempo, al variare del coefficiente \$D_{ce}\$, varia il profilo di concentrazione.

In realtà, assieme al meccanismo di trasporto diffusivo, agiscono altri meccanismi di minore importanza, ma che possono essere comunque descritti tramite la stessa legge di Fick, utilizzando un coefficiente \$D_{ce}\$ effettivo.

La legge di Fick assume la forma di:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_{ce} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

in cui \$C\$ è il contenuto di cloruri in % in peso rispetto al cemento, \$t\$ il tempo, e \$x\$ la distanza dalla superficie. \$D_{ce}\$ è il coefficiente di diffusione effettivo. Se la concentrazione di ioni cloro in superficie si mantiene costante, si può ottenere una formula per la concentrazione \$C\$ alla coordinata \$x\$:

$$C_x = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{ce}t}} \right)$$

Se i parametri (\$C_s, D_{ce}\$) non variano nel tempo, tramite questa formula è possibile ricavare il tempo necessario per il raggiungimento della concentrazione critica di cloruri per la corrosione.

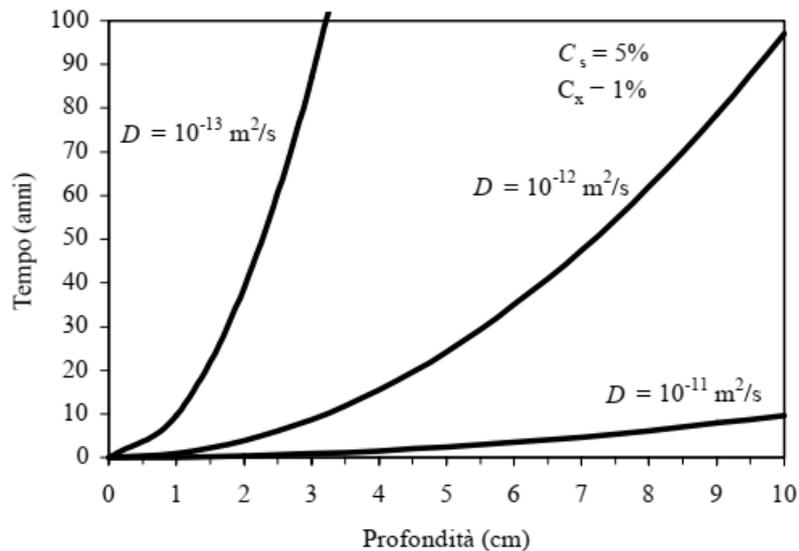


Figura 18 Tempo necessario per raggiungere con meccanismo diffusivo una concentrazione di cloruri dell'1% alle diverse profondità nel calcestruzzo (concentrazione superficiale supposta pari al 5%).

Come mostrato, la penetrazione di cloruri all'interno del calcestruzzo dipende dal valore di C_s ; questo è stato valutato essere un valore che si mantiene circa costante nel tempo, ma che dipende dalle condizioni della struttura. In particolare, dipenderà da posizione, orientamento, concentrazione di cloruri in atmosfera, venti e piogge. D_{ce} varia solitamente tra valori di $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ a $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ed è influenzato da rapporto a/c , modalità di messa in opera, manutenzione ed eventuale presenza di fessurazioni.

2.5.3 Velocità di propagazione

Una volta innescato l'attacco da cloruri, che porta alla corrosione localizzata, la velocità di corrosione varia tra 1 e qualche decina di $\mu\text{m}/\text{anno}$ e varia, come visto al variare delle condizioni di umidità e tenore id cloruri. In questi casi, anche in brevi tempi, è possibile assistere ad una riduzione della sezione utile dell'armatura fino a raggiungere un limite per l'efficienza strutturale.

Inoltre, la corrosione da cloruri risulta molto maggiore rispetto a quella indotta dal processo di carbonatazione, ed è infatti caratterizzata da velocità molto maggiori che raggiungono anche valori di $2 \text{ mA}/\text{m}^2$.

2.6 LA PREVENZIONE

La prevenzione della corrosione, o più in generale delle forme di degrado del calcestruzzo armato, deve eseguita in tutte le fasi di realizzazione della struttura. Inizia infatti dalla fase di progettazione, cioè dalla concezione della struttura, prosegue nel calcolo strutturale e nella fase di realizzazione dei dettagli costruttivi. In fase di progetto sarà fondamentale evitare sovraccarichi, ristagni d'acqua, spigoli vivi

o forme geometrie eccessivamente complesse.

Anche durante le fasi di realizzazione è possibile evitare errori che portino al verificarsi di degrado prematuro dell'opera: sarà importante eseguire con accuratezza la scelta dei materiali, la loro miscelazione (evitando segregazioni), la preparazione del getto, la messa in opera (dunque il controllo delle condizioni di temperatura e umidità), la fase di costipazione e manutenzione del getto [6],[7].

2.7 ERRORI

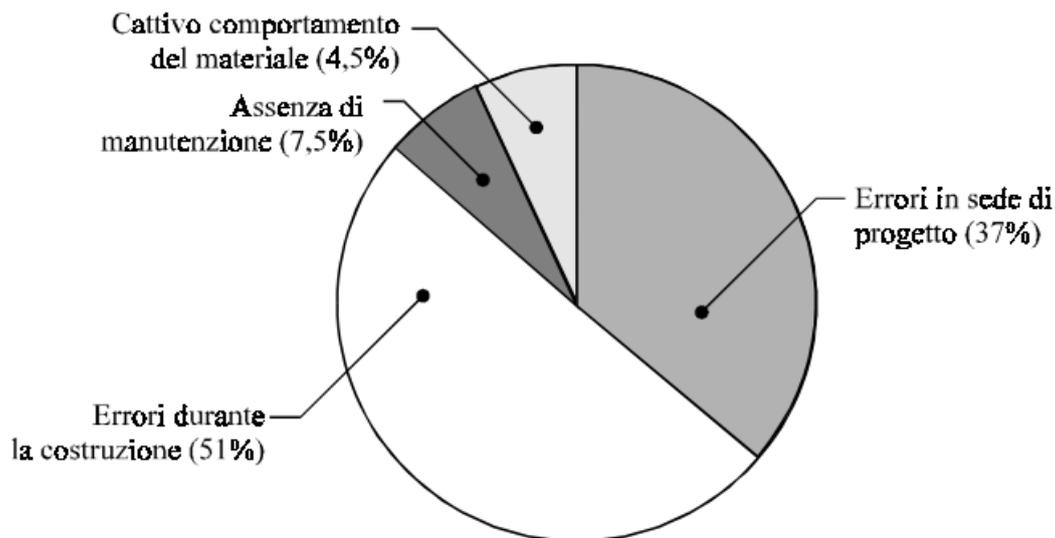


Figura 19 Cause di corrosione su 10000 casi esaminati.

Nella Figura 19 sono riportate le cause più frequenti che hanno portato alla corrosione. Sono stati valutati dei dati relativi a diverse costruzioni in diverse condizioni. In generale si nota che la maggior parte dei casi di corrosione risulta essere causata da difetti in fase di costruzione (51% dei casi).

Questi portano solitamente all'ottenimento di un calcestruzzo finale di scarsa qualità (troppo poroso, poco costipato ecc).

Un altro fattore importante è, come detto, quello riguardante errori in fase di progettazione (circa 37% dei casi). Tra questi sicuramente uno dei più importanti riguarda l'utilizzo di un copriferro non adeguatamente spesso in relazione alle condizioni di aggressività dell'ambiente circostante.

2.7.1 Rapporto a/c e stagionatura

Uno dei primi accorgimenti che bisogna attuare per ritardare nel tempo la corrosione è quello di migliorare la caratteristica di bassa permeabilità: questo limiterà la penetrazione dei cloruri verso le armature. Per l'ottenimento di un calcestruzzo poco permeabile è necessario utilizzare un appropriato rapporto a/c che darà come risultato una bassa porosità.

2.7.2 Spessore di copriferro

Un ulteriore ed importante accorgimento è quello riguardante lo spessore del copriferro: uno spessore maggiore di copriferro permette di ritardare il fenomeno di corrosione delle armature. Infatti, sarà maggiore lo strato che l'anidride carbonica (nel caso della carbonatazione) o i cloruri (nel caso di corrosione localizzata) devono oltrepassare per raggiungere le armature e provocarne la depassivazione e la successiva corrosione. Per motivi economici e costruttivi però non si può andare oltre un determinato valore di copriferro. È comunque importante sapere che al crescere dell'aggressività dell'ambiente è opportuno aumentare lo strato di copriferro per mantenere un elevato grado di affidabilità della struttura.

Nel caso della carbonatazione, ricordiamo infatti che lo spessore dello strato carbonatato è legato al tempo con l'espressione:

$$s = K \cdot t^{1/n}$$

Dunque, come riportato in Figura 20, una riduzione del copriferro dal valore nominale al valore dimezzato, induce ad una riduzione molto importante del tempo di innesco della corrosione delle armature.

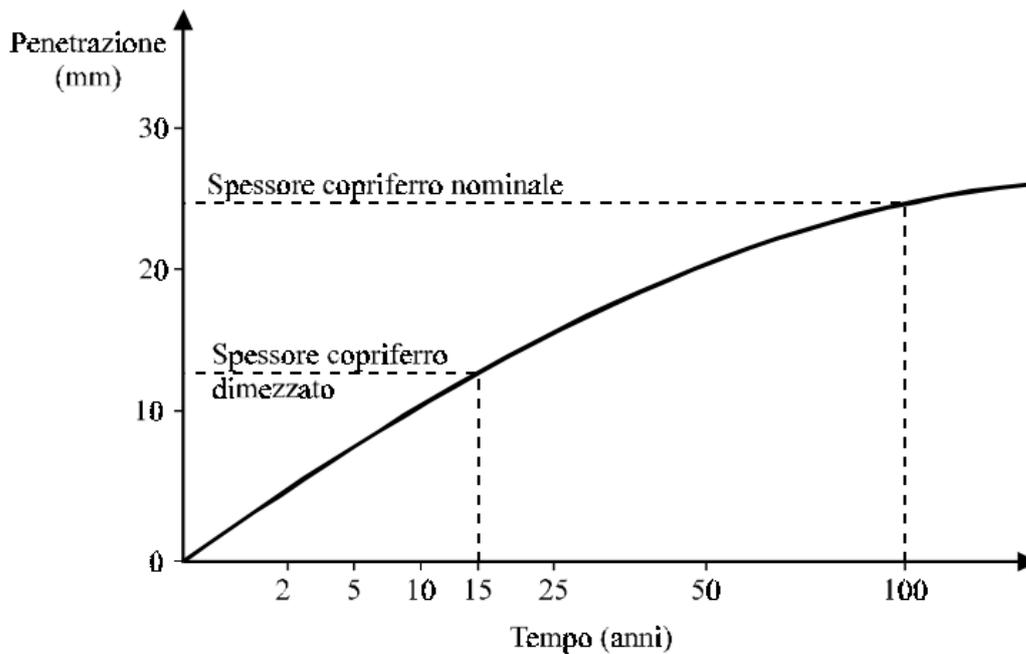


Figura 20 Riduzione del tempo di innesco della corrosione per riduzioni locali dello spessore del copriferro

2.7.3 Fessure

La formazione di fessure nel calcestruzzo, come riprenderemo nel corso della trattazione, è inevitabile. Queste rappresentano una via preferenziale di accesso per l'anidride carbonica e dei cloruri che possono così raggiungere con più facilità le armature e dare inizio ai fenomeni corrosivi. Nel caso di fessure con aperture inferiori a 0,3mm si verifica che i primi prodotti di corrosione tendono a richiudere la fessura e ristabilire le condizioni di protezione delle armature evitando l'ulteriore apporto di CO₂ o cloruri.

Le fessure indotte da sovraccarichi possono essere prevenute utilizzando in fase di progettazione un adeguato spessore di copriferro oppure utilizzando barre con diametro opportuno e non ridotto.

2.8 MISURE DI PROTEZIONE AGGIUNTIVA

Se la preparazione del calcestruzzo armato, durante tutte le sue fasi, viene eseguita seguendo quanto richiesto dalle normative vigenti, la costruzione finale avrà una vita utile di circa 50-70 anni. Ciò vuol dire che non si verificano, in condizioni ambientali non particolarmente critiche, fenomeni di corrosione delle armature. Se risultano del tutto assenti condizioni che accelerano i fenomeni di degrado, come ad esempio la presenza di cloruri, la vita utile della costruzione cresce fino a circa 100-110 anni. Anche questi tempi di vita utile però sono ovviamente da considerare troppo brevi se si fa riferimento alla vita utile richiesta, ad esempio, ad edifici di particolare importanza sociale.

in molti casi, soprattutto in casi in cui le condizioni ambientali risultano essere particolarmente aggressive, i fenomeni corrosivi possono verificarsi anche molto prima rispetto ai 50 anni di vita utile attesi. In questi casi, si fa ricorso all'applicazione di misure preventive (Figura 22) volte ad aumentare la vita utile dell'edificio, ritardano il degrado e la corrosione delle armature.

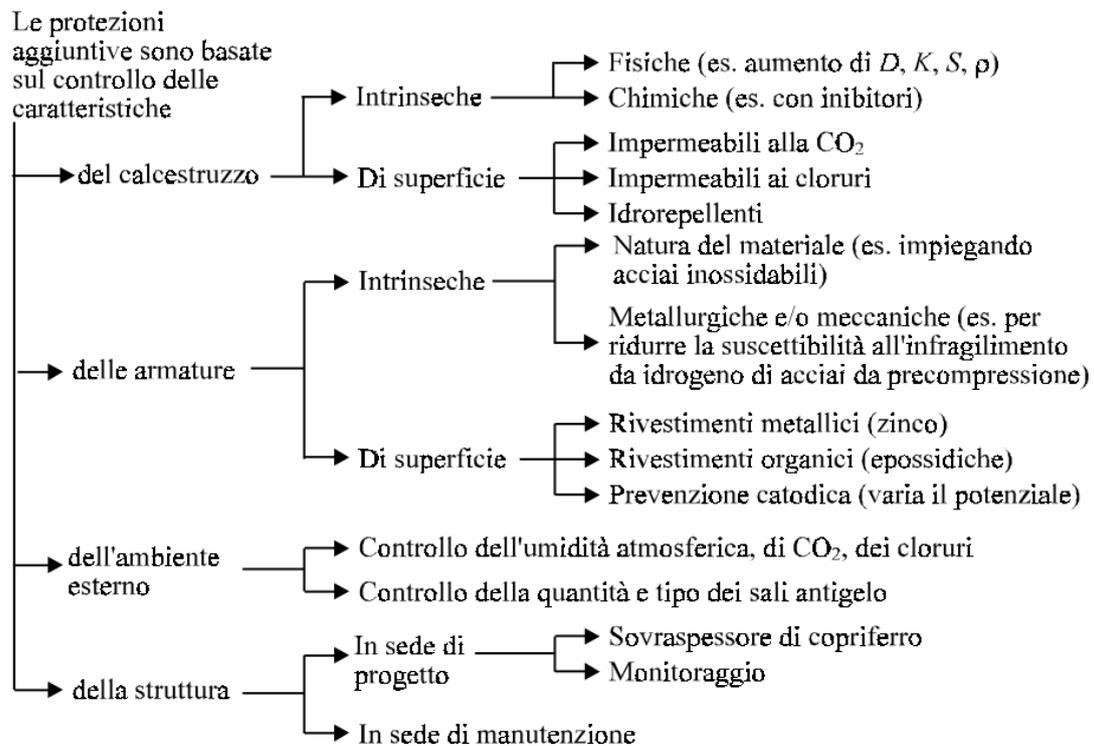


Figura 21 Classificazione dei metodi di protezione aggiuntiva.

In generale, comunque, il costo delle misure di protezione preventiva risulta essere molto elevato e variabile a seconda della particolare struttura.

Nello schema mostrato in figura 23 vengono esposti i meccanismi tramite cui le misure preventive ritardano il degrado della costruzione.

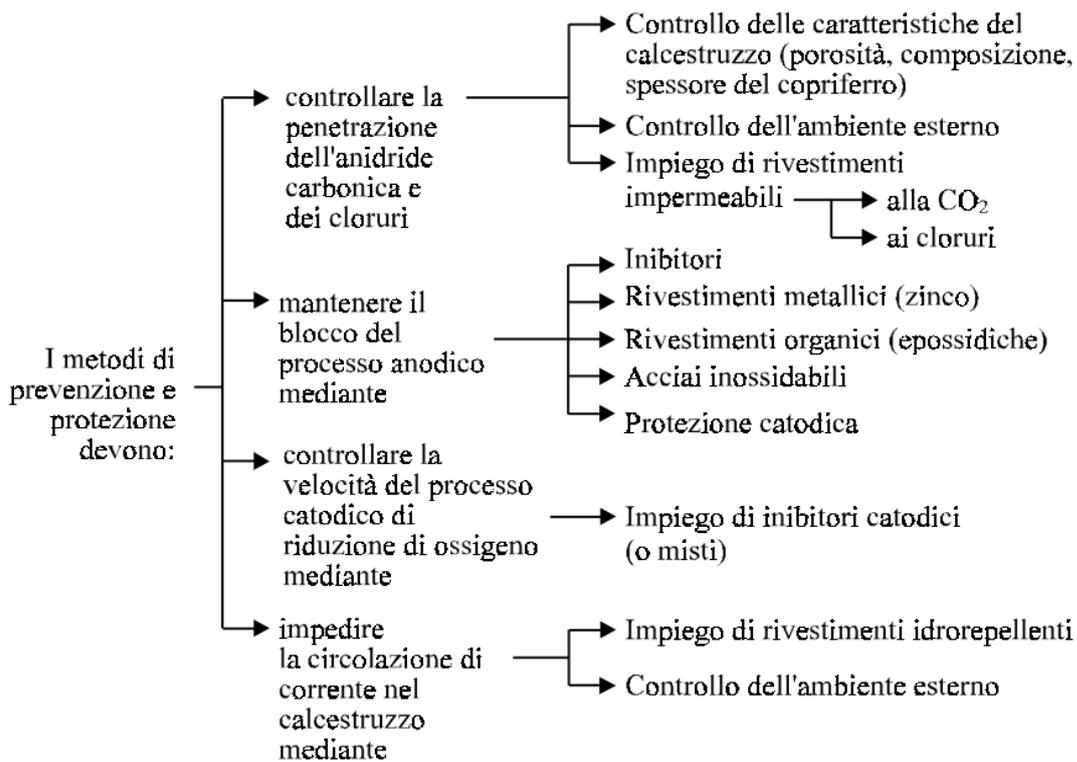


Figura 22 Meccanismi con cui operano i metodi di protezione aggiuntiva.

3 CALCESTRUZZO AUTORIPARANTE: tipologie, caratteristiche di processo, evoluzione nel tempo.

3.1 PERCHÉ IL CALCESTRUZZO AUTORIPARANTE

La crescente preoccupazione per la sicurezza e la sostenibilità delle strutture richiede lo sviluppo di materiali autoriparanti intelligenti e metodi di riparazione preventiva. La comparsa di piccole fessure (<300 μm di larghezza), come mostrato nel precedente capitolo, nel calcestruzzo è inevitabile, non necessariamente causando un rischio di collasso per la struttura, ma sicuramente ne compromette la funzionalità, ne accelera il degrado e ne compromette le caratteristiche di durabilità e sostenibilità. Le tecniche che rappresentano lo stato dell'arte dei recenti sviluppi del calcestruzzo autoriparante, cioè tecniche che riguardano la riparazione autogena o la riparazione autonoma del calcestruzzo, vengono realizzate tramite l'uso di additivi minerali, additivi cristallini o polimeri (superassorbenti) e successivamente meccanismi di riparazione, cioè attraverso l'applicazione di polimeri, agenti minerali o batteri incapsulati in micro o macro-capsule, o ancora, sistemi vascolari.

Per quanto riguarda i meccanismi di autoriparazione autogeni, si è osservato che questi sono limitati alla riparazione di fessure di ampiezze di circa 100–150 μm . al contrario invece, la maggior parte dei meccanismi di *self-healing* autonomi, come quelli approfonditi nella parte sperimentale di questa tesi, possono riparare anche fessure di oltre 300 μm , a volte fino a più di 1 mm, e di solito agiscono più velocemente.

Come già mostrato, la fessurazione e la presenza di pori nel calcestruzzo è inevitabile, e a questi è legato l'invecchiamento e il degrado del calcestruzzo stesso. Dal punto di vista tecnologico, lo sviluppo di calcestruzzi ad alte prestazioni e bassa porosità, non ha comunque ridotto la tendenza del calcestruzzo a fessurarsi, anzi ha prodotto un ulteriore problema legato alla elevata fragilità creando di conseguenza una maggiore sensibilità alle fessure stesse.

Questo ha portato allo sviluppo di metodologie di trattamento e riparazione delle fessure, che possono essere classificate in tecniche di tipo **passivo** che vengono applicati manualmente a seguito della fessurazione rilevata durante l'ispezione e sono limitate alla riparazione delle sole fessure superficiali, e tecniche di tipo **attivo** che sono incorporati durante la fase di costruzione, e possono riempire fessure sia interne che esterne; queste sono identificate come tecniche di *self-healing*.

La capacità **autogena** di riparazione delle fessure nei materiali a base di cemento si basa sui costituenti "convenzionali" della matrice cementizia e può essere stimolata mediante aggiunte su misura di opportuni agenti [9].

Il *self-healing* autogeno dei materiali cementizi è il fenomeno fondamentale che determina la riparazione parziale o totale delle fessure e, di conseguenza, il parziale recupero della durabilità iniziale e delle prestazioni meccaniche del composito. Considerando uno dei motivi principali della sostanziale estensione della vita di strutture ed edifici antichi, il fenomeno di *self-healing* nei compositi a base di cemento ha ricevuto particolare attenzione da parte dell'Accademia francese

delle scienze nel 1836, a seguito di alcune osservazioni di autoriparazione autogena rilevate in strutture di ritenzione idrica. Da quel momento l'attività di studio e sperimentazione ha permesso di comprendere i fenomeni e le relazioni tra i meccanismi fisici, meccanici e chimici legati al *self-healing* autogeno dei materiali cementizi [9].

In particolare, i prodotti di idratazioni realizzati a seguito della riparazione autogena permettono il recupero delle proprietà meccaniche poiché hanno una resistenza comparabile a quella dei principali prodotti di idratazione del C-S-H e comunque superiore a quella dei semplici precipitati di carbonati di calcio. Tuttavia, i processi di nucleazione e crescita dei prodotti di idratazione formati sulle facce della fessura sono diversi da quelli presenti nella classica pasta di cemento. Nel momento in cui l'acqua esterna ha accesso alla fessura è disponibile più acqua per la reazione (rapporto acqua/cemento più elevato). Gli studi sull'autoriparazione prodotta esclusivamente dall'idratazione continua richiedono di evitare sovrapposizioni di effetti con altri processi, come la carbonatazione. Recentemente sono stati caratterizzati e quantificati i prodotti autoriparanti formati nelle fessure della pasta cementizia in provini in cemento Portland ordinario (OPC) (acqua/cemento (a/c) = 0,3) a causa delle continue reazioni di idratazione in contenitori sigillati per evitare la carbonatazione. È interessante notare che è stato scoperto che la percentuale di Ca(OH)_2 (CH) negli agenti riparanti è molto più alta (78%) rispetto alla percentuale di C-S-H (17%).

D'altra parte, la carbonatazione si è dimostrata in diversi test la più efficiente in termini di sigillatura delle fessure e prestazioni di autoriparazione. Uno studio ha fornito un'analisi dettagliata del processo: la precipitazione del carbonato di calcio è possibile fintanto che sono disponibili ioni calcio (Ca^{2+}) in prossimità della fessura. Anche quando l'acqua a pH neutro o leggermente acido entra nella fessura, il suo pH aumenterà localmente a causa del contatto con la matrice di calcestruzzo altamente alcalina che rilascerà NaOH, KOH e Ca(OH)_2 in soluzione creando così condizioni appropriate per la precipitazione del carbonato di calcio.

Inizialmente, quando viene indotto il cracking, gli ioni calcio sono disponibili direttamente dalle facce della fessura e la crescita dei cristalli viene aumentata, durante la cosiddetta "crescita dei cristalli controllata dalla superficie". Dopo che uno strato iniziale di calcite si è formato sulle pareti della fessura e la matrice cementizia vicina è meno ricca come fonte di ioni calcio, e si ha a questo punto il passaggio alla cosiddetta "crescita cristallina controllata dalla diffusione", che implica che gli ioni Ca^{2+} devono viaggiare per diffusione attraverso il calcestruzzo e lo strato di CaCO_3 per raggiungere l'interfaccia con la superficie della fessura e garantire la precipitazione dei prodotti riparanti. La seconda fase è evidentemente molto più lenta di quella iniziale. Nel caso di cementi compositi contenenti aggiunte pozzolaniche, una parte dell'idrossido di calcio, identificata come una delle principali fonti di ioni Ca^{2+} , viene già utilizzata nella reazione pozzolanica specifica per lo sviluppo di C-S-H. Ciò porterà a una capacità di precipitazione del carbonato di calcio più lenta e più debole durante la fase di riparazione [9].

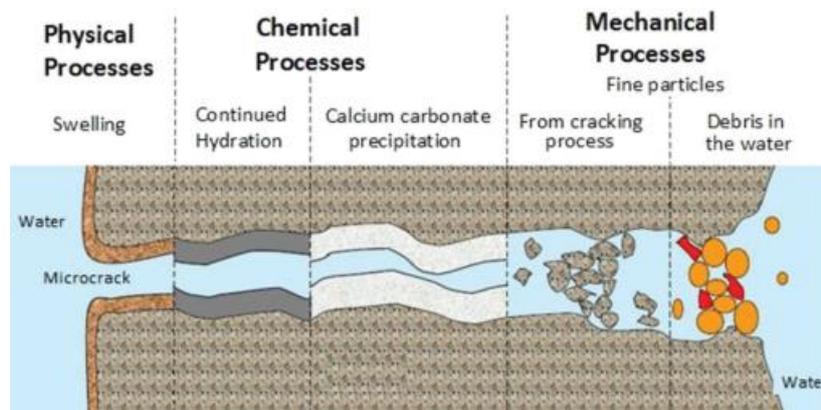


Figura 23 Principali meccanismi di self-healing autogeno.

Gli altri meccanismi citati nella figura 23 sono di minore importanza e comprendono il rigonfiamento della pasta di cemento idrata lungo le pareti della fessura, dovuto all'assorbimento d'acqua da parte degli idrati di silicato di calcio, e il bloccaggio meccanico della fessura mediante detriti e particelle fini di calcestruzzo, risultato diretto del processo di cracking a causa di impurità nell'acqua che entrano nella fessura

È stato condotto un numero significativo di esperimenti al fine di indagare e valutare l'efficienza di healing autogena e verificare anche i fattori e parametri che influenzano questa proprietà intrinseca del materiale. Altri studi mostrano revisioni sugli approcci sperimentali e sui risultati ottenuti di riparazione delle fessure e recupero delle proprietà meccaniche e durabilità. Si può riassumere che i meccanismi di riparazione autogena sono efficaci solo per le piccole fessure, ma viene fornita un'ampia gamma di dimensioni superiori per le fessure: 10–100 μm , a volte fino a 200 μm ma meno di 300 μm , solo in presenza di acqua. I meccanismi di *self-healing* autogeni sono difficili da controllare e prevedere a causa dei risultati dispersi raggiunti e dipendono da diversi fattori e parametri [9].

I principali fattori influenti sono:

- 1) l'età e la composizione del calcestruzzo stesso,
- 2) la disponibilità di acqua,
- 3) la larghezza e la forma della fessura del calcestruzzo.

1) Il potenziale di *self-healing* intrinseco del calcestruzzo è governato principalmente dalla sua composizione:

I) il tipo di cemento è considerato meno rilevante, ma il contenuto di clinker determina il quantitativo di ioni Ca^{2+} e quindi l'effettiva possibilità di creare precipitati come il carbonato di calcio.

II) le aggiunte di silicati nel calcestruzzo producono un effetto in funzione della loro tipologia e della loro quantità nell'impasto, correlato allo sviluppo delle caratteristiche reazioni pozzolaniche e al consumo dell'idrossido di calcio, incidendo anche sulla durata dei meccanismi di riparazione;

III) il tipo di aggregato può determinare la geometria della fessurazione e di conseguenza incide indirettamente sul processo di riparazione;

IV) classe dei calcestruzzi: i calcestruzzi ad alta resistenza, caratterizzati da un basso rapporto a/c e da maggiori costituenti leganti, contengono importanti risorse di granuli di cemento non idratati che possono facilmente sviluppare quantità significative di nuovi C-S-H come risultato della continua idratazione;

V) l'età del calcestruzzo si rivela essenziale per quanto riguarda il meccanismo di *healing*: il calcestruzzo di giovane età contiene più particelle di legante non idratate e sviluppa nuovi prodotti di gel di C-S-H, che si creano in seguito alla combinazione dei processi di ulteriore e continua idratazione e precipitazione di carbonato di calcio.

In generale, è dimostrato che il *self-healing* del calcestruzzo 'giovane' è più efficace.

2) L'acqua, che si è rivelata il fattore essenziale per la riparazione autogena: è necessaria per le reazioni chimiche e come mezzo di trasporto per le particelle fini, e può anche influenzare l'efficienza del processo attraverso la sua temperatura e pressione. In generale, l'immersione in acqua è stata segnalata come la migliore esposizione per favorire il *self-healing*, mentre risulta molto limitata alla semplice esposizione all'aria. Alcuni autori hanno riscontrato una migliore riparazione in condizioni di cicli bagnato-asciutto rispetto alle condizioni di immersione completa in acqua. Tali autori presumono che ciò sia dovuto alla più facile formazione di CaCO_3 a causa dell'abbondante disponibilità di CO_2 nell'aria durante il ciclo secco. L'alcalinità dell'acqua (aumento del pH) favorisce il processo di formazione di CaCO_3 . Altri fattori come la durezza dell'acqua si sono rivelati invece neutri.

3) La geometria delle fessure può determinare il grado della loro riparazione autogena, vale a dire, attraverso la larghezza della fessura, la lunghezza, la profondità e la morfologia di fessurazione (crepa ramificata e crepa accumulata). Più strette sono le fessure, più efficiente è la riparazione autogena. Di conseguenza, limitando e controllando l'ampiezza della fessura, il potenziale di *healing* intrinseco autogeno dei compositi a base di cemento può essere notevolmente migliorato. L'aggiunta di fibre alla matrice cementizia ha portato allo sviluppo del calcestruzzo fibrorinforzato (*Fiber Reinforced Concrete*, FRC) e dei compositi cementizi ad alte prestazioni (*High Performance Fiber Reinforced Concrete*, HPFRC). Fibre vegetali naturali, impiegate anche nella formulazione di compositi cementizi avanzati fibrorinforzati, possono fornire una duplice azione [9].

Se da un lato contribuiscono ad un efficace controllo dei fenomeni di propagazione delle cricche, possono anche fungere da serbatoi e veicoli d'acqua in tutta la matrice cementizia, assorbendo l'acqua durante le fasi umide dei cicli umido/secco e rilasciandola in assenza di acqua che arriva dall'esterno, attivando così le continue reazioni di idratazione e carbonatazione responsabili della riparazione delle fessure. Si sono anche dimostrati efficaci nell'evitare, dopo la riparazione iniziale, la formazione di nuove fessure.

Oltre alla geometria della fessura, l'età della prima fessurazione è un altro fattore importante correlato all'efficienza di *healing* autogena.

3.2 SELF-HEALING, SISTEMI INCAPSULATI (MICRO E MACRO-CAPSULE)

Il *self-healing* si basa sull'incorporamento di sistemi ingegnerizzati non convenzionali nella matrice per fornire la funzione di riparazione della fessura. Il metodo dell'incapsulamento è stata la tecnica preferita per l'introduzione diretta di agenti riparanti in corrispondenza della fessura consentendo la riparazione in situ. Esistono due approcci principali nell'incapsulamento degli agenti riparanti, discreto e continuo. La differenza principale risiede nel meccanismo utilizzato per immagazzinare l'agente riparante e quindi determina l'estensione del danno che può essere curato, la ripetibilità della riparazione e il tasso di *healing*. Tuttavia, ci sono numerosi fattori da considerare nella progettazione di un sistema di *self-healing* incapsulato, dallo sviluppo di un sistema a capsule, all'integrazione, alla caratterizzazione meccanica[9].

3.2.1 Macro-incapsulamento

Tra i sistemi più studiati troviamo i sistemi detti di 'macro-incapsulamento' caratterizzati appunto dall'utilizzo di un involucro esterno contenente l'agente riparante, e sono proprio questi i sistemi indagati in questo lavoro di tesi [9].

Evoluzione nel tempo dell'approccio al sistema di macro-capsule.

È stato proposto in una fase iniziale della sperimentazione un sistema di fibre di polipropilene e vetro con anima in metacrilato di metile mono o multicomponente per la riparazione di fessure nel calcestruzzo. La scelta delle fibre è stata motivata dalla funzione di rinforzo meccanico, dalla funzione di riparazione delle fessure e dal fatto che queste rappresentano un metodo di incapsulamento economico. Inoltre, questa soluzione è stata preferita, rispetto alle microcapsule, perché offriva il vantaggio di poter immagazzinare una quantità maggiore di agente riparatore e di ottenere potenzialmente riparazioni multiple. Un ultimo obiettivo era prevenire la degradazione dell'adesione nel tempo. Il rilascio dell'agente riparante è stato attivato dalla formazione di cricche, che provoca la rottura delle capsule fragili incorporate. In un successivo studio sono state utilizzate fibre di vetro cave (1,0 mm di diametro esterno, 0,8 mm di diametro interno e 100 mm di lunghezza) riempite con "supercolla" (etilcianoacrilato) e sigillate ad entrambe le estremità con silicone. Otto campioni su nove hanno mostrato un recupero della rigidità dopo la riparazione [9].

Altri lavori sono stati condotti utilizzando soluzioni di alcali-silice incapsulate oppure con l'utilizzo di tubi cavi di 3 mm di diametro esterno e 100 mm di lunghezza riempiti con etilcianoacrilato a bassa viscosità. In entrambe le soluzioni, i tubi cavi sono stati posti all'interno di una matrice cementizia con un'estremità collegata all'apporto continuo dell'agente riparante e l'altra estremità sigillata con della cera. In questi casi è stata osservata una maggiore rigidità post-fessurazione, carico di picco e duttilità dopo la riparazione rispetto ai campioni di riferimento.

In molti altri studi, tubi di vetro cavi con un diametro interno da 0,8 a 4 mm sono stati utilizzati con successo come dispositivi di incapsulamento. È stato anche proposto un sistema di macrocapsule di vetro concentriche per l'involucro contenente diversi minerali espansivi (nella capsula esterna) e acqua (nella parte interna). I campioni immersi in acqua hanno mostrato una efficacia di riparazione fino al 95% e un recupero della resistenza meccanica del 25% dopo 28 giorni. Tuttavia, le capsule di vetro possono avere un effetto negativo sulla durabilità del calcestruzzo a causa della possibile insorgenza di reazioni alcali-silice indesiderate. Per evitare questo inconveniente, sono state sperimentate con successo capsule ceramiche, nonché capsule polimeriche sferiche o cilindriche.

Altri studi hanno proposto un sistema polimerico autoriparante: una volta fessurato il provino, un tubo in EVA (Etilene Vinil Acetato) incorporato (diametro esterno 3,4 mm e diametro interno 2,0 mm) fonde selettivamente a causa di un aumento della sua resistenza e rilascia l'agente riparante (resina epossidica) nella fessura.

In definitiva, le fessure di larghezza di 2,5 mm possono essere riparate.

Le capsule polimeriche sono potenzialmente più facili da produrre grazie alle temperature di lavorazione più basse e alla possibilità di fasi integrate di estrusione, riempimento e sigillatura.

Nel momento in cui si realizza nell'elemento la fessura, per osservare l'effettivo rilascio dell'agente riparante, è necessario che si verifichi contemporaneamente la rottura della capsula; affinché questo avvenga, è di fondamentale importanza l'ottenimento di una ottimale adesione capsula-matrice. Per questo, un'altra importante evoluzione del sistema è stata quella del miglioramento dell'adesione capsula-matrice ottenuto grazie al passaggio di sabbiatura esterna delle capsule, quindi grazie alla realizzazione di un coating esterno con elevata rugosità superficiale[9].

Inoltre, la larghezza della fessura necessaria per rompere delle capsule dipende dallo spessore della parete della capsula stessa. Alcuni test hanno mostrato come le capsule di PMMA, PS, PLA e miste PMMA-PEG si rompono solo per aperture di fessura molto grandi. Successivi test su scala reale hanno rivelato che la resistenza del calcestruzzo fessurato all'attacco da cloruro potrebbe essere aumentata per il calcestruzzo con PMMA misto o capsule di vetro riempite con agente sigillante. Le capsule di vetro fornivano una migliore riparazione delle fessure rispetto alle capsule in PMMA a causa della distribuzione più uniforme nella trave di cemento, mentre le capsule in PMMA tendevano a galleggiare verso la superficie.

In altri studi sono infine stati prodotti per estrusione tubi cavi cementizi (come quelli utilizzati nel corso dell'attività sperimentale di questo lavoro di tesi) aventi diversi diametri interni (2 e 7,5 mm) e una lunghezza di 4–5 cm e utilizzati come contenitori e dispositivi di rilascio per soluzioni di silicato di sodio e di silicato di potassio. Quando sono stati utilizzati tubi di diametro maggiore, sono stati raggiunti indici di recupero del carico fino a quasi il 70% e indici di recupero della rigidità fino al 50%, anche in provini che presentavano cricche di grandi dimensioni. Inoltre, sembrava possibile una riparazione multipla [9].

4 ATTIVITA' SPERIMENTALE

4.1 OUTLINE: PIANO DEGLI ESPERIMENTI

Questa tesi ha come obiettivo quello di verificare e studiare la stabilità dell'effetto autoriparante ottenuto da resine poliuretatiche incapsulate in macrocapsule tubolari in seguito all'applicazione di sollecitazioni meccaniche e termiche ripetute nel tempo, in funzione della tipologia di resina poliuretanicata utilizzata come agente riparante [11]-[13].

Viene infatti ripetuta la prima fase della sperimentazione riguardante l'innesco del processo di autoriparazione (*triggering*), già ampiamente studiato in altri lavori in ambito di ricerca, variandone comunque alcuni parametri, per verificarne la ripetibilità e valutare la risposta autoriparante immediatamente dopo la riparazione iniziale della fessura[14].

Il modo con cui viene valutato l'effetto *self-healing* è il test di water-flow (che verrà descritto successivamente).

Come ulteriore estensione si vuole valutare l'evoluzione del sistema dopo la fase iniziale sottoponendo i provini autoriparati a sollecitazioni ripetute di natura termica e di natura meccanica. Per questa ragione, a intervalli prefissati, si ripetono i test di valutazione dell'efficacia di *self-healing*.

In generale, l'agente riparante che è stato usato in questo lavoro di tesi è a base poliuretanicata monocomponente liquida (PU) disponibile in commercio. In generale, il PU ha una bassa viscosità (<250 mPa.s a 25°C) ed era stato sviluppato inizialmente come resina per l'iniezione manuale di piccole fessure (<0,5 mm). A contatto con l'umidità, che è presente nell'aria o nella matrice in malta cementizia, il PU polimerizza portando alla formazione di una schiuma che è il risultato della reazione dell'acqua con i gruppi isocianato che causano la formazione di biossido di carbonio.

Una prima valutazione per la scelta della tipologia dell'agente riparante riguarda la reattività stessa del poliuretano: esistono infatti diverse formulazioni di resina poliuretanicata: formulazioni contenenti agenti acceleranti di reazione e formulazioni che non ne contengono.

In linea teorica, una formulazione che non contiene agenti acceleranti, di conseguenza con una reattività in presenza di umidità inferiore, nel momento della realizzazione della fase di riparazione della fessura avrà un intervallo di tempo maggiore per potersi spandere prima della completa reazione e quindi del completo indurimento.

La scelta dell'agente riparante, inoltre, è stata eseguita nell'ottica della valutazione di casi realmente verificabili: un elemento in calcestruzzo contenente capsule con poliuretano, può andare incontro a frattura e realizzare la riparazione della fessura verificatasi nell'elemento in un tempo relativamente breve rispetto alla data del getto oppure dopo diverso tempo dall'effettiva messa in opera.

Per questo si è deciso di incapsulare lo stesso tipo di PU in due condizioni: entro sei mesi dalla data di consegna da parte del produttore e oltre tre anni dalla consegna. Nel primo caso, è stato

assicurato che il prodotto è stato utilizzato entro il termine di conservazione indicato dal produttore; nel secondo caso, la conservazione prolungata del prodotto in condizioni interne non controllate prima dell'uso ha simulato la condizione di fessurazione tardiva, con potenziale inattivazione dell'agente riparante per reazione prematura.

In definitiva sono state valutate 3 diverse tipologie di resina poliuretanica:

- Resina Carbostop F che non contiene agenti acceleranti e di conseguenza con una reattività in presenza di umidità inferiore.
- Resina Carbostop U contenente un agente accelerante e quindi con una reattività, in presenza di umidità, maggiore e dunque un indurimento più rapido, utilizzata entro 6 mesi dalla data di consegna da parte del produttore.
- Resina Carbostop U, identica in composizione alla precedente, ma utilizzata a distanza di 3 anni dalla data di consegna da parte del produttore.

Dunque, diversi set di campioni, contenenti le tipologie sopracitate di agenti riparanti, sono stati prodotti per essere sottoposti tutti alla fase di pre-fessurazione e autoriparazione iniziale e, successivamente, a sequenze di sollecitazioni diverse di tipo termico o meccanico.

In particolare, si hanno i seguenti set di campioni:

- **SERIE PUF** campioni realizzati nel corso di questo lavoro di tesi, contenenti capsule cementizie con resina poliuretanica di tipo CarboStop F, e destinati alle prove cicliche sia meccaniche che termiche.
- **SERIE PET** realizzati e pre-fessurati nel corso della tesi dello studente Wael Amer, contenenti capsule in PET (realizzate tramite tecnica di additive manufacturing), con resina Carbostop U utilizzata a distanza di 6 mesi dalla consegna da parte del produttore e sottoposti a prove cicliche meccaniche.
- **SERIE CEM** realizzati e pre-fessurati nel corso della tesi dello studente Wael Amer, contenenti capsule cementizie con resina poliuretanica di tipo CarboStop U utilizzata a distanza di 6 mesi dalla consegna da parte del produttore e sottoposti a prove cicliche meccaniche.
- **SERIE CEM_E** tali campioni sono stati realizzati nel corso della tesi dello studente Wael Amer, contenenti capsule cementizie con resina Carbostop U utilizzata a distanza di 6 mesi dalla consegna da parte del produttore e sono stati sottoposti a prove cicliche termiche.
- **SERIE PUC** realizzati nel corso di questo lavoro di tesi, contenenti capsule cementizie con resina poliuretanica di tipo CarboStop U utilizzata a distanza di 3 anni dalla consegna da parte del produttore e destinati alle prove cicliche sia meccaniche che termiche.

Alcuni provini delle serie PUC, PUF, PET e CEM sono stati utilizzati per prove di ricarica statico ai fini della valutazione dell'effetto *self-healing* in termini di capacità di recupero meccanico statico con riferimento al materiale integro. Inoltre, i risultati di tali prove sono stati utilizzati per definire i parametri delle successive prove cicliche meccaniche.

In aggiunta alle serie sopra menzionate sono stati prodotti provini di riferimento denominati **REF_Y** e prodotti contestualmente ad ogni serie CEM, PET, CEM_E, PUC e PUF.

Inoltre, è stata realizzata e valutata un'ulteriore serie di provini che non contiene capsule con agente riparante, sottoposta a prove cicliche termiche, da utilizzare come confronto per i campioni autoriparati sottoposti alle stesse sollecitazioni termiche e, contestualmente, valutare l'evoluzione dell'eventuale danno indotto sulla semplice malta cementizia dalle prove termiche. Questa serie è la serie denominata **REFX**.

4.2 PROCEDURA PREPARAZIONE CAPSULE E PROVINI

4.2.1 Procedura di preparazione shell per capsule in malta cementizia

In questo paragrafo verrà presentata la procedura di preparazione delle capsule (Figura 24).

Queste dovranno avere, una volta ultimate, alcune caratteristiche fondamentali:

- compatibilità chimica con la matrice cementizia e con l'agente riparante;
- buona resistenza meccanica ma, allo stesso tempo devono andare incontro a frattura in fase di *triggering* per permettere l'attivazione del meccanismo di *self-healing*;
- Impermeabilità all'umidità per garantire che il PU al loro interno non vada incontro a reazione prematura prima della effettiva fase di *triggering*.



Figura 24 Capsula cementizia completa.

Sono state realizza per questa attività di sperimentazione circa 45 capsule tubolari con lunghezza di 5 cm, diametro interno di 6mm e spessore di parete di circa 1mm, in malta di cemento.

La procedura di realizzazione inizia con la preparazione dell'impasto; tenendo conto della necessità di avere un impasto con buone caratteristiche di lavorabilità per le successive operazioni, si procede miscelando i seguenti ingredienti:

- Cemento Portland “CEM I 52,5 R”, che rappresenta la base cementizia della miscela, caratterizzato dalla classica plasticità iniziale ed indurimento in fase finale, in quantità di 54,25 g;
- Acqua demineralizzata in quantità di 25 g, in alternativa alla semplice acqua di rubinetto, permette ridurre le impurità contenute nella miscela;
- Carbonato di calcio (o calcare) in quantità di 25 g, è un aggregato fine che ha funzione di riempitivo, rende la struttura compatta andando ad occupare i vuoti presenti nel cemento idrato;
- Metacaolino, in quantità di 0,4 g, è un composto che reagisce con la calce d'idrolisi allo scopo di migliorare la resistenza meccanica finale e riduce la permeabilità della shell cementizia;
- Metilcellulosa in quantità di circa 1 g, è una sostanza organica molto fine che, quando si lega all'acqua, conferisce una maggiore consistenza plastica all'impasto, e funge dunque da regolatore di viscosità.
- Etilacrilato-metilmetacrilato “Primal B60A”, in quantità di 20 g, è una resina acrilica in dispersione acquosa, conferisce densità e coesione e agisce anche come riduttore d'acqua.
- Polietilene glicole “PEG”, polimero con funzione di antiritiro della miscela in quantità di 3g.

La procedura consta dei seguenti passaggi:

Si inizia pesando i materiali nelle dosi sopra descritte, suddividendoli in solidi e liquidi; si uniscono le componenti solide in un recipiente e quelle liquide in un secondo recipiente; vengono poi aggiunte gradualmente le polveri nei liquidi e si esegue una miscelazione continua manuale.

Si avvolge quindi l'impasto ottenuto attorno ad una cannuccia in plastica oleata per ottenere la forma cava della shell. La preventiva pulizia ed il passaggio in olio della cannuccia è fondamentale per permettere una successivamente e facile rimozione degli shell. Inizialmente si riveste la parte centrale della cannuccia con una porzione di impasto; poi aiutandosi con entrambe le mani lo si distribuisce uniformemente lungo la superficie esterna. Una volta ottenuto uno spessore omogeneo su tutta la lunghezza della cannuccia, si fa scorrere la cannuccia lungo delle lame distanziate tra loro di 5 cm, posizionate su un piano, per eseguire delle incisioni sull'impasto ancora fresco; questo passaggio permette di realizzare con facilità il taglio delle capsule, appunto durante la fase di plasticità dell'impasto (Figura 25). Eseguire invece il taglio dell'intero involucro per suddividerlo nelle varie shell delle singole capsule, a seguito della solidificazione dell'impasto, potrebbe risultare particolarmente problematico a causa della fragilità stessa dell'involucro cementizio: degli errori di

taglio da parte dell'operatore porterebbero alla frattura dello shell o comunque a delle imperfezioni di forma alla estremità delle singole capsule.

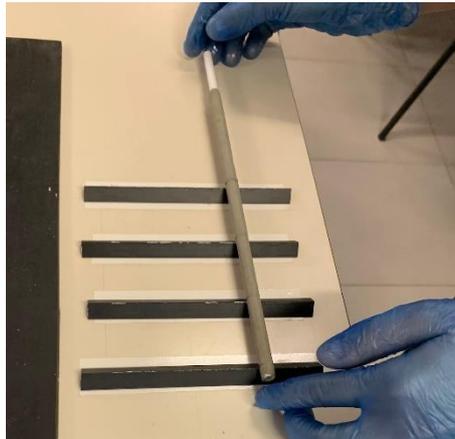


Figura 25 Incisione impasto su lame.

Si lascia a questo punto lo shell appena creato ad asciugare e stagionare in ambiente ad umidità elevata per 2-3 giorni all'interno di vaschette di plastica sigillate.

Successivamente si passa alla sformatura delle capsule finali (Figura 26) che avranno lunghezza di 5 cm e si esegue a questo punto un ulteriore periodo di stagionatura di 3/4 giorni.



Figura 26 Shell cementizia per una capsula.

4.2.2 Impermeabilizzazione

Come già esposto nei paragrafi precedenti, l'agente riparante da introdurre all'interno delle capsule (PU in generale), presenta una importante reattività in presenza di umidità. Ovviamente, affinché il sistema di *self-healing* sia effettivamente attivo nel momento del *triggering*, è necessario che la reattività della resina poliuretanicica sia mantenuta invariata nel tempo, per quanto possibile, fino all'effettiva fessurazione della capsula: infatti, uno degli eventi indesiderati che può realizzarsi e compromettere il processo di riparazione della fessura, è quello rappresentato dalla prematura reazione del PU all'interno della capsula prima della effettiva rottura della capsula stessa.

Per ovviare a questa problematica, è importante evitare che l'umidità raggiunga il PU all'interno della capsula prima del *triggering*. Si effettua a questo scopo il passaggio di impermeabilizzazione della capsula.

Si procede dunque con l'impermeabilizzazione della parte interna della shell della capsula (Figura 27) che andrà ad ospitare l'agente riparante. Il prodotto utilizzato è una resina bicomponente Plastigel 3220, prodotta da Api (Figura 28), miscelata in leggero eccesso di componente indurente. Tramite l'aiuto di un bastoncino si ricopre in modo uniforme l'interno della shell e si lascia polimerizzare per 24 ore.

Per quanto riguarda la resina Plastigel, o più in generale per questa tipologia di resine, l'indurimento tramite coreagente è il metodo più utilizzato e consiste nella poliaddizione fra monomeri/oligomeri epossidici e agenti indurenti.



Figura 27 Impermeabilizzazione interna della capsula.



Figura 28 Resina bicomponente impermeabilizzante "Plastigel".

4.2.3 Chiusura dell'estremità inferiore

Il passaggio successivo è quello riguardante la chiusura dell'estremità inferiore della capsula (Figura 29): si utilizza in questo caso uno stucco epossidico bicomponente altamente plastico e modellabile in fase di lavorazione e manipolazione che viene plasmato in modo da creare una sorta di tappo su una delle due estremità.



Figura 29 Capsula con una estremità sigillata con stucco epossidico.

Dopo la polimerizzazione (quasi immediata) dello stucco epossidico, si prosegue con l'immersione dell'estremità della capsula con il tappo appena creato nella stessa resina epossidica bicomponente (Figura 30), utilizzata nel passaggio precedente, in modo da chiudere ed impermeabilizzare completamente questa estremità.



Figura 30 Capsula con estremità impermeabilizzata con stucco e Plastigel.

4.2.4 Introduzione agente riparante

La capsula è adesso pronta per ospitare l'agente riparante (Figura 31). Si versa dunque la resina poliuretanicica liquida all'interno della capsula facendo attenzione a non inglobare durante la colata bolle d'aria all'interno del liquido che porterebbero, a causa della reattività con l'umidità presente nella bolla d'aria, al prematuro indurimento del PU all'interno della capsula prima della effettiva frattura del provino durante il *triggering*, impedendo dunque il successivo effetto *self-healing*.



Figura 31 Riempimento capsula con agente riparante.

4.2.5 Chiusura seconda estremità

Dopo il riempimento si passa immediatamente alla fase di chiusura della seconda estremità della capsula (Figura 32). Questa deve essere eseguita subito dopo il riempimento per evitare l'inizio della reazione del poliuretano con l'umidità atmosferica. Anche in questo caso si esegue la stessa procedura eseguita nel caso dell'estremità inferiore utilizzando dunque in sequenza stucco epossidico ed impermeabilizzante bicomponente.

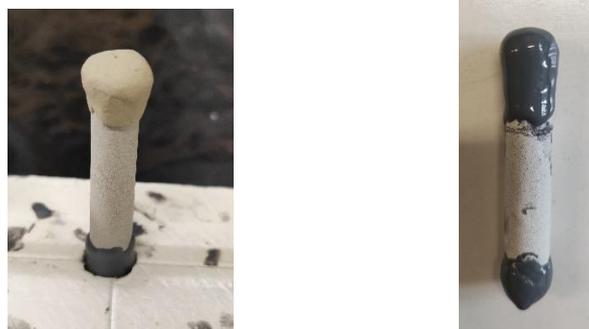


Figura 32 Capsula riempita e seconda estremità sigillata con stucco epossidico (a sinistra) e stucco epossidico + plstigel (a destra).

4.2.6 Preparazione casseforme

Sono state a questo punto assemblate le casseforme realizzate appositamente per la creazione di provini prismatici a base rettangolare con foro per il passaggio del tubo necessario per i successivi test di water flow (WF).

La cassaforma è costituita da una piastra rettangolare di supporto (Figura 33); su questa vengono poggiate due spalle laterali con dei fori e delle scanalature. Attraverso i fori verrà fatto passare un tubo in acciaio che lascerà (Figura 34), una volta rimosso, un foro di diametro 5mm che rappresenta il foro di passaggio dell'acqua per la procedura del successivo test di WF. Le scanalature permettono il posizionamento delle costole delle casseforme che permettono di realizzare 3 cavità per ogni cassaforma e di conseguenza 3 provini per getto.

È inoltre presente un'asta in acciaio poggiata sulla base e bloccata dalle costole laterali che permette di realizzare un intaglio con profilo ad U con altezza di 5 mm e larghezza 4 mm trasversalmente ai provini sulla faccia inferiore.

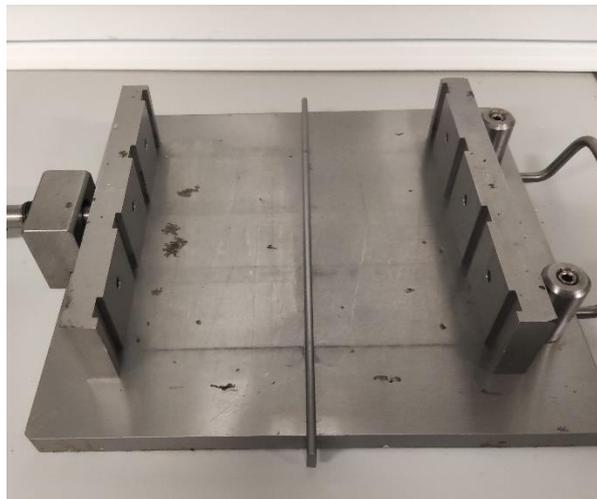


Figura 33 Dettaglio cassaforma con asta sulla base per realizzare la geometria dell'intaglio nei provini.

La cassaforma è stata dunque pulita per rimuovere residui eventuali, successivamente viene unta con dell'olio disarmante per facilitare la rimozione dei provini e permettere l'estrazione delle aste cilindriche dai provini.

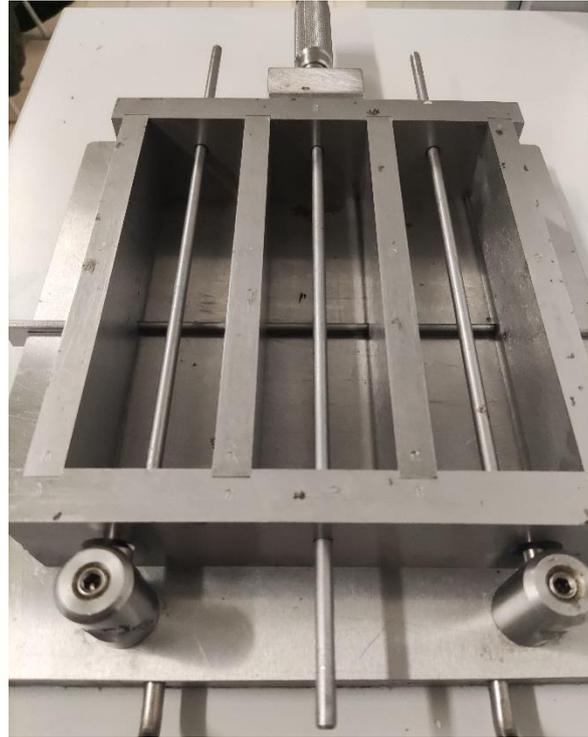


Figura 34 Cassaforma completa.

4.2.7 Posizionamento capsula

Al centro di ogni cavità corrispondente ad un provino deve a questo punto essere posizionata la capsula contenente l'agente autoriparante (Figura 35-36).

Bisogna però osservare con attenzione il posizionamento della capsula: questa deve trovarsi all'interno del provino, sotto al tubo per il test di WF e sopra l'intaglio.

Inoltre, durante le fasi successive di getto e di compattazione, la capsula sarà sottoposta all'azione di diverse forze; per evitarne lo spostamento e quindi per mantenerla nella corretta posizione all'interno del provino, è necessario fissare la posizione della capsula stessa.

Per eseguire il fissaggio è stato inserito del filo da pesca ben teso attraverso dei fori realizzati in corrispondenza delle costole laterali che delimitano i lati di ogni provino. Su questo è stata poggiata la capsula che è stata successivamente incollata al filo utilizzando una resina acrilica bicomponente denominata "X60" di HBM.



Figura 35 Cassaforma per 3 provini con capsule posizionate nelle cavità.



Figura 36 Dettaglio posizionamento capsula nella cavità.

4.2.8 Realizzazione malta cementizia per provini

A questo punto si passa alla realizzazione della malta cementizia per la realizzazione dei provini [8] seguendo la procedura UNI EN 196-1:

- Cemento CEM II/A-LL 42,5 R Buzzi in quantità di 900g;
- Sabbia normalizzata granulometria 0,08-2mm, in rapporto sabbia/cemento di 3:1, dunque in quantità di 2700g;
- Acqua di rubinetto rapporto a/c di 1:2, quindi in quantità di 450g.



Figura 37 Fase di miscelazione in macchina.

Si versano acqua e cemento all'interno del contenitore della mescolatrice a macchina spenta (Figura 37); quindi, si avvia la macchina miscelatrice per 30 secondi e nei 30 secondi successivi sempre con la macchina in moto si aggiunge gradualmente il quantitativo di sabbia secondo le dosi prefissate.

Si arresta la macchina e poi si fa ripartire ad alta velocità per ulteriori 30 secondi; viene arresta di nuovo la macchina per un minuto e 30 secondi: nei primi 15 secondi si raschiano le pareti in modo da rimuovere gli eventuali residui depositativi e nei successivi 75 si copre la bacinella con un panno.

Successivamente la macchina viene avviata ad alta velocità per un minuto, fino a conclusione della procedura.

Le suddette quantità così miscelate permettono la realizzazione di 6 provini in malta cementizia.

Una volta ottenuta la malta si passa al riempimento delle cavità dei provini nella cassaforma precedentemente assemblata, oleata e già posizionata sulla macchina compattatrice (Figura 38).



Figura 38 Posizionamento della cassaforma sulla macchina compattatrice.

La procedura di riempimento si divide in 2 step: vengono riempite parzialmente le cavità (approssimativamente oltre la metà del volume della cavità) e si passa alla compattazione del getto utilizzando l'apposito assestatore: posizionando infatti la cassaforma su una piattaforma oscillante, si impone un ciclo di 60 colpi al getto per permetterne la compattazione appunto e la rimozione di eventuali bolle inglobate.

L'intera procedura viene ripetuta una seconda volta fino al completo riempimento delle casseforme, e, in conclusione si copre il getto con un foglio di acetato trasparente (Figura 39).



Figura 39 Fine della fase di getto e copertura della cassaforma.

Il giorno successivo al getto i provini sono stati rimossi dalle casseforme ed inseriti in involucri di plastica per mantenere un ambiente umido durante la fase di stagionatura che, in questo caso, è stata di 7 giorni (Figura 40).



Figura 40 Provino dopo rimozione dalla cassaforma.

4.2.9 Completamento dei provini: aggiunta tubo per WF e chiusura della seconda estremità del foro passante.

Al completamento del periodo di stagionatura di 7 giorni dei provini, si eseguono alcuni passaggi necessari per preparare il provino ai successivi test di WF.

Viene eseguita una procedura di allargamento manuale di una delle due estremità del foro passante realizzato lungo la lunghezza del provino (Figura 41). Questo permette infatti di inserire un tubo lungo circa 5 centimetri ad una delle estremità del foro. Questo permetterà di agganciare al provino il tubo collegato al serbatoio di acqua necessario per l'esecuzione dei test di WF, e garantirà un collegamento ermetico e senza perdite durante i test a cui il provino sarà sottoposto successivamente.

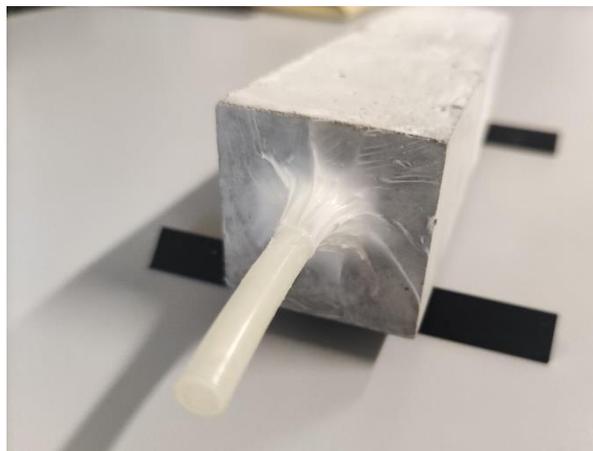


Figura 41 Estremità provino (a sinistra) ed estremità con tubo siliconato(a destra).

Il tubo viene inserito nel foro del provino e fissato utilizzando appunto un silicone bianco che garantisce una tenuta meccanica e, ancora più importante, garantisce l'impermeabilizzazione della giunzione tubo-provino.

L'estremità opposta del foro viene invece completamente sigillata utilizzando lo stesso silicone bianco (Figura 42).



Figura 42 Seconda estremità provino sigillata con silicone.

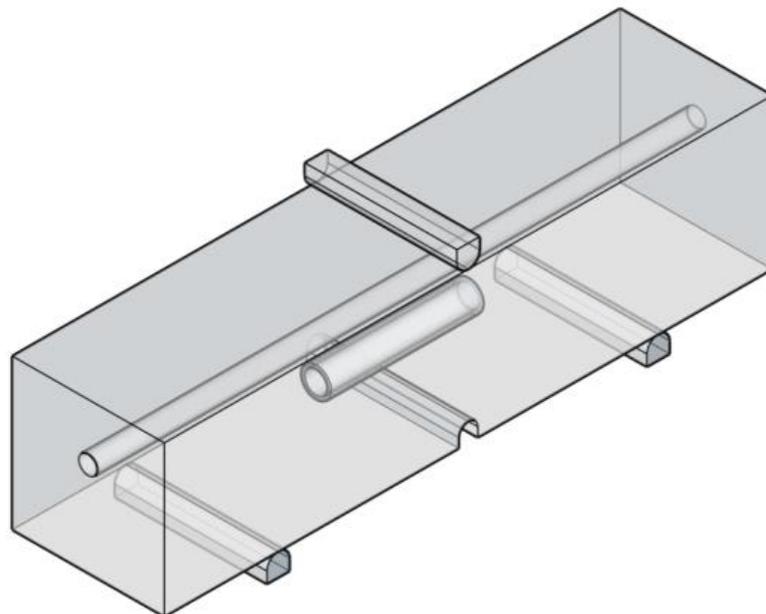


Figura 43 Modello 3D del provino.[8]

4.3 PROVE DI PRE-FESSURAZIONE

4.3.1 Introduzione

La prova di pre-fessurazione è una prova di flessione su tre punti. Questa viene utilizzata per eseguire la fase di triggering del sistema: si causa un danno controllato nel provino, che, partendo dall'apposito intaglio, si propagherà lungo la sezione del provino e, contemporaneamente, si innesca la rottura delle capsule causando così la fuoriuscita del liquido e la conseguente reazione. Come già mostrato, il contatto con l'umidità nell'aria fa sì che la resina liquida poliuretanica si trasformi in una schiuma che ristabilisce la continuità nel materiale, richiudendo parzialmente o totalmente la fessura.

Si impone, durante la prova, un momento flettente M sulla sezione resistente di altezza utile $h = h_{\text{provino}} - h_{\text{intaglio}}$ che porta alla creazione di sforzi di trazione sulle fibre inferiori della sezione [8].

Ad un incremento di carico misurato corrisponde un aumento della sollecitazione imposta in mezzzeria e, una volta superata la resistenza di trazione, il materiale si fessura.

Si è scelto in questo caso di generare una fessura nei provini con un'apertura massima di circa 800 micron, che varia in base al tipo di provino, per attivare il sistema.

Per l'esecuzione del test è necessario eseguire dei passaggi preliminari di preparazione dei provini: vengono infatti fissati dei dadi distanti tra loro 2,5 cm sulle facce inferiori dei provini indispensabili per il fissaggio del trasduttore di spostamento che controllerà l'andamento del test di pre-fessurazione (Figura 44).



Figura 44 Fase di incollaggio dadi sulla faccia inferiore.

Si utilizza una colla acrilica bicomponente denominata X60 per il fissaggio dei dadi che verranno accoppiati a opportune viti e lamelle necessari per assemblare e fissare il sistema di trasduttore di spostamento al provino.

4.3.2 Strumenti

- Pressa servo-idraulica MTS 810 (Figura 45): la componente principale degli strumenti necessari per l'esecuzione del test è la pressa servo-idraulica MTS 810 programmabile tramite apposito software, necessaria per prove di carico e prove di fatica e configurabile per soddisfare le diverse esigenze di test di materiali o componenti.
- Estensometro "DD1, range $\pm 2,5$ mm": viene inoltre utilizzato un estensometro "DD1, range $\pm 2,5$ mm", della HBM, ancorato sulla faccia inferiore del provino.
- PC e software dedicato: il settaggio dei parametri di test e l'andamento della prova avviene tramite l'utilizzo di un PC per l'utilizzo del software dedicato.



Figura 45 Pressa servo-idraulica MTS 810.

4.3.3 Procedura

La pre-fessurazione viene condotta controllando la velocità di fessurazione (Figura 46): l'attuatore della macchina viene azionato in modo da garantire che la velocità con cui si allontanano i lembi opposti della fessura (controllata dall'estensometro) segua una legge prefissata. Nel nostro caso le prove di pre-fessurazione sono state condotte utilizzando una velocità costante di $1,5\mu\text{m/s}$.

Si ancora quindi l'estensometro al provino, tramite l'utilizzo dei dadi fissati alla faccia inferiore del provino come esposto al paragrafo 4.3.1, e lo si collega ad un sistema di condizionamento e acquisizione dati, il quale, a sua volta, trasferisce i dati al computer in modo da poterli visualizzare.

A questo punto, si posiziona il provino sui supporti della macchina di carico.

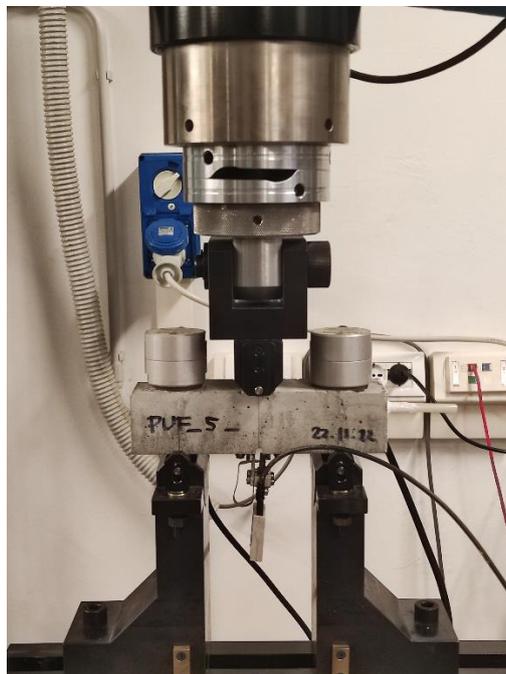


Figura 46 Posizionamento del provino.

Durante la prima fase della prova si effettua un pre-avvicinamento del pistone al provino, in questo caso il controllo è manuale e si evita il contatto immediato e brusco con la superficie del provino.

Una volta portato il pistone a contatto con il provino, si inizia la fase di carico; da questo punto in poi si iniziano a rilevare i dati.

La prova continua con la fase di carico a controllo di velocità costante fino al raggiungimento di circa $800\mu\text{m}$ di spostamento relativo tra le due lamelle ai lati opposti della fessura (apertura di fessura). In questa fase il movimento provocato dall'aumentare dell'apertura viene rilevato dal trasduttore e quantificato in μm .

Una volta raggiunto il limite massimo imposto di apertura della fessura vi è la fase di scarico della forza: viene invertita la direzione del moto del pistone in modo da diminuire progressivamente la

sollecitazione applicata al materiale, e creare contemporaneamente una lieve richiusura della fessura.

Il processo termina con l'azzeramento del carico applicato.

I files contenenti i dati riguardanti tempo di avanzamento della prova, forza, spostamento ed estensometro riferiti a ciascun provino, vengono registrati dalla macchina durante la prova.

Il provino a conclusione della prova viene rimosso dalla macchina e conservato in un ambiente ad umidità controllata, prima dell'esecuzione di altri test: questo passaggio permette la completa fuoriuscita e reazione del poliuretano e realizzando così la chiusura della fessura appena creata.

In generale la produzione della schiuma poliuretanicca è risultato di una combinazione di processi chimici, fisici e reologici e durante la fase di sintesi è possibile aggiungere degli additivi (ad esempio stabilizzanti) e catalizzatori per aumentarne la velocità di reazione.

Le due reazioni principali che hanno luogo, contemporaneamente, durante la creazione della schiuma poliuretanicca sono[9]:

- Reazione di gelificazione (*gelling*)(figura 47) : avviene tra il monomero isocianato e il gruppo ossidrilico del poliolo, con conseguente formazione dei legami uretano responsabili dell'innalzamento del peso molecolare e della viscosità del polimero.

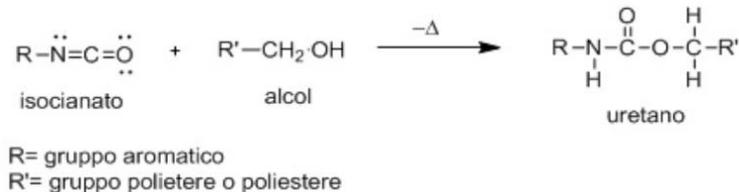


Figura 47 Reazione di gelling.

- Reazione di espansione (*blowing*)(figura 48): avviene tramite l'interazione tra le molecole di acqua presente sotto forma di umidità, (utilizzata spesso per dare luogo alla formazione di gas porogeno durante la sintesi) e i gruppi isocianato in due passaggi successivi che avranno come risultato la creazione di biuretato ed anidride carbonica.

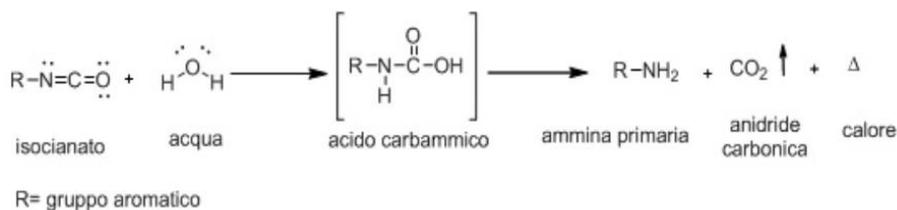


Figura 48 Reazione di blowing.

L'anidride carbonica così generata fungerà da agente porogeno nella fase di polimerizzazione del poliuretano.

In definitiva, grazie alle due reazioni simultanee di *gelling* e *blowing*, la schiuma inizia la propria

espansione finché non si raggiunge il punto di gelificazione, in corrispondenza del quale si registra l'aumento della viscosità del sistema.

Una volta conclusa la fase iniziale di reazione del PU (Figura 49), la fessura autoriparata può essere vista come un sistema aderendo-adesivo-aderendo dove l'adesivo è rappresentato dal PU e gli aderendi sono rappresentati dai due lembi della fessura. In generale, nel momento dell'adesione tra adesivo e aderendo, esistono diversi meccanismi che agiscono in concomitanza e che portano alla realizzazione della tenuta adesiva del sistema. Questi meccanismi possono essere spiegati tramite diverse teorie dell'adesione (teoria meccanica, teoria della bagnabilità, teoria della diffusione, teoria elettrostatica, formazione di legami chimici ecc), e non è facile stimare i singoli contributi.

Possiamo ipotizzare però che, nel caso del sistema studiato, la teoria dell'adesione che può avere un contributo importante è quella dell'adesione meccanica (adesione su superficie rugosa): l'adesivo (il PU) è bloccato sulle asperità della superficie ed esistono infatti molti punti di contatto per il trasferimento dello sforzo meccanico. Non si può nemmeno escludere una reazione chimica tra l'isocianato e le diverse fasi idratate del cemento che danno luogo ad un vero e proprio legame chimico.

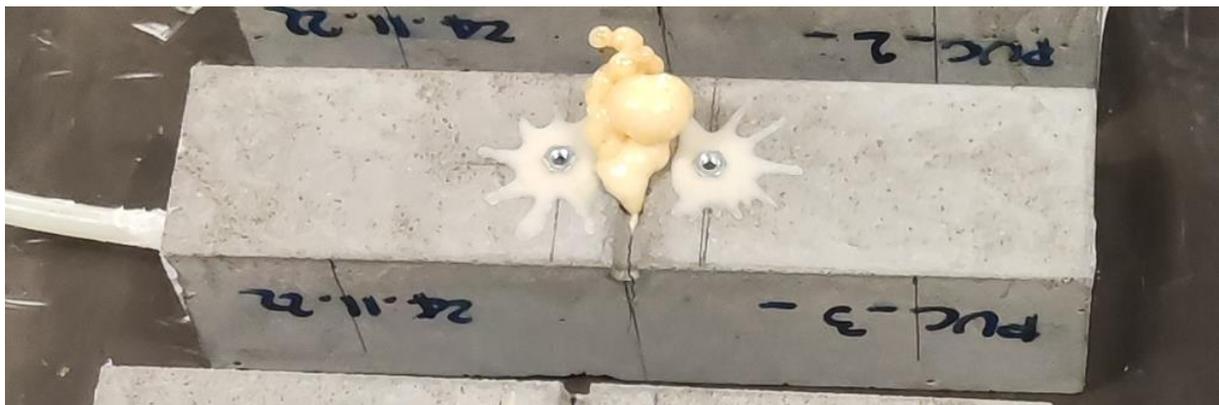


Figura 49 Riparazione della fessura ad opera del poliuretano.

4.4 MISURAZIONE DI APERTURA DI FESSURA

4.4.1 Introduzione

Al termine della prova di pre-fessurazione, è possibile osservare e misurare l'apertura della fessura realizzata su ogni campione (Figura 50). Questo permette di valutare se l'apertura di fessura confrontabile, quindi simile per tutti i campioni, sia per i REF sia per i campioni contenenti capsule.

La procedura per la misurazione dell'apertura della fessura prevede l'acquisizione di una immagine al microscopio ottenuta dall'insieme di immagini in successione lungo l'intero andamento della fessura.

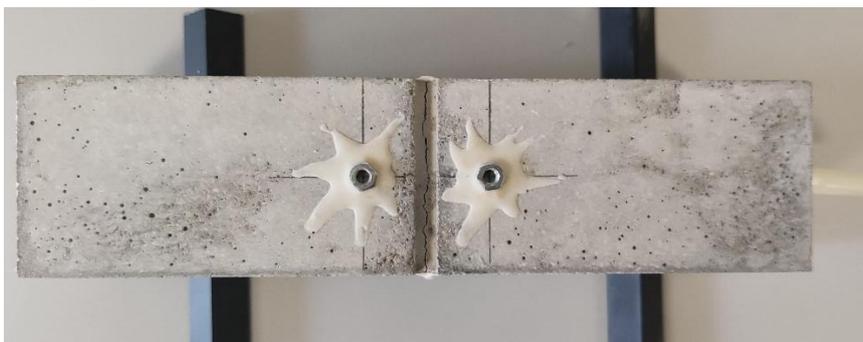


Figura 50 Provino con fessura.

4.4.2 Strumenti

- Stereomicroscopio SMZ18, Nikon Inc. (Figura 51);
- Supporto con rialzo per provini;
- PC per l'uso del software dedicato.



Figura 51 Stereomicroscopio Nikon.

4.4.3 Procedura

I provini vengono posizionati sotto al microscopio su una piattaforma mobile con rialzo regolabile a doppio asse XY che scorre tramite apposita manopola. Viene impostato un livello di zoom di 2X ed eseguita un'acquisizione multipla di immagini in sequenza facendo scorrere il provino sul piano per seguire l'andamento della fessura sulla faccia inferiore.

Il software apposito esegue in automatico la fase di ricostruzione di un'immagine unica (Figura 52).



Figura 52 Immagine di fessure (REF_1 a sinistra e PUC_1 a destra).

Su questa vengono poi eseguite le misurazioni della fessura, tramite l'apposito comando sul software di misurazione: si può misurare la distanza tra due punti dei due lembi della fessura.

Una volta raggiunte circa 5 misurazioni (Figura 53), su punti diversi, per ogni provino, viene calcolato il valore medio.

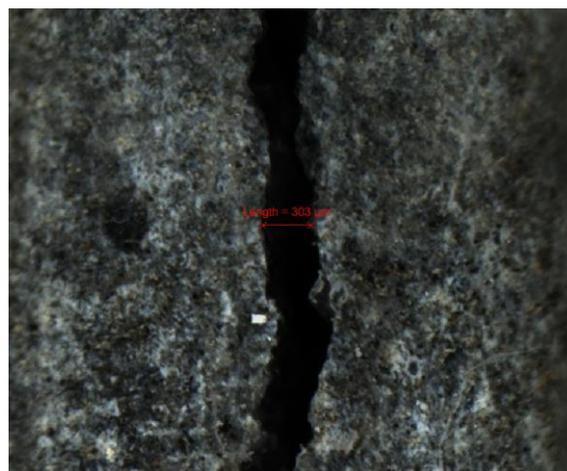


Figura 53 Misura apertura di fessura.

Il valore dell'apertura di fessura può essere particolarmente utile per verificare che effettivamente i provini siano confrontabili tra loro. In alternativa, se il valore di apertura di fessura tra due diversi set di provini o, in generale tra due provini, si può fare riferimento a dei valori normalizzati, cioè il valore che si vuole confrontare diviso per la sua apertura di fessura media.

4.5 PROVA DI PERMEABILITÀ

4.5.1 Introduzione

Il test di permeabilità[11]-[13],[8] , detto anche *Water-Flow* (abbreviato nei paragrafi successivi in WF), è un test utilizzato per valutare, a seguito del *triggering* e della successiva auto-riparazione della fessura ad opera dell'agente riparante, l'effettivo funzionamento del sistema autoriparato e la sua durabilità nel tempo.

Il test di water flow consiste nel far scorrere attraverso il tubo, collegato come già esposto nel paragrafo 4.2.9 all'estremità del provino, un flusso di acqua. L'acqua a questo punto permeando attraverso il provino, scorrerà attraverso la fessura, che sarà a questo punto parzialmente o totalmente riparata. In base alla quantità di acqua fuoriuscita dal provino attraverso la fessura nell'unità di tempo è possibile comprendere il livello di riparazione del sistema.

Per far questo il provino viene posizionato su due supporti, come mostrato in Figura 54.



Figura 54 Posizionamento provino su supporti.

Sotto al provino è disposto un recipiente posto su una bilancia collegata ad un software di acquisizione dati che misura la massa in grammi dell'acqua passante. Il provino durante il test è collegato tramite un tubicino di plastica, con rubinetto, ad un serbatoio di acqua graduato che deve operare ad un livello costante (circa 50 cm), affinché l'esecuzione del test sia standard per tutti i provini ed ottenere così risultati confrontabili a parità di condizioni.

Se l'autoriparazione si è svolta correttamente, il flusso d'acqua dovrebbe essere trascurabile rispetto a quello misurato nei provini fessurati senza capsule, adottati come riferimento.

4.5.2 Strumenti

Gli strumenti utilizzati per l'esecuzione di questo test (Figura 55), come già anticipato sono:

- Serbatoio: il test necessita di un serbatoio cioè un contenitore di plastica graduato in plexiglas trasparente contenente acqua, posto in posizione sopraelevata rispetto al piano di appoggio del provino.
- Sistema di aggancio: il serbatoio viene collegato al tubo del provino tramite un secondo tubo, uscente appunto dal serbatoio, che termina con una valvola di apertura del flusso ed una guarnizione in gomma per garantire una tenuta tra i due tubi.
- supporto per provino: il provino viene poggiato su una piccola struttura intelaiata in acciaio che funge da sostegno per le estremità.
- un recipiente in plastica per la raccolta dell'acqua uscente dalla fessura del provino posto sotto il provino e sopra la bilancia.
- Bilancia P700, Exacta Optech Srl per misurare la quantità di acqua uscita dalla fessura dei provini si utilizza una bilancia con apposito piatto, posta sotto alla base di appoggio del provino in corrispondenza dell'intaglio.
- PC con software dedicato 'Windmill': per l'acquisizione dei dati in termini di grammi di acqua nel tempo.

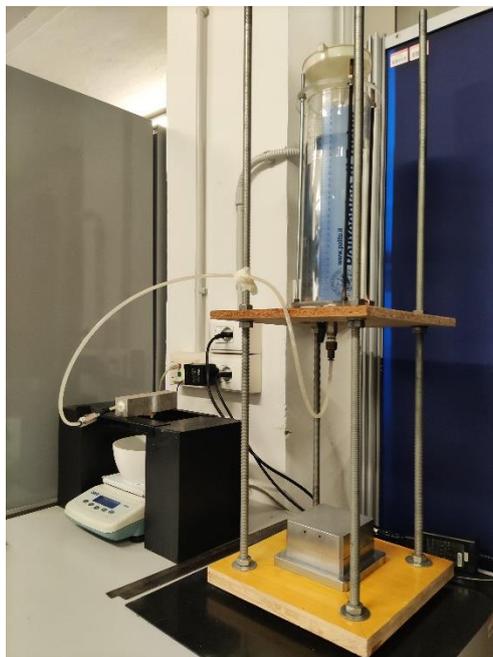


Figura 55 Strumentazione completa per WF.

4.5.3 Procedura

Prima dell'effettiva esecuzione del test, è necessario procedere con alcune operazioni preliminari sui provini.

Come primo passaggio si esegue la sigillatura tramite silicone delle parti laterali della fessura (Figura 56), questo garantirà che la direzione di uscita per l'acqua sia una sola, creando quindi un flusso dinamico unidirezionale dall'alto verso l'unica uscita che sarà appunto l'apertura della fessura in corrispondenza dell'intaglio nel provino.



Figura 56 Fase preparativa provini: siliconatura facce laterali della fessura.

Una volta lasciato asciugare per qualche ora il silicone, può essere eseguito il passaggio di saturazione. Questa consiste nell'immersione del provino in acqua demineralizzata per almeno 24 ore affinché la matrice sia satura di acqua e non si verifichino fenomeni di ritenuta d'acqua all'interno del provino durante il test di WF causati dall'assorbimento della matrice; questo falserebbe i risultati della prova. In effetti, se durante il test una parte di acqua fosse trattenuta dalla matrice, questo farebbe misurare un quantitativo di acqua per unità di tempo inferiore rispetto al valore effettivo.



Figura 57 Fase preparativa dei provini: saturazione in acqua distillata.

Una volta trascorse le 24 ore in saturazione (Figura 57), il provino è pronto per l'inizio del test. Questo viene posizionato sulla struttura di supporto che dà la possibilità all'acqua, che scorre

attraverso la fessura, di gocciolare nel contenitore di raccolta sotto il telaio e poggiato direttamente sulla bilancia collegata al computer.

Completati i preparativi è sufficiente collegare il serbatoio al provino e la bilancia al pc e avviare il flusso d'acqua tramite il controllo del rubinetto.

Inoltre, durante la prova, per evitare che la pressione diminuisca è necessario mantenere il livello del serbatoio costante nel tempo di durata del test; il tempo di prova totale è di 7 minuti per provino: questo comprende una fase iniziale della durata di 1 minuto atta ad eliminare possibili bolle d'aria presenti nella prima sezione del tubo che potrebbero ostacolare il flusso d'acqua e falsare i dati ottenuti.

Una volta raccolti i dati (grammi di acqua/tempo) vengono infatti esclusi i dati relativi al primo minuto della prova che potrebbe quindi contenere informazioni relative ad un flusso non costante.

In definitiva:

$$WF = \frac{\Delta m}{\Delta t} \left[\frac{g}{min} \right]$$

dove Δm è la massa d'acqua pesata alla fine del settimo minuto meno la massa d'acqua registrata alla fine del primo minuto della prova mentre Δt rappresenta la durata effettiva della prova, cioè 6 minuti.

4.6 PROVE MECCANICHE STATICHE

4.6.1 Introduzione

Questa prova consiste nel sottoporre nuovamente il provino ad una prova di flessione (Figura 58), cioè ad una ulteriore fase di carico meccanico tale da sollecitare nuovamente la fessura precedentemente creata, e adesso riparata, e valutare la nuova capacità portante del sistema riparato, portandolo alla rottura.

Tramite l'applicazione di una sollecitazione di flessione su tre punti, si creano degli sforzi di trazione indiretta, e, tramite l'adesione PU-matrice, questi sforzi vengono trasferiti internamente al sistema.

Durante la prova, dunque, l'interfaccia sarà sollecitata da tali sforzi di trazione.

Il collasso del sistema, durante la prova, può avvenire secondo due meccanismi: rottura di tipo adesivo, in cui l'adesivo a conclusione della prova sarà visibile solo su una delle due superfici di frattura, oppure una rottura di tipo coesivo, in cui la linea di frattura attraversa internamente l'adesivo.

Una volta conclusa la prova è possibile valutare, tramite osservazioni visive dirette delle due superfici di frattura, quale dei due meccanismi sia effettivamente avvenuto.

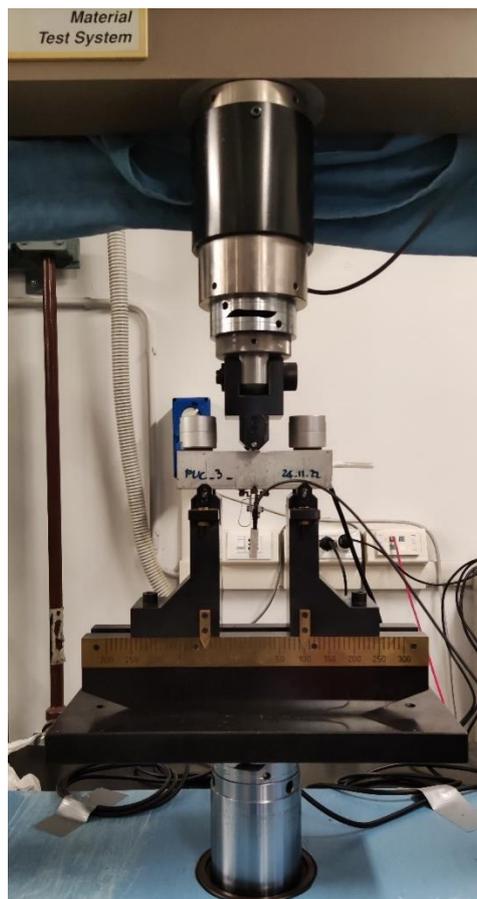


Figura 58 Posizionamento provino in macchina.

4.6.2 Strumenti

Gli strumenti utilizzati per l'esecuzione di questa prova sono i seguenti:

- Pressa servo-idraulica MTS 810: la pressa permette, come già mostrato nei capitoli precedenti, di imporre una sollecitazione al provino;
- Estensometro DD1 HBM GmbH con range $\pm 2,5$ mm: permette anche in questo caso di valutare l'apertura della bocca della fessura
- PC con software appositi.

4.6.3 Procedura

La prova viene condotta con le stesse procedure descritte per la prova di flessione a tre punti impiegata per la fase di pre-fessurazione.

Lo scopo della prova di flessione su tre punti in controllo di apertura di fessura è di verificare il recupero meccanico dei provini in malta cementizia auto-riparati. L'effetto dell'agente riparante in termini meccanici si può, infatti, osservare solamente in fase di ricarica valutando il valore di picco della curva di carico: se la curva di ricarica ha un valore di picco uguale a quello precedente, significa che l'agente riparante è riuscito a conferire le stesse caratteristiche meccaniche iniziali.

4.7 PROVE MECCANICHE DINAMICHE

4.7.1 Introduzione

Tra le principali fonti di stress agenti sulle infrastrutture troviamo sicuramente l'azione di sollecitazioni dinamiche che si ripetono nel tempo quasi ciclicamente.

Questi carichi ciclici possono causare effetti dannosi sui materiali cementizi: le azioni cicliche portano infatti alla continua apertura e chiusura di fessure. Questo ovviamente, nel caso di fessure autoriparate, indurrà una deteriorazione dell'interfaccia poliuretano-matrice cementizia, e, di conseguenza, un indebolimento delle proprietà meccaniche e di permeabilità del sistema autoriparato.

Per questo motivo, in questo lavoro di tesi, le prove meccaniche cicliche (Figura 59) assumono un ruolo molto importante: queste permettono appunto di simulare l'azione di carichi ciclici sui provini autoriparati applicando un carico sinusoidale nel tempo. Viene dunque valutata la risposta meccanica del sistema e l'evoluzione della riparazione ad opera del poliuretano al progredire del numero di cicli.

Questo permette di ottenere informazioni utili sul comportamento a fatica dei sistemi cementizi auto-riparanti, aspetto di fondamentale importanza per sviluppare un sistema di riparazione preventiva affidabile che possa essere utilizzato in condizioni reali.

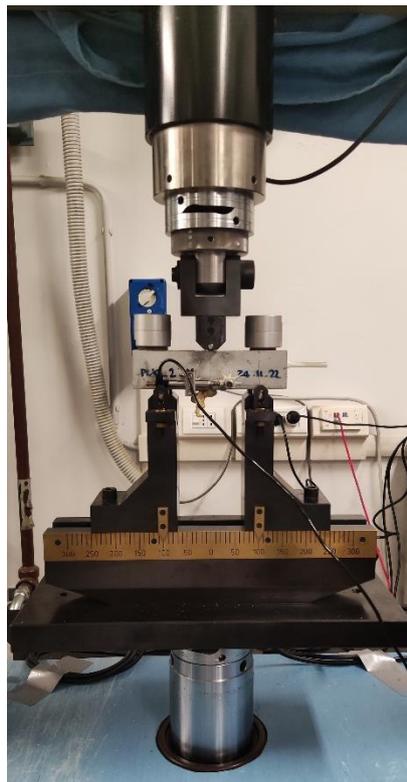


Figura 59 Posizionamento provino in macchina per prove meccaniche dinamiche.

4.7.2 Strumenti

- Pressa servo-idraulica MTS 810: programmabile via software, necessaria per prove di carico (come già esposto nei paragrafi precedenti) e prove di fatica, configurabile per soddisfare le diverse esigenze di collaudo di materiali o componenti;
- Trasduttore di spostamento induttivo “WI, range 0–5 mm”, della HBM;
- PC con software appositi.

4.7.3 Procedura

Anche per questa prova sono necessarie delle operazioni preliminari. Vengono infatti fissati su una faccia laterale del provino dei dadi, distanziati tra loro di 4 cm, tramite l'utilizzo di una colla acrilica bicomponente (Figura 60). Questi permetteranno l'ancoraggio del trasduttore di spostamento necessario per controllare l'andamento della prova.



Figura 60 Fissaggio dadi sulla faccia laterale del provino.

Su questi dadi verranno accoppiate delle apposite viti che permetteranno il fissaggio del sistema di ancoraggio del trasduttore di spostamento.

Una volta fissato il trasduttore al provino, questo è pronto per essere posizionato sulla macchina; il provino viene dunque poggiato sui due supporti inferiori della macchina di carico e, a questo punto, la prova può avere inizio

Questa viene controllata misurando l'incremento di apertura della fessura, tramite un trasduttore di spostamento, che è a sua volta collegato al PC tramite un amplificatore di misura e permette di monitorarne il comportamento.

Vengono impostati dunque all'interno del software i parametri della prova: numero di cicli, L_{max} , L_{min} e frequenza espressa in Hz.

Anche in questo caso, come fatto nelle precedenti prove, la prima fase consiste in un pre-avvicinamento del pistone al provino controllandolo manualmente, senza portarlo a contatto diretto con la superficie superiore del provino.

La fase successiva è la fase di carico: portando il pistone a contatto con la superficie del provino, si inizieranno a rilevare gli spostamenti.

Il carico registrato cresce con una velocità di 10 N/s durante questa fase della prova fino al raggiungimento di un valore di carico massimo definito L_{max} .

Una volta raggiunto il valore di carico L_{max} , inizia l'applicazione del carico sinusoidale (ciclico): questo ha una frequenza di 3 Hz, e i picchi sono stati impostati a L_{max} e le valli a un valore di carico inferiore L_{min} .

Un determinato provino sottoposto al test sotto le condizioni di carico imposte, può sopravvivere e portare a compimento la prova, oppure andare incontro a frattura, dividendosi in due tronconi separati.

Se il provino porta a conclusione la prova, completando il numero di cicli di applicazione dello sforzo, si può procedere alla fase di scarico: il pistone interrompe la prova spostandosi verso l'alto ed allontanandosi dalla faccia superiore del provino.

Il file relativo all'acquisizione dati della prova registra forza, spostamento ed apertura della fessura riferiti a ciascun provino.

4.8 PROVE TERMICHE CICLICHE

4.8.1 Introduzione

Come già introdotto, i materiali da costruzione, i componenti edilizi e le strutture edilizie devono soddisfare molte esigenze funzionali durante l'intero ciclo di vita di un edificio. Pertanto, questi prodotti da costruzione devono possedere una durabilità soddisfacente e mantenere costanti nel tempo diverse proprietà. Tuttavia, l'esperienza insegna che molti prodotti per l'edilizia troppo spesso non soddisfano i vari requisiti dopo un tempo di utilizzo relativamente breve. La mancanza di durabilità si traduce in costi elevati e maggiori causati da una maggiore necessità di manutenzione, sostituzioni estese dei prodotti da costruzione specifici e eventuali danni conseguenti all'edificio.

Il cedimento dei materiali da costruzione può anche comportare un aumento dei rischi per la salute, ovvero la possibilità che si verifichi un pericolo reale di cedimento della struttura.

Il congelamento e lo scongelamento ripetuti di materiali da costruzione e componenti contenenti acqua possono causare grandi degradazioni che portano alla formazione di fessure durante l'espansione del volume da acqua a ghiaccio, sia alla macro che alla microscala. Specialmente in climi come ad esempio il clima nordico, in cui i materiali sperimentano moltissimi cicli di gelo/disgelo, è della massima importanza testare la resistenza a questi cicli termici. L'acqua nei suoi vari stati, ad es. acqua libera, umidità relativa dell'aria, condensa dell'acqua, precipitazioni e pioggia portata dal vento, spesso prendono parte al degrado dei materiali e dei componenti dell'edificio.

Pertanto, è importante selezionare materiali da costruzione di cui sia stata dimostrata e adeguatamente documentata la durabilità a lungo termine. La sperimentazione può essere effettuata sia con esposizione naturale a lungo termine all'aperto sia con l'esecuzione di un'appropriata prova di invecchiamento termico accelerato realizzata in laboratorio. Dunque, tramite prove di invecchiamento accelerato, le proprietà dei prodotti da costruzione e la loro resistenza e durabilità nei confronti delle sollecitazioni termiche possono essere studiate in un arco di tempo relativamente breve rispetto all'invecchiamento climatico e termico naturale all'aperto a lungo termine.

Per l'effettiva esecuzione delle prove di invecchiamento termico accelerato è necessario scegliere con accuratezza i parametri di prova in termini di intervallo di temperatura e durata della prova; per questo, sono stati valutati nel tempo dei modelli matematici che permettono di mettere in relazione questi parametri.

Per l'esecuzione dei test in questo lavoro di tesi, è stato valutato un fattore di accelerazione; l'AF può essere calcolato seguendo il modello di Coffin-Manson [25], come:

$$AF = \left(\frac{\Delta T_{test}}{\Delta T_{use}} \right)^\beta$$

dove ΔT_{test} è la differenza ciclica di temperatura in condizioni di laboratorio accelerate, ΔT_{use} è l'usuale intervallo di temperatura giornaliero in condizioni di servizio reali ed β è l'esponente di Coffin-Manson, qui assunto con un valore tipico di 3 [26].

4.8.2 Strumenti

Per l'esecuzione della prova è necessario un armadio per test termici, in cui sia possibile impostare il ciclo termico in termini di variazione della temperatura nel tempo.

Nel nostro caso è stato utilizzato un armadio termico avanzato di tipo 10-D1429/AT, Controls SpA (Figura 61). L'armadio è dotato di un termoregolatore e di un display touchscreen che facilita la programmazione dei cicli di congelamento e scongelamento, capace di registrare misure di temperatura, umidità e tempo.

L'armadio ha quattro ripiani supportati da guide in acciaio inossidabile in grado di contenere campioni ed è dotato di termometro interno e sensore di umidità.



Figura 61 Armadio termico.

4.8.3 Procedura

I provini selezionati sono stati introdotti all'interno di un armadio termico (Figura 62) e sottoposti a sequenze di cicli termici. Ogni ciclo termico ha avuto una durata complessiva di 24 ore e consisteva in un'isoterma di 8 ore a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, una rampa di riscaldamento di ca. $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, un'altra isoterma di 8 ore e una rampa di raffreddamento di ca. $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 63). Questo intervallo di temperature min/max è stato selezionato in modo tale da: a) essere rappresentativo di condizioni (estreme) reali, e b) evitare di pregiudicare la stabilità della schiuma poliuretanic di per sé, poiché è noto che la decomposizione del polimero, comportando la rottura della catena e una diminuzione del peso molecolare medio nonché della resistenza alla trazione, di solito si verificano a temperature molto più elevate, da $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [24], che non sono realistiche per la maggior parte delle applicazioni di ingegneria civile. Allo stesso tempo, l'intervallo di temperature min/max prescelto dà luogo ad un gradiente termico relativamente elevato, che può accelerare il degrado del legame di interfaccia tra il prodotto polimerico e la malta cementizia rispetto alle condizioni ambientali ordinarie, a causa dei diversi coefficienti di dilatazione dei due materiali.



Figura 62 Posizionamento provini nell'armadio termico.

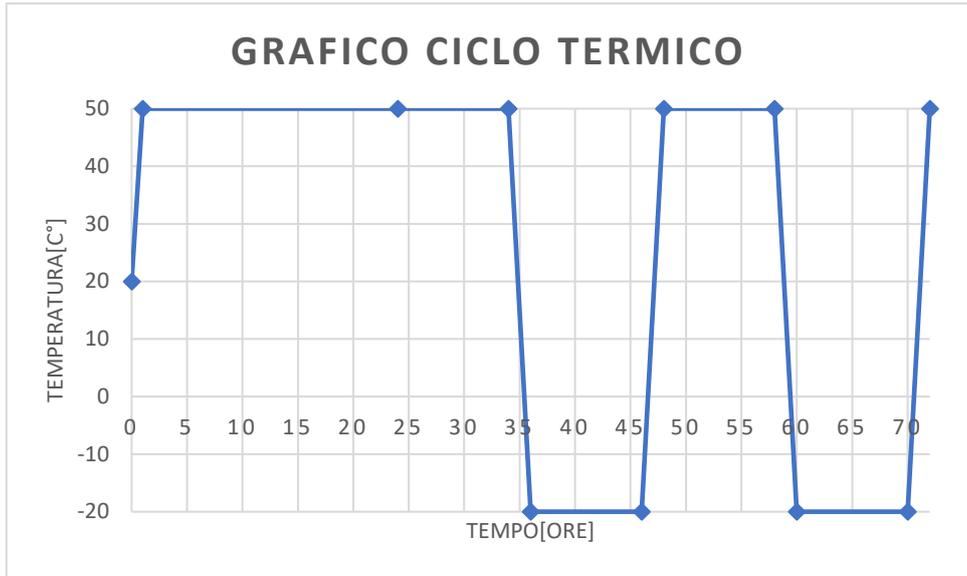


Figura 63 Grafico ciclo termico.

5 RISULTATI E DISCUSSIONE TEST

5.1 PROVE DI PREFESSURAZIONE

Dopo la fase di stagionatura di 7 giorni, i provini sono stati sottoposti alla prova di pre-fessurazione, cioè la fase di *triggering* del sistema di *self-healing*, secondo le modalità descritte al paragrafo 4.3.

In generale, per descrivere l'andamento caratteristico della prova, è necessario riportare in un grafico i dati registrati in termini di forze e valore di spostamento dell'estensimetro; viene dunque riportato il carico in N e lo spostamento rilevato [mm] al fine di evidenziare graficamente il comportamento.

Inizialmente l'andamento della curva è lineare e descrive un comportamento elastico del materiale, in seguito, a causa della formazione di microfessure, la curva tende a decrescere leggermente fino al raggiungimento di un valore di massimo (picco) che è direttamente correlato alla resistenza meccanica a flessione del provino.

Si arriva dunque alla fase di softening in cui grazie al controllo costante dell'apertura di fessura è possibile osservare la decrescita graduale della resistenza del provino. L'aumento dell'apertura della fessura porta a una diminuzione della sezione resistente, e dunque un valore di forza riscontrato man mano inferiore.

Nel tratto finale della curva si ha un'inversione dell'andamento, che avviene in seguito al raggiungimento dell'apertura target di 800 μm e al successivo scarico della forza applicata dal pistone, per questo motivo i lembi tendono in minima parte a riavvicinarsi.

Un'ulteriore ed importante informazione che si può ricavare dalla prova è quella riguardante l'effettiva rottura della capsula all'interno del provino, che rappresenta il primo indicatore dell'attivazione del sistema autoriparante.

Il primo segno della rottura della capsula è rappresentato dall'emissione acustica: si avverte il classico rumore di una rottura istantanea.

Un'altra indicazione è quella data dall'andamento della curva durante la fase di softening: si assiste ad una caduta del carico, cioè una diminuzione istantanea del valore di forza riscontrato.

L'ultimo indicatore della rottura della capsula è rappresentato dal fatto che, ad un certo punto della prova, si assiste ad una difficoltà di controllo della macchina.

Dal momento che le varie curve relative ai campioni della serie sono tutte molto simili tra loro, si riportano di seguito alcune curve rappresentanti l'andamento caratteristico della relativa serie.

5.1.1 SERIE PUF

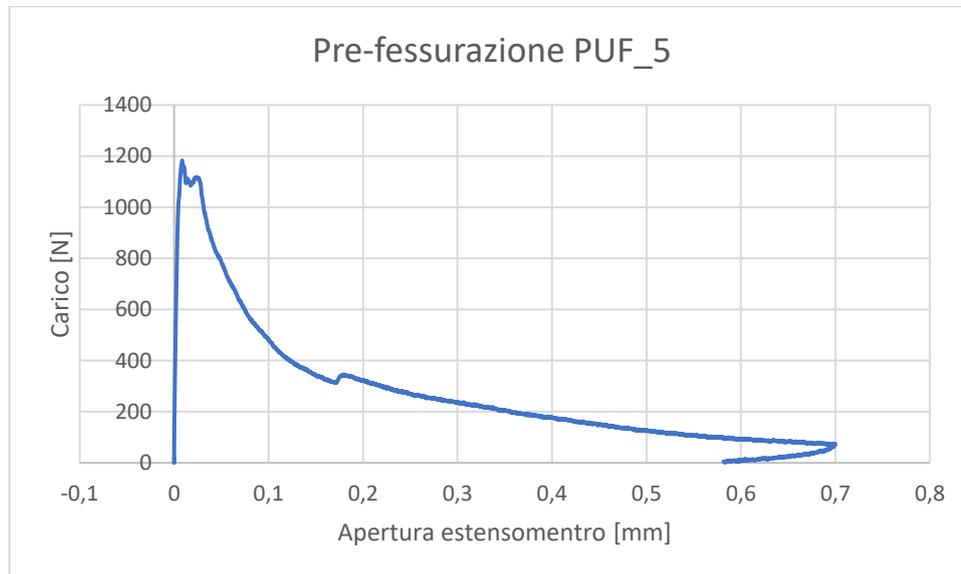


Figura 64 Grafico pre-fessurazione PUF_5.

Tattamento di stagionatura serie PUF post pre-fessurazione

Una volta completata la fase di pre-fessurazione dei PUF (Figura 64), è stato eseguito un trattamento di stagionatura sul provino (Figura 65).

È opportuno ricordare che la resina poliuretanicca di tipo F è stata introdotta, come già detto, per valutare il comportamento di una resina con reattività inferiore e che quindi può spandersi per richiudere la fessura durante la fase immediatamente successiva alla pre-fessurazione prima del suo effettivo indurimento.

Quindi per ridurre i tempi di sperimentazione, e poter valutare le proprietà del sistema PU tipo F-malta cementizia a seguito della completa maturazione iniziale del PU, è stato eseguito in questo caso un breve trattamento termico di stagionatura del poliuretano ponendo i provini dopo la fase di precarico e pre-fessurazione, in armadio termico alla temperatura di 40°C per 24 ore.



Figura 65 Trattamento stagionatura PUF in armadio termico.

5.1.2 SERIE PET

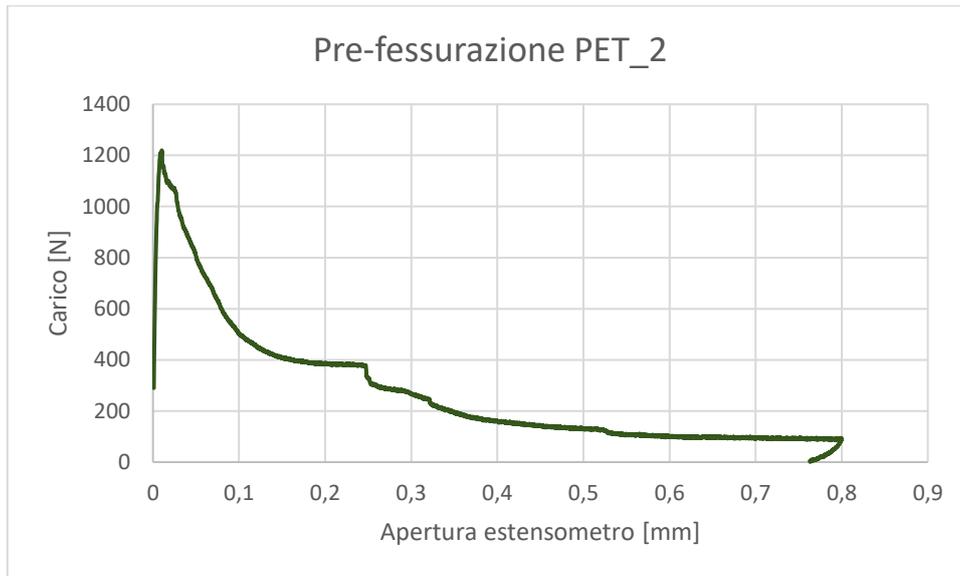


Figura 66 Grafico pre-fessurazione PET_2.

5.1.3 SERIE CEM (CEM e CEM_E)

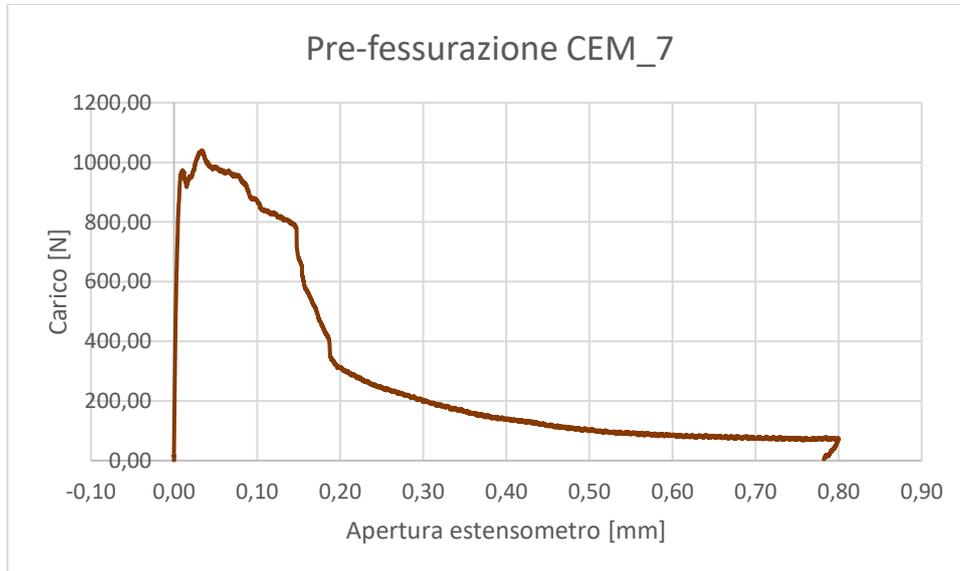


Figura 67 Pre-fessurazione CEM_7.

5.1.4 SERIE PUC

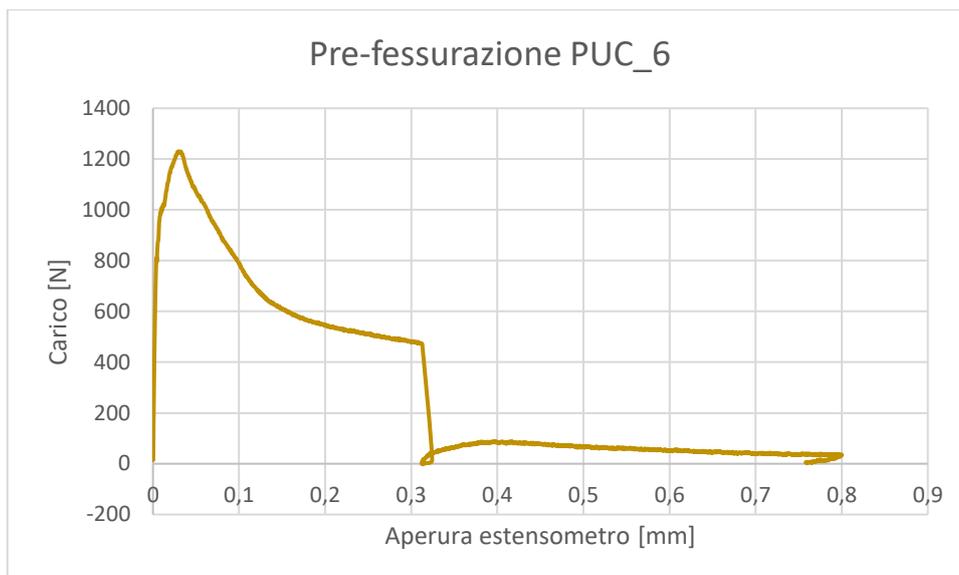


Figura 68 Grafico pre-fessurazione PUC_6.

Trattamento di stagionatura serie PUC post pre-fessurazione

A differenza di quanto visto nel caso della serie PUF, in questo caso la resina poliuretanicica di tipo C, contenente additivi acceleranti di reazione, presenta un' reattività particolarmente elevata in presenza di umidità, soprattutto nella fase immediatamente successiva alla pre-fessurazione; per questo motivo, in questa nuova tipologia di provini, non risulta necessario eseguire alcun tipo di trattamento termico per favorire l' indurimento del poliuretano.

Osservazioni importanti a seguito della pre-fessurazione

- PUC_1 è stato rotto e riassemblato manualmente durante la fuoriuscita del poliuretano (Figura 69). Questo processo è stato eseguito per verificare l' eventuale differenza tra questa procedura, e l' attuale procedura di test: infatti all' inizio degli studi dei sistemi autoriparanti con sistemi incapsulati, la procedura prevedeva appunto la separazione in due estremità del provino per poi riassemblarlo durante la fase di fuoriuscita del poliuretano.



Figura 69 PUC_1 riassemblato dopo pre-fessurazione.

- PUC_5 (Figura 70) e PUC_9 sono andati incontro a rottura durante la fase di pre-fessurazione: si notava infatti un comportamento anomalo ed indesiderato. Non appena eseguita la rottura ed ispezionate le due estremità, è stato osservato che la resina poliuretanica era indurita prematuramente all'interno della capsula e molto prima della pre-fessurazione. Questo può essere dovuto ad un errore nella procedura di impermeabilizzazione della capsula, dunque una reazione con umidità, probabilmente proveniente dalla malta cementizia durante il getto. Un'ulteriore ipotesi che spiegherebbe l'accaduto è che durante la fase di riempimento della capsula, sia stata inglobata all'interno della resina una bolla d'aria che ha portato all'indurimento del PU.



Figura 70 PUC_5 dopo rottura.

- PUC_7: nel PUC_7 (Figura 71-74) è stato osservato un comportamento anomalo del PU: nella fase successiva al pre-cracking, il poliuretano, soggetto all'effetto della risalita capillare, ha avuto una prevalente espansione nella parte superiore del provino, andando dunque ad ostruire completamente il tubo del test di WF sovrastante la capsula. Questo porterà ovviamente ad avere un WFO ma anche ad un basso valore di ricarico meccanico.



Figura 71 Dettaglio PUC_7.



Figura 72 Dettaglio foro per WF PUC_7.

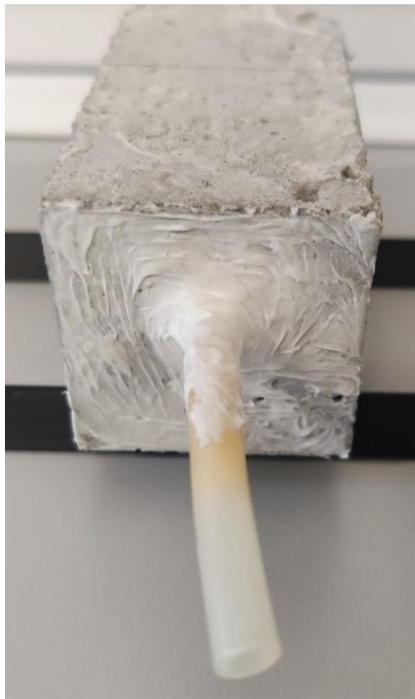


Figura 73 Dettaglio tubo WF PUC_7.

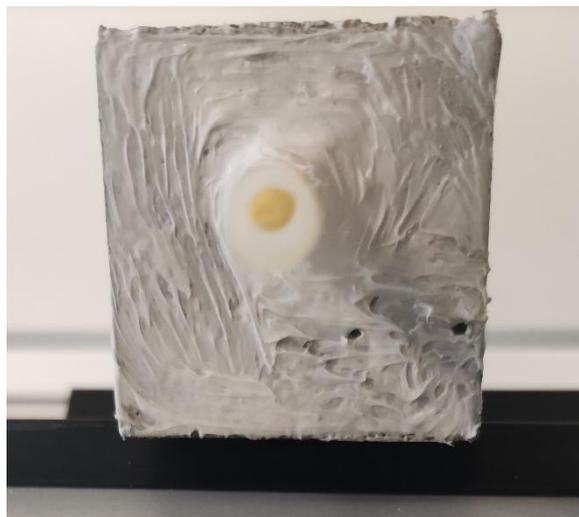


Figura 74 Dettaglio tubo WF PUF_7.

5.1.5 SERIE REF_Y

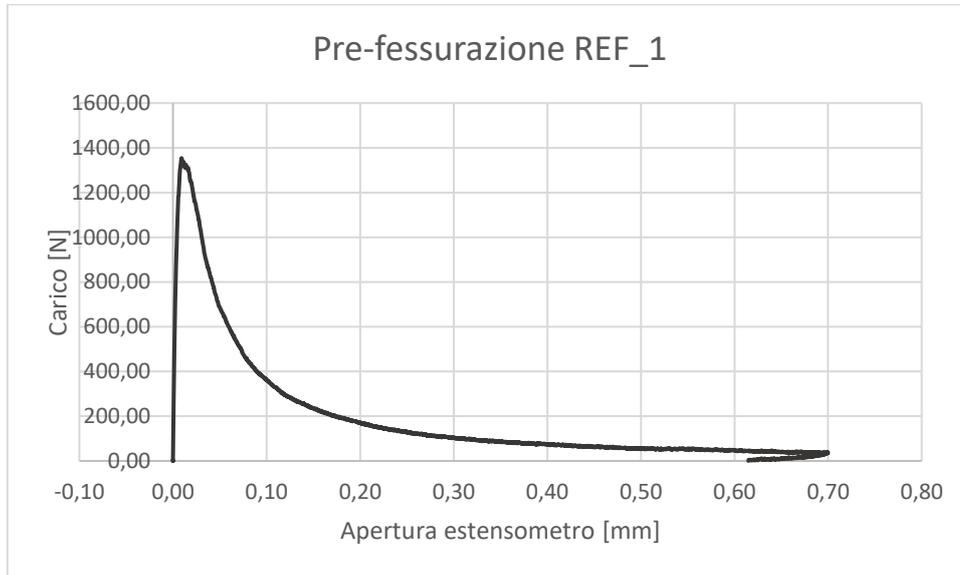


Figura 75 Grafico pre-fessurazione REF_1.

6.1.6 SERIE REF1

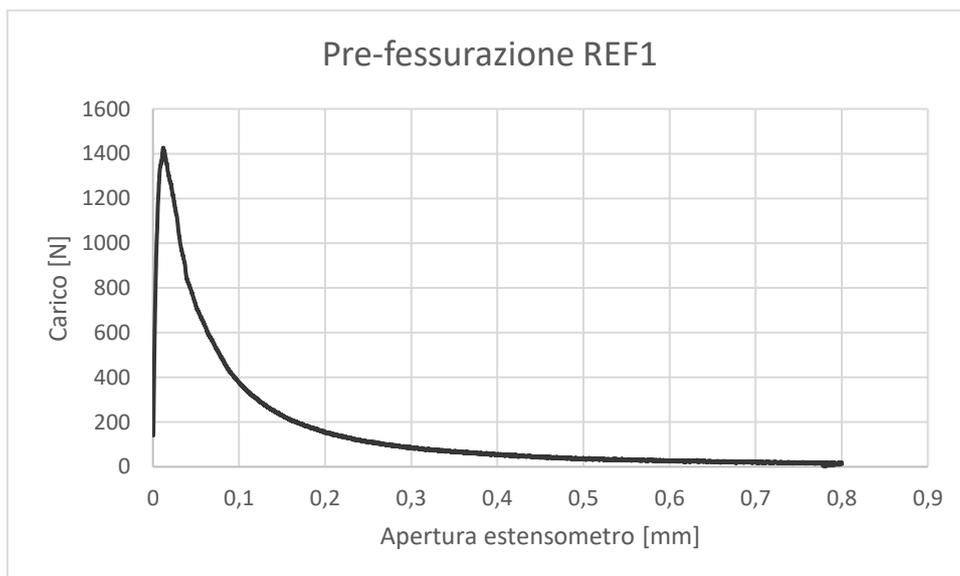


Figura 76 Grafico pre-fessurazione REF1.

5.2 MISURAZIONE DI APERTURA DELLA FESSURA

Una volta realizzata la fase di pre-fessurazione, i provini vengono posizionati su di un piano, per permettere la completa reazione di polimerizzazione del PU che ripara così la fessura appena realizzata.

Dopo questa fase di attesa, si è proseguito con la misurazione dei valori di apertura di fessura residua relativi ad ogni provino (Tabelle 5-11).

L'ampiezza della fessura realizzata su ogni campione dipende da diversi fattori: gli step del processo di pre-fessurazione ed in secondo luogo, un aspetto non particolarmente evidente, il comportamento del provino durante la fase di scarico e parziale richiusura della fessura durante il test di pre-fessurazione.

Per quanto riguarda il primo aspetto, gli step della prova di pre-fessurazione dipendono essenzialmente dalla risposta del provino. In generale, comunque, si vuole ottenere per ogni campione un'apertura di fessura confrontabile, quindi simile per tutti i campioni, sia per i REF sia per i campioni contenuti capsule. La difficoltà di questa operazione è dovuta al fatto che non tutti i provini rispondono allo stesso modo alla prova di pre-fessurazione: infatti in ogni provino, come già mostrato nel paragrafo precedente, si raggiunge la rottura della capsula in momenti e step diversi della prova.

Sul secondo aspetto invece si può ipotizzare che durante la pre-fessurazione, la linea di frattura della capsula può non essere perfettamente allineata alla fessura nel provino. Di conseguenza, durante la fase di scarico e parziale richiusura della fessura, quindi durante la fase conclusiva del test di pre-fessurazione, è possibile che la capsula tenda ad ostacolare la richiusura stessa della fessura, 'incastrandosi' su un lembo della fessura (Figura 77-78).



Figura 77 Dettaglio provino PUC_5 post rottura.



Figura 78 Dettaglio PUC_5 post rottura.

Questo effetto potrebbe essere stato causato dall'assenza di un coating esterno sulla capsula utilizzato solitamente per migliorare l'adesione capsula-matrice e che potrebbe fare in modo di avere un perfetto allineamento tra fessura del provino e fessura della capsula.

Per la realizzazione del coating esterno in altri studi era infatti stato utilizzato uno strato di sabbatura esterna: è stata utilizzata ricoperta la superficie della capsula con una resina acrilica bicomponente, successivamente si cosparge la resina con una sabbia con diametro di circa 0,08-2 mm.

In media, i provini delle serie CEM e PUC hanno presentato una fessura residua più ampia rispetto al PUF e serie REF. Ciò potrebbe essere attribuito al maggior fattore schiumogeno del loro riparante, che ha generato una maggiore azione espansiva sulle facce della fessura e ha parzialmente impedito la richiusura elastica della fessura allo scarico.

Il valore di apertura di fessura è utile, inoltre, per ottenere delle misure confrontabili tra due serie caratterizzate da aperture di fessure differenti: ad esempio nel caso del WF, può essere calcolato un valore di WF normalizzato, dividendo il valore (in g/min) per l'ampiezza dell'apertura di fessura del provino.

Durante l'analisi dei risultati relativi a questo lavoro di tesi, comunque, si è osservato in generale che i valori di WF normalizzato seguono lo stesso andamento dei semplici valori di WF, dunque si è scelto di eseguire le valutazioni sui semplici valori di WF.

5.2.1 Apertura di fessura SERIE PUF

Tabella 5 Apertura di fessura serie PUF.

Nome provino	Apertura residua di fessura [μm]	Valore medio caratteristico della serie PUF [μm]
PUF_1	407	309
PUF_2	389	
PUF_3	401	
PUF_4	184	
PUF_5	326	
PUF_6	345	
PUF_7	332	
PUF_8	275	
PUF_9	203	
/	/	
PUF_11	405	
PUF_12	306	
PUF_13	287	
PUF_14	211	
PUF_15	291	
PUF_16	275	

5.2.2 Apertura di fessura SERIE PET

Tabella 6 Apertura di fessura serie PET.

Nome provino	Apertura residua di fessura [μm]	Valore medio caratteristico della serie PET [μm]
PET_1	555	540
PET_2	536	
PET_3	578	
PET_4	515	
PET_5	518	
PET_6	532	
PET_7	549	
PET_8	548	
PET_9	534	

5.2.3 Apertura di fessura SERIE CEM

Tabella 7 Apertura di fessura serie CEM.

Nome provino	Apertura residua di fessura [μm]	Valore medio caratteristico della serie CEM [μm]
CEM_1	544	535
CEM_2	527	
CEM_3	536	
CEM_4	536	
CEM_5	533	
CEM_6	535	
CEM_7	535	
CEM_8	534	
CEM_9	535	
CEM_10	534	
CEM_11	534	
CEM_12	534	
CEM_13	534	
CEM_14	534	

5.2.4 Apertura di fessura SERIE PUC

Tabella 8 Apertura di fessura serie PUC.

Nome provino	Apertura residua di fessura [μm]	Valore medio caratteristico della serie PUC [μm]
PUC_1	609	534
PUC_2	495	
PUC_3	418	
PUC_4	818	
PUC_5	/	
PUC_6	593	
PUC_7	1427	
PUC_8	471	
PUC_9	/	
PUC_10	364	
PUC_11	408	
PUC_12	299	
PUC_13	553	
PUC_14	296	
PUC_15	349	
PUC_16	376	

5.2.5 Apertura di fessura SERIE REF_Y

Tabella 9 Apertura di fessura serie REF_Y

Nome provino	Apertura residua di fessura [μm]	Valore medio caratteristico della serie REF_Y [μm]
REF_1	326	392
REF_2	347	
REF_3	369	
REF_4	370	
REF_5	508	
REF_6	435	

5.2.6 Apertura di fessura SERIE REFX

Tabella 10 Apertura di fessura serie REFX.

Nome provino	Apertura residua di fessura [μm]	Valore medio caratteristico della serie REFX [μm]
REF1	369	370
REF2	395	
REF3	423	
REF4	319	
REF5	375	
REF6	362	
REF7	357	
REF8	363	

Tabella 11 Apertura di fessura SERIE REFX.

5.2.7 Apertura di fessura SERIE CEM_E

Tabella 12 Apertura di fessura serie CEM_E.

Nome provino	Apertura residua di fessura [μm]	Valore medio caratteristico della serie CEM_E [μm]
CEM_E1	532	517
CEM_E2	496	
CEM_E3	508	
CEM_E4	498	
CEM_E5	553	

5.3 WFO POST PRE-FESSURAZIONE

Il test di WFO, cioè il primo valore di water flow registrato dopo la chiusura della fessura ad opera del PU è già un buon indicatore del processo di riparazione: un valore di WFO inferiore rispetto al WF relativo al REF (reference) indicherà una buona chiusura della fessura avvenuta ad opera del PU. Questo andrà ad 'ostacolare' e ritardare la fuoriuscita dell'acqua che scorre attraverso, il tubo nel provino, lungo la fessura durante il test.

Inoltre, in alcuni casi può essere utile far riferimento ad un valore di WFO normalizzato, ottenuto dividendo il valore di WFO (in g/min) per il valore dell'ampiezza dell'apertura di fessura del provino, così da ottenere delle misure confrontabili tra due serie caratterizzate da aperture di fessure differenti.

Vengono riportati di seguito i valori di WFO dei provini seguiti, per completezza, dai valori di WFO normalizzato (Tabelle 13-17) (Grafici 79-88).

5.3.1 WFO SERIE PUF

Tabella 13 WFO e WFO normalizzato serie PUF.

Nome provino	WFO [g/min]	WFO_NORMALIZZATO [g/min*μm]
PUF_1	0,00	0,000
PUF_2	18,27	0,047
PUF_3	37,18	0,093
PUF_4	0,10	0,001
PUF_5	13,12	0,040
PUF_6	7,52	0,022
PUF_7	7,88	0,024
PUF_8	13,35	0,049
PUF_9	1,40	0,007
/	/	/
PUF_11	66,05	0,163
PUF_12	13,95	0,046
PUF_13	15,25	0,053
PUF_14	2,21	0,010
PUF_15	7,60	0,026
PUF_16	5,10	0,019

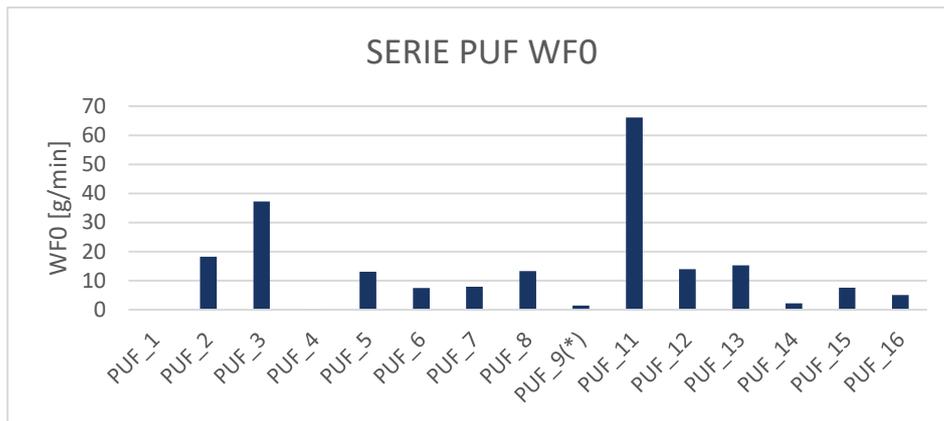


Figura 79 Grafico WFO serie PUF.

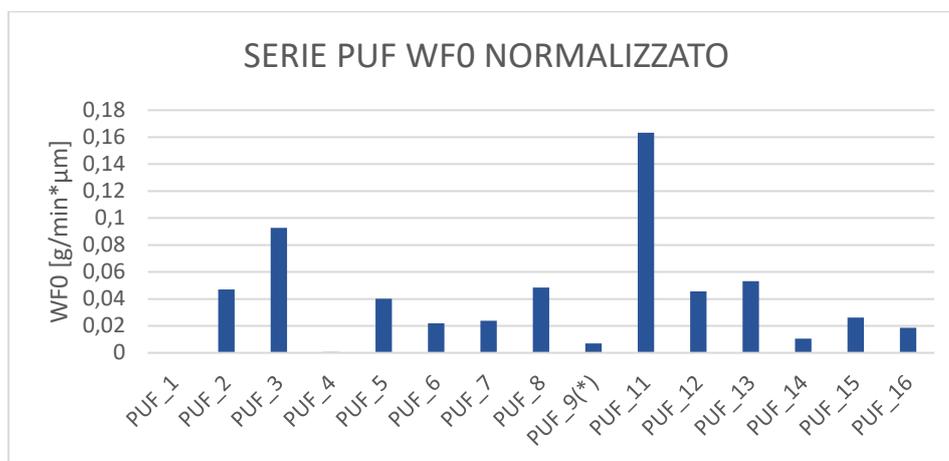


Figura 80 Grafico WFO normalizzato serie PUF.

Analisi critica dei risultati WFO SERIE PUF

Dai risultati ottenuti dai primi test di water flow, si osserva comunque un miglior comportamento dei provini contenenti l'agente riparante rispetto al comportamento dei semplici provini di riferimento (che non contengono una capsula) dimostrato da un valore di WF inferiore. Questo valore dimostra come sia presente una buona tenuta all'interfaccia poliuretano-malta cementizia.

Il risultato del WFO, cioè il primo valore di water flow registrato dopo la chiusura della fessura ad opera del PU è importante anche per valutare quale tra questi provini sarà sottoposto alle prove di ricarica statico e quale alle prove di fatica meccanica: sono stati infatti selezionati 3 provini tra i PUF per il ricarica statico e, i rimanenti 6 per le prove meccaniche cicliche.

Sono state fatte a questo punto delle osservazioni relative alle prove eseguite (WFO e pre-fessurazione) sui provini PUF per scegliere quali tra questi, oltre ai REF, dovesse essere sottoposto alle prove di ricarica e quali le prove di cicli meccanici.

Partendo dalla fase di precarico, si è pensato di sottoporre ai test statici di ricarica provini che avevano alla fine della prova di pre-fessurazione una ulteriore resistenza finale; questo avrebbe evitato di sottoporre al test di ricarica un provino che fosse ormai ampiamente danneggiato in fase di pre-fessurazione e che avesse una resistenza in partenza molto bassa.

La seconda osservazione riguarda appunto i test di WFO: si è deciso di sottoporre alle prove di ricarica dei provini tra il PUF che avessero dei valori di WFO iniziale rappresentativi di tutto il set di provini PUF. Si osserva infatti che alcuni valori di WFO dei PUF sono molto simili tra loro, quindi raggruppabili in classi:

- WFO basso/nullo: PUF_1, PUF_4, PUF_9.
- WFO intermedio: PUF_6, PUF_7.
- WFO alto: PUF_2, PUF_5, PUF_8.
- WFO molto alto: PUF_3.

In definitiva si è scelto di testare al ricarica meccanico statico i provini PUF_2, PUF_3 e PUF_7, appartenenti a 3 diverse 'classi di WFO' e dunque rappresentativi di tutto il set di provini.

5.3.2 WFO SERIE PET

Tabella 14 WFO e WFO normalizzato serie PET.

Nome provino	WFO [g/min]	WFO_NORMALIZZATO [g/min* μm]
PET_1	39,32	0,071
PET_2	0,02	0,000
PET_3	129,42	0,224
PET_4	0,03	0,000
PET_5	0,00	0,000
PET_6	6,32	0,012
PET_7	10,57	0,019
PET_8	18,58	0,034
PET_9	10,98	0,021

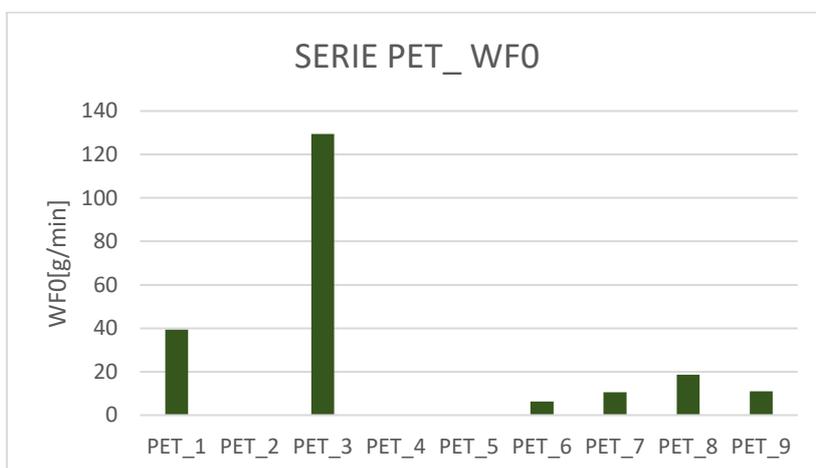


Figura 81 Grafico WFO serie PET.

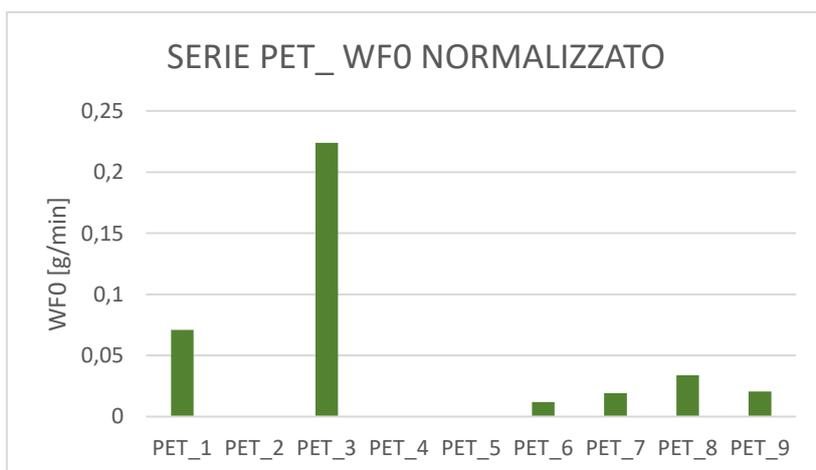


Figura 82 Grafico WFO normalizzato serie PET.

Per quanto riguarda i provini PET, come detto pre-fessurati e testati al WF nel corso del lavoro dello studente Wael Amer, è stato scelto di selezionare anche in questo caso dei provini per l'esecuzione

del test di ricarica meccanico e destinare i rimanenti esemplari della serie per essere sottoposti a prove di tipo meccanico dinamico.

Sono stati scelti, seguendo comunque delle indicazioni fornite dal valore di FW0 i provini PET_1, PET_2 , PET_3 e PET_8 per le prove di ricarica statico mentre per le prove meccaniche cicliche i provini PET_4, PET_5, PET_6, e PET_7.

5.3.3 WFO SERIE CEM (CEM_ e CEM_E)

Tabella 15 WFO e WFO normalizzato serie CEM

Nome provino	WFO [g/min]	WFO_NORMALIZZATO [g/min* μm]
CEM_1	0,02	3,064E-05
CEM_2	35,80	6,793E-02
CEM_3	26,30	4,907E-02
CEM_4	10,58	1,975E-02
CEM_5	19,23	3,609E-02
CEM_6	31,97	5,975E-02
CEM_7	0,08	1,558E-04
CEM_8	16,33	3,059E-02
CEM_9	0,00	0,000E+00
CEM_10	42,13	7,890E-02
CEM_11	0,02	3,121E-05
CEM_12	42,85	8,024E-02
CEM_13	127,95	2,396E-01
CEM_14	44,47	8,327E-02
CEM_E1	30,92	0,058
CEM_E2	0,00	0,000
CEM_E3	0,00	0,000
CEM_E4	1,57	0,003
CEM_E5	97,85	0,177

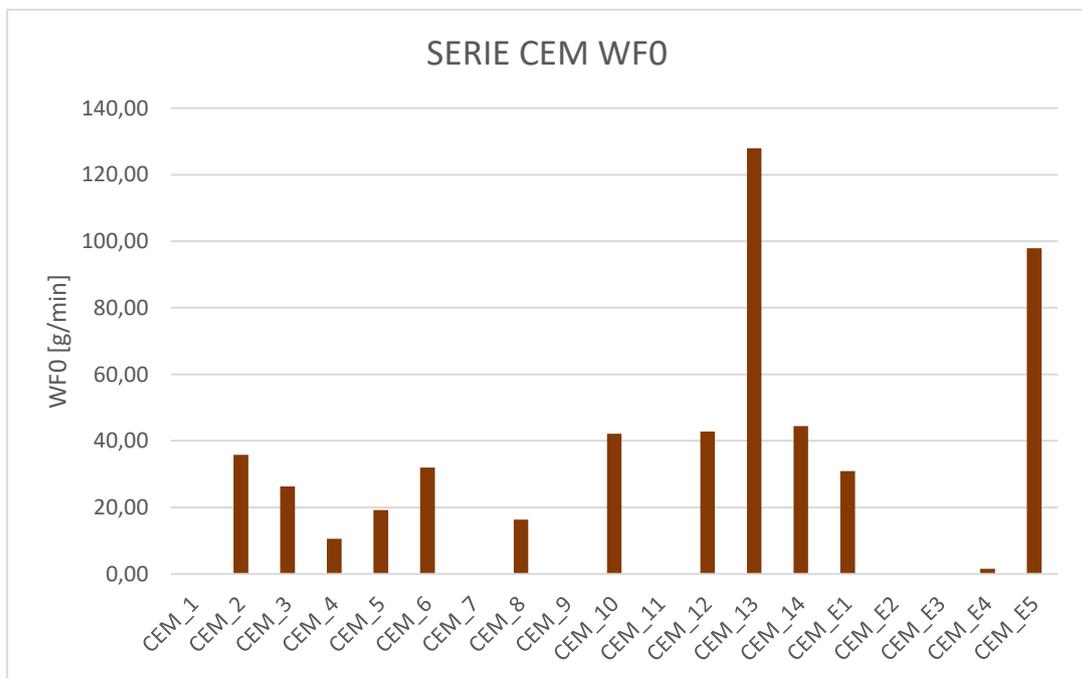


Figura 83 Grafico WFO serie CEM.

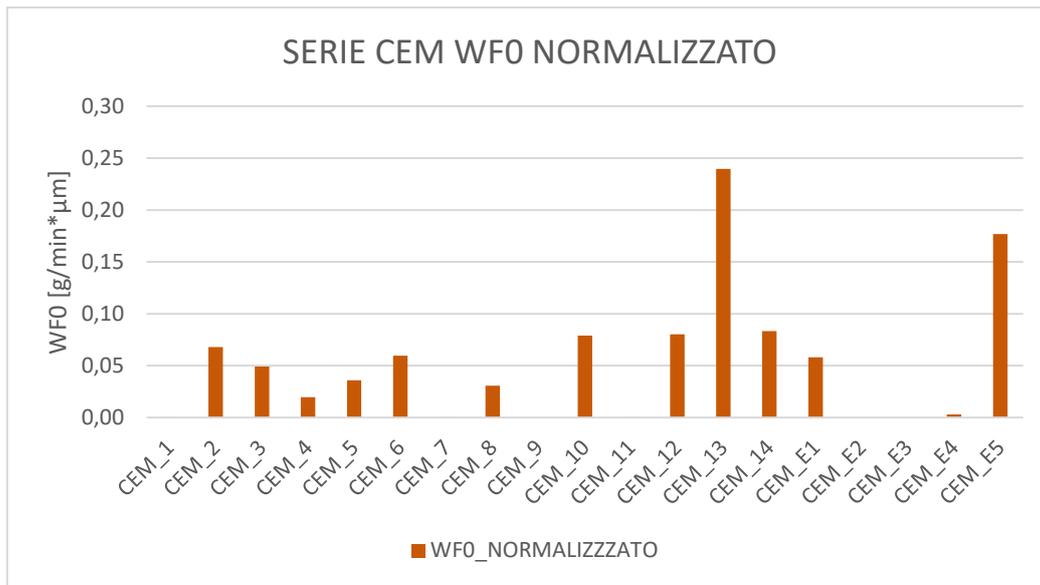


Figura 84 Grafico WFO normalizzato serie CEM.

Anche i provini della serie CEM sono stati, come già detto, pre-fessurati e testati al WF nel corso del lavoro dello studente Wael Aamer. Tra questi è stato scelto di selezionare dei provini per l'esecuzione del test di ricarica meccanico e destinare i rimanenti esemplari della serie per essere sottoposti a prove di tipo meccanico dinamico.

Sono stati scelti, seguendo comunque delle indicazioni fornite dal valore di WFO i provini CEM_2, CEM_7 e CEM_12, CEM per le prove di ricarica statico mentre per le prove cicliche meccaniche i provini CEM_1, CEM_4, CEM_5, CEM_8, CEM_9 e CEM_11.

I provi denominati CEM_E sono stati destinati alle prove di tipo termico-cicliche e, anche in questo caso, sarà valutata nei capitoli successivi l'evoluzione dell'efficienza del sistema riparato al proseguire dei test, valutando il valore attuale di WF e confrontandolo con il valore sotto riportato di WFO iniziale.

5.3.4 WFO SERIE PUC

Tabella 16 WFO e WFO normalizzato serie PUC

Nome provino	WFO [g/min]	WFO_NORMALIZZATO [g/min* μm]
PUC_1	0,00	0,000
PUC_2	11,23	0,023
PUC_3	12,03	0,029
PUC_4	0,00	0,000
PUC_5	/	/
PUC_6	0,00	0,000
PUC_7	0,00	0,000
PUC_8	26,08	0,055
PUC_9	/	/
PUC_10	3,17	0,009
PUC_11	0,42	0,001
PUC_12	9,28	0,031
PUC_13	85,25	0,154
PUC_14	21,20	0,072
PUC_15	35,38	0,101
PUC_16	14,32	0,038

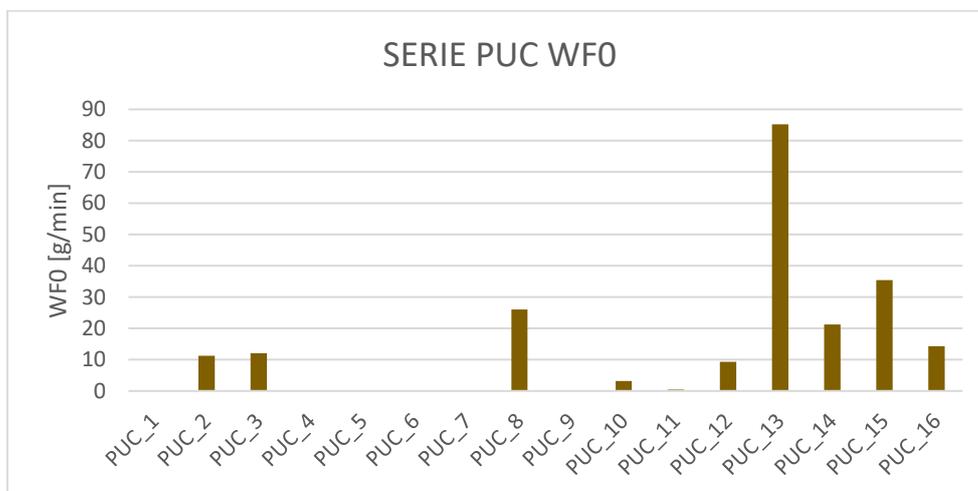


Figura 85 Grafico WFO SERIE PUC.

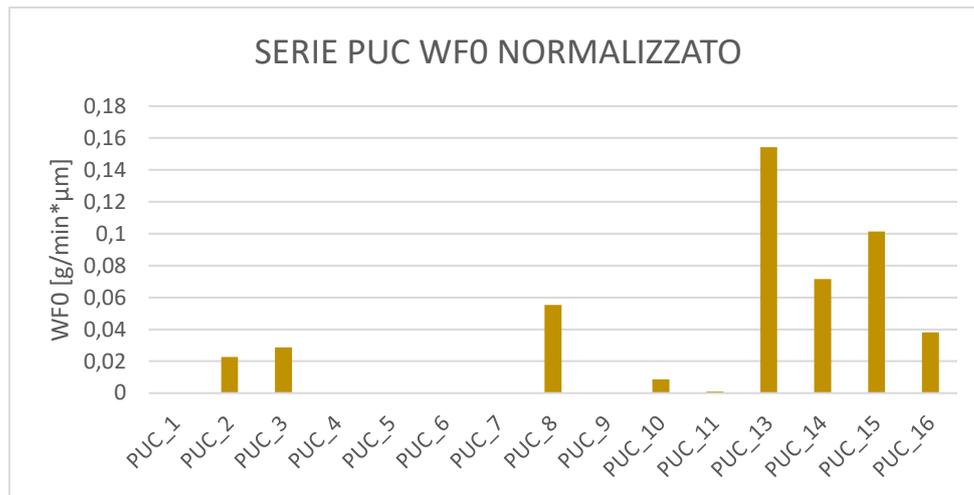


Figura 86 Grafico WFO normalizzato SERIE PUC.

Analisi critica dei risultati di WFO PUC

Dai risultati ottenuti dai primi test di water flow si osserva, anche in questo caso, comunque un miglior comportamento dei provini contenenti l'agente riparante rispetto al comportamento dei semplici provini di riferimento (che non contengono una capsula) dimostrato da un valore di WF inferiore. Questo valore dimostra come sia presente una buona tenuta di interfaccia poliuretano (tipo C)-malta cementizia.

Il risultato del WFO, cioè il primo valore di water flow registrato dopo la chiusura della fessura ad opera del PU è importante anche per valutare quale tra questi provini sarà sottoposto alle prove di ricarica statico e quale alle prove di fatica meccanica: sono stati infatti selezionati 3 provini tra i PUF per il ricarica statico e, i rimanenti 6 per le prove meccaniche cicliche.

Anche in questo caso sono state fatte a questo punto delle osservazioni relative alle prove eseguite (WFO e pre-fessurazione) sui nuovi provini PUC per scegliere quali tra questi, oltre ai REF, dovessero essere sottoposti alle prove di ricarica e quali le prove di cicli meccanici.

Partendo dalla fase di precarico, si è pensato, anche in questo caso, di sottoporre ai test statici di ricarica provini che avevano alla fine della prova di pre-fessurazione una ulteriore resistenza finale; questo avrebbe evitato di sottoporre al test di ricarica un provino che fosse ormai ampiamente danneggiato in fase di pre-fessurazione e che avesse una resistenza in partenza molto bassa, evitando così problemi derivanti dalla eventuale perdita di controllo della macchina durante la prova dovuta ad una rottura del provino immediata.

La seconda osservazione riguarda i test di WFO: si è deciso di sottoporre alle prove di ricarica dei provini che avessero dei valori di WFO iniziale rappresentativi di tutto il set di provini PUC. Si osserva infatti che alcuni valori di WFO dei PUC sono molto simili tra loro, quindi raggruppabili in classi:

- WFO basso/nulla: PUC_1, PUC_4, PUC_6, PUC_7.
- WFO intermedio: PUC_2, PUC_3.
- WFO alto: PUC_8.

Si è scelto dunque a questo punto per le prove di ricarica meccanico statico di testare i provini PUC_6, PUC_3 e PUC_8, appartenenti a 3 diverse 'classi di WFO' e dunque rappresentativi di tutto il set di provini.

5.3.5 WFO SERIE REF (REFX e REF_Y)

Tabella 17 WFO e WFO normalizzato SERIE REF.

Nome provino	WFO [g/min]	WFO_NORMALIZZATO [g/min* μm]
REF1	26,85	0,072
REF3	52,08	0,123
REF4	17,82	0,055
REF5	29,37	0,078
REF7	14,52	0,041
REF8	54,23	0,148
REF_1	32,23	0,099
REF_2	15,93	0,046
REF_3	27,93	0,076
REF_4	75,42	0,204
REF_5	103,15	0,203
REF_6	54,08	0,124

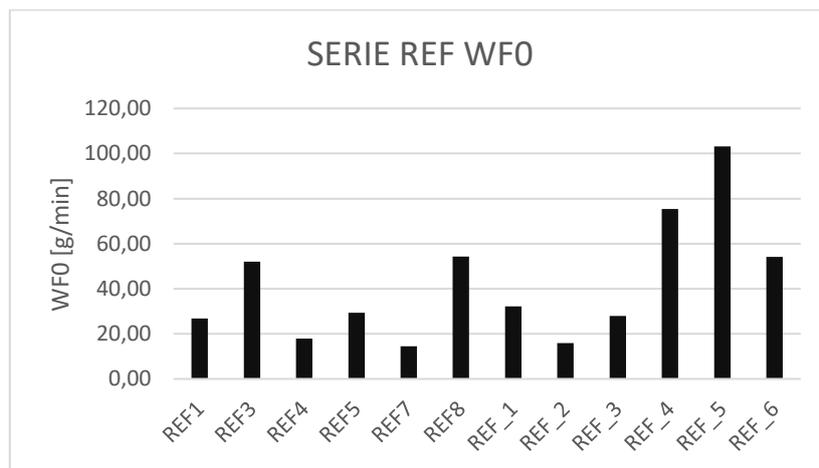


Figura 87 Grafico WFO serie REF.

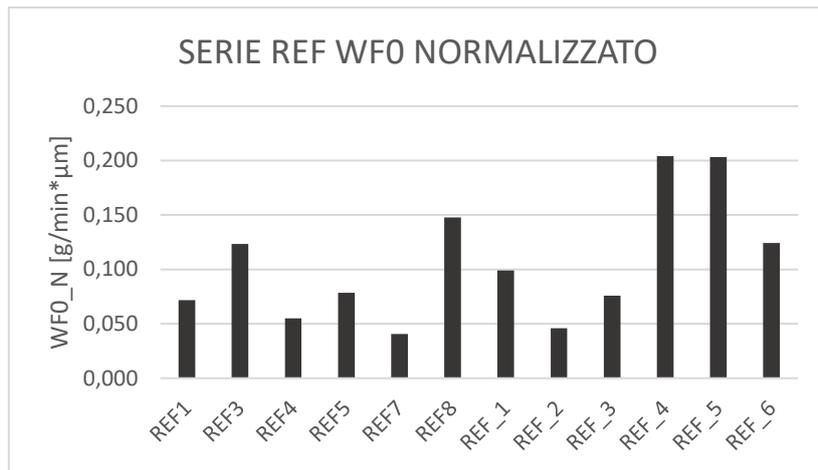


Figura 88 Grafico WFO normalizzato serie REF.

5.4 PROVE STATICHE MECCANICHE

Questo test di ricarica statico ha come obiettivo quello di valutare qual è il contributo alla resistenza meccanica del provino, in seguito alla chiusura della fessura ad opera del poliuretano.

Questa valutazione può essere eseguita, si è deciso di trascurare la capacità portante residua post-fessurazione, per esprimere mediamente il recupero meccanico rispetto allo stato vergine iniziale. Pertanto, è stata utilizzata la seguente espressione per l'indicatore di efficienza meccanica (EM) di ciascun provino autoriparato in condizioni di flessione statica:

$$EM = \frac{P''}{P'}$$

In questa equazione P'' indica il massimo carico di flessione del singolo provino nella prova di ricaricamento (ovvero, dopo l'autoriparazione) e P' il valore medio del carico di picco di tutti i provini contenenti capsule nella prova di pre-cracking (ovvero il valore medio relativo alla resistenza intrinseca del materiale).

5.4.1 PUF

Come detto nel paragrafo 5.3.1 i provini testati sono stati: PUF_2, PUF_3, PUF_7.

Si riporta di seguito un esempio di curva di ricarica statico meccanico caratteristico per la serie PUF (Figura 89).

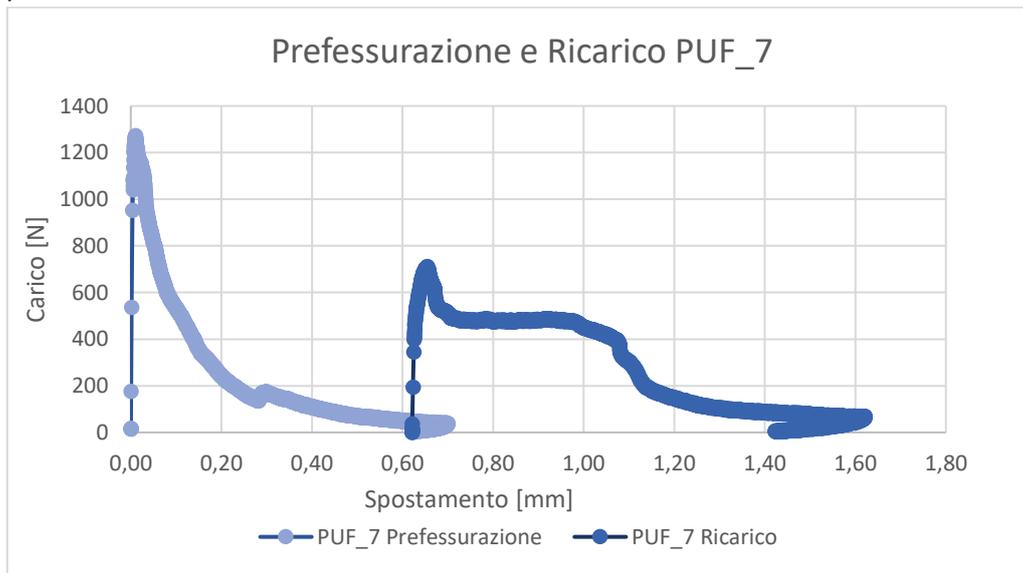


Figura 89 Grafico pre-fessurazione e ricarica PUF_7.

Dai valori di P'' ottenuti dalle tre prove, e noto il valore di P' dalle precedenti prove di prefessurazione, è possibile calcolare il valore di $EM=P''/P'$ come riportato in Tabella 18 e nel grafico in Figura 90.

Tabella 18 Valori EM serie PUF.

Nome provino	P'	P''	EM=P''/P'
	[N]	[N]	%
PUF_2	1288	488	40%
PUF_3	1182	480	40%
PUF_7	1254	713	59%
Valore medio P'	1206,2		

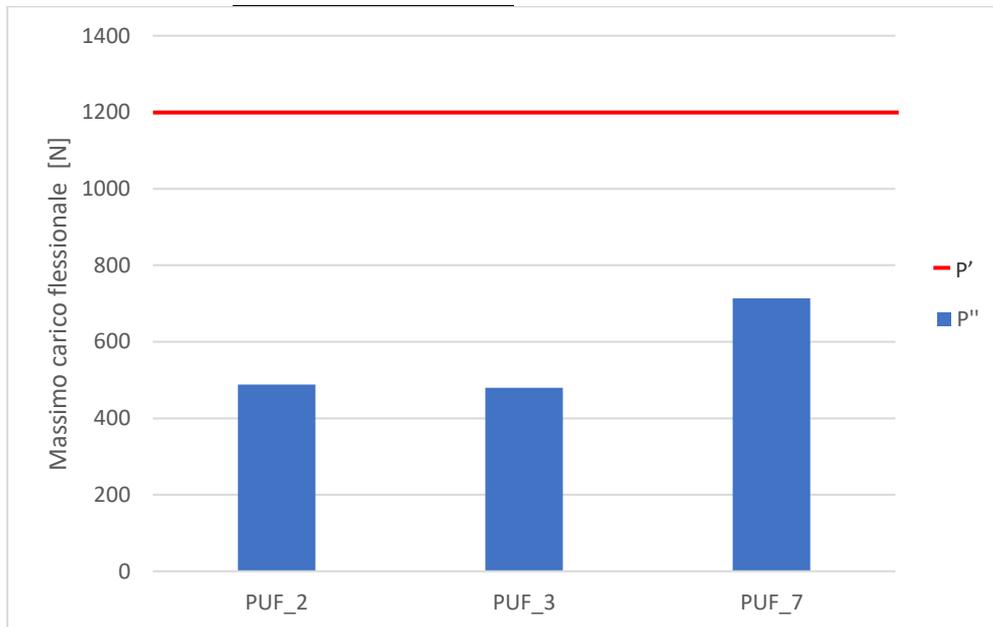


Figura 90 Grafico valori di P'' e P' SERIE PUF.

5.4.2 PET

Il valore di ricarico statico della serie PET è stato valutato sui provini PET_1, PET_2, PET_3, PET_8 (Tabella 19 e Figura 92).

Si riporta anche in questo caso un andamento caratteristico della curva per la serie PET (PET_8 in Figura 91).

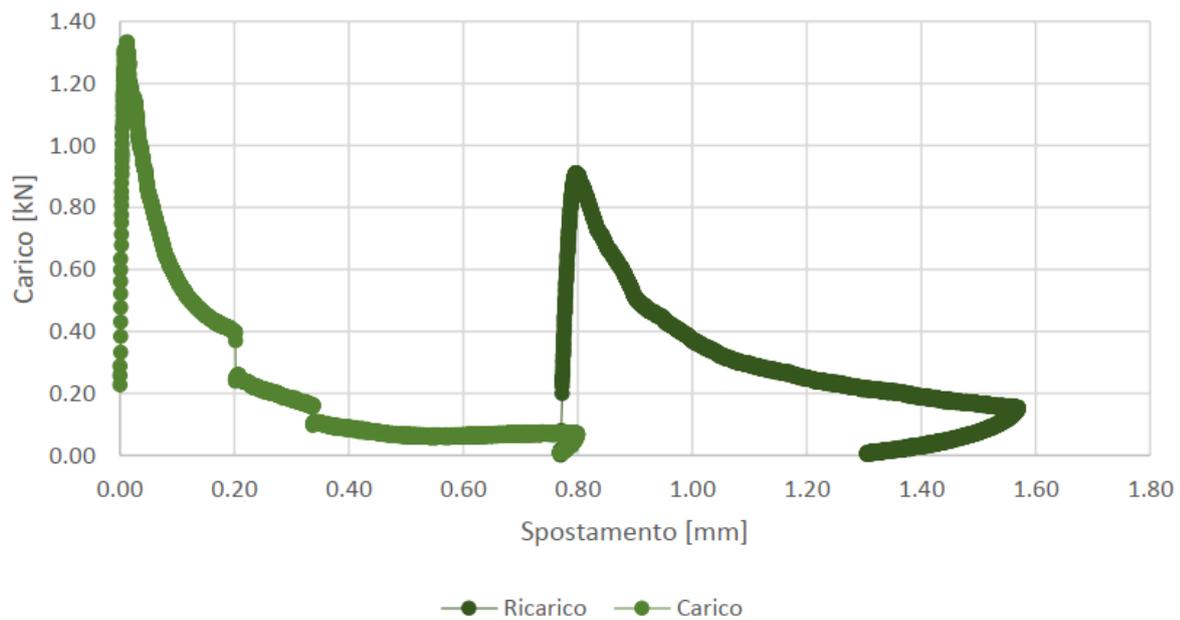


Figura 91 Grafico pre-fessurazione e ricarico PET_8.

Tabella 19 Tabella 20 Valori EM' serie PET.

Nome provino	P'	P''	EM=P''/P'
	[N]	[N]	%
PET_1	1439	794	60%
PET_2	1222	617	46%
PET_3	1337	325	24%
PET_8	1340	913	69%
Valore medio P'	1334		

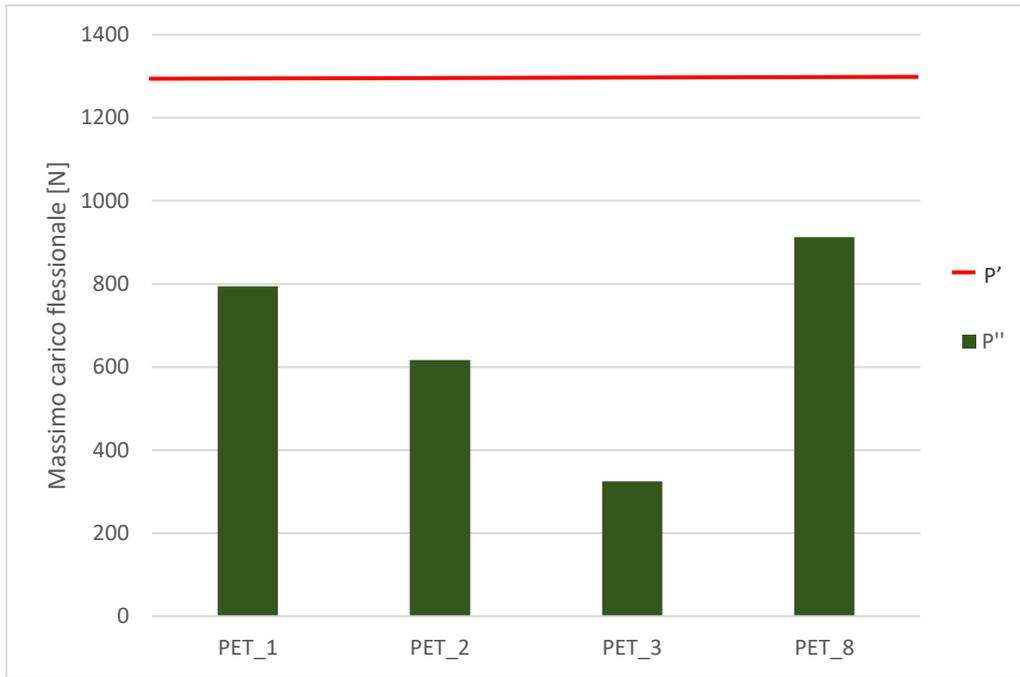


Figura 92 Grafico valori P'' e P' serie PET.

5.4.3 CEM

Il valore di ricarico statico della serie CEM (Tabella 20 e Figura 94) è stato valutato sui provini CEM_2, CEM_7, CEM_12, CEM_13, CEM_14.

Si riporta anche in questo caso un andamento caratteristico della curva per la serie CEM (CEM_7 in Figura 93).

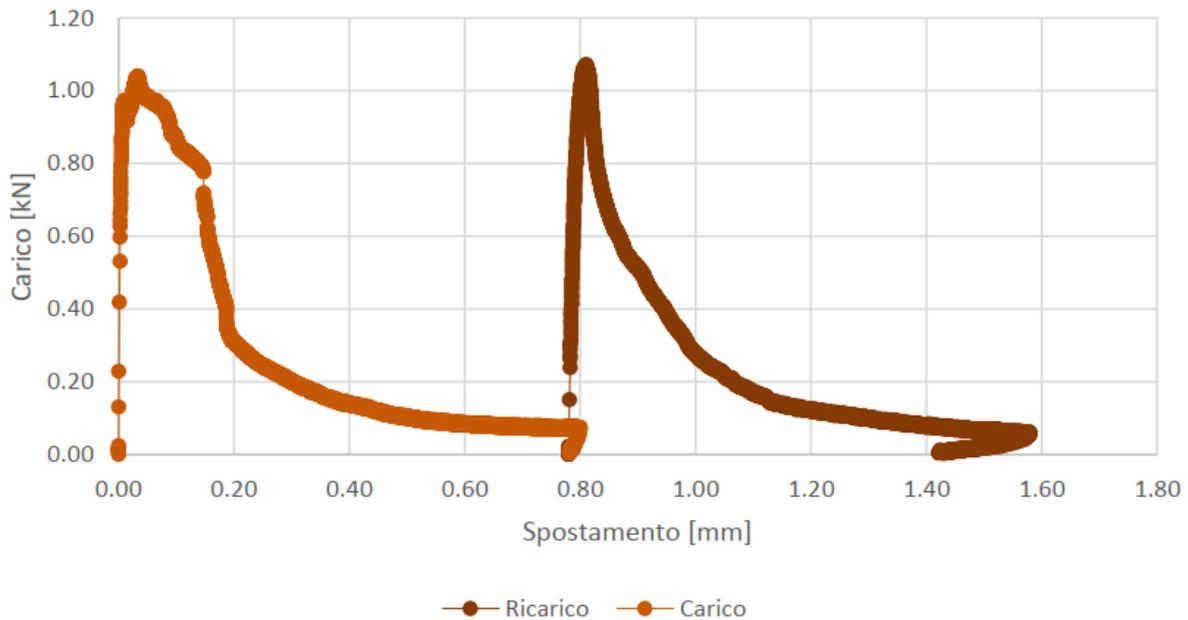


Figura 93 Grafico pre-fessurazione e ricarico CEM_7.

Tabella 20 Valori EM serie CEM.

Nome provino	P'	P''	EM=P''/P'
	[N]	[N]	%
CEM_2	1254	732	58%
CEM_7	1046	1073	86%
CEM_12	1173	596	48%
CEM_13	1253	447	36%
CEM_14	1175	582	47%
Valore medio P'	1248,016		

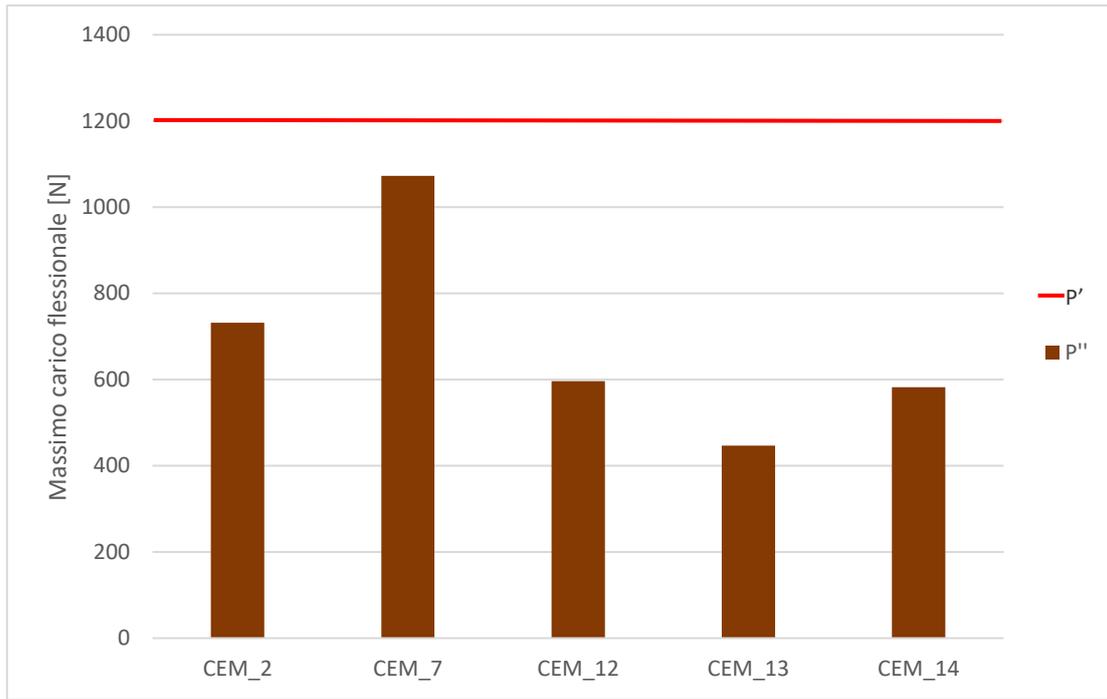


Figura 94 Grafico valori P'' e P' serie CEM.

5.4.4 PUC

Il valore di ricarico statico della serie PUC (Tabella 21 e Figura 96) è stato valutato sui provini PUC_3, PUC_6, PUC_8.

Si riporta anche in questo caso un andamento caratteristico della curva per la serie PUC (PUC_8 in Figura 95).

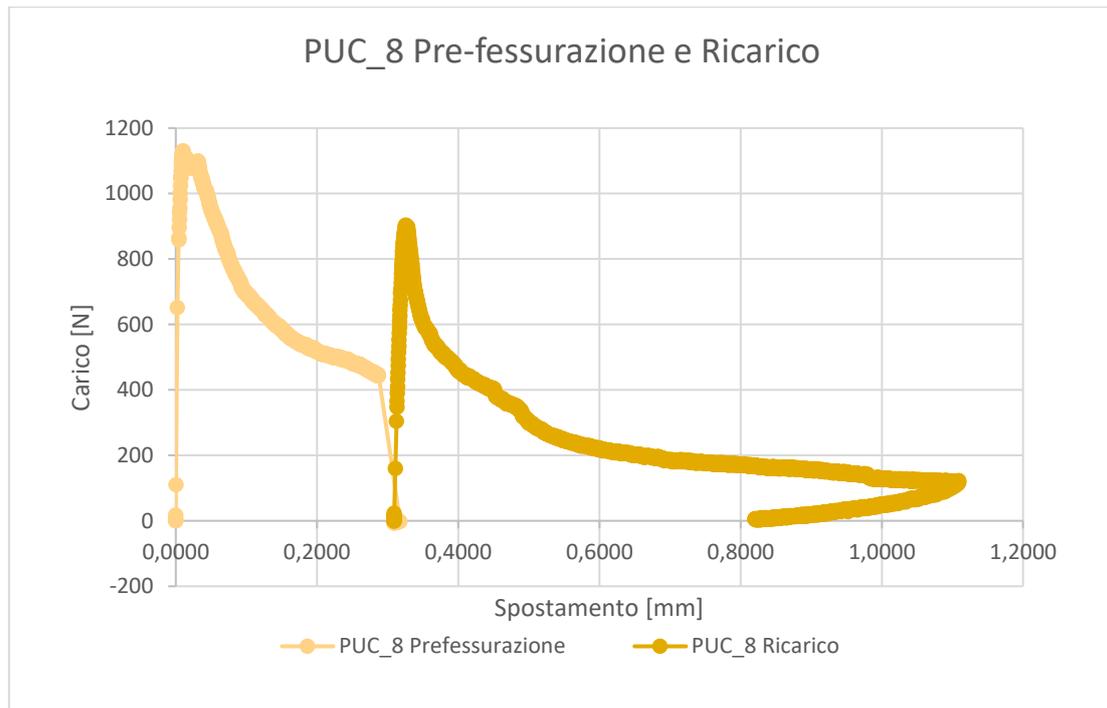


Figura 95 Grafico pre-fessurazione e ricarico PUC_8.

Tabella 21 Valori EM serie PUC.

Nome provino	P'	P''	EM=P''/P'
	[N]	[N]	%
PUC_3	1087	896	79%
PUC_6	1229	1094	97%
PUC_8	1119	902	80%
Valore medio P'	1133,438		

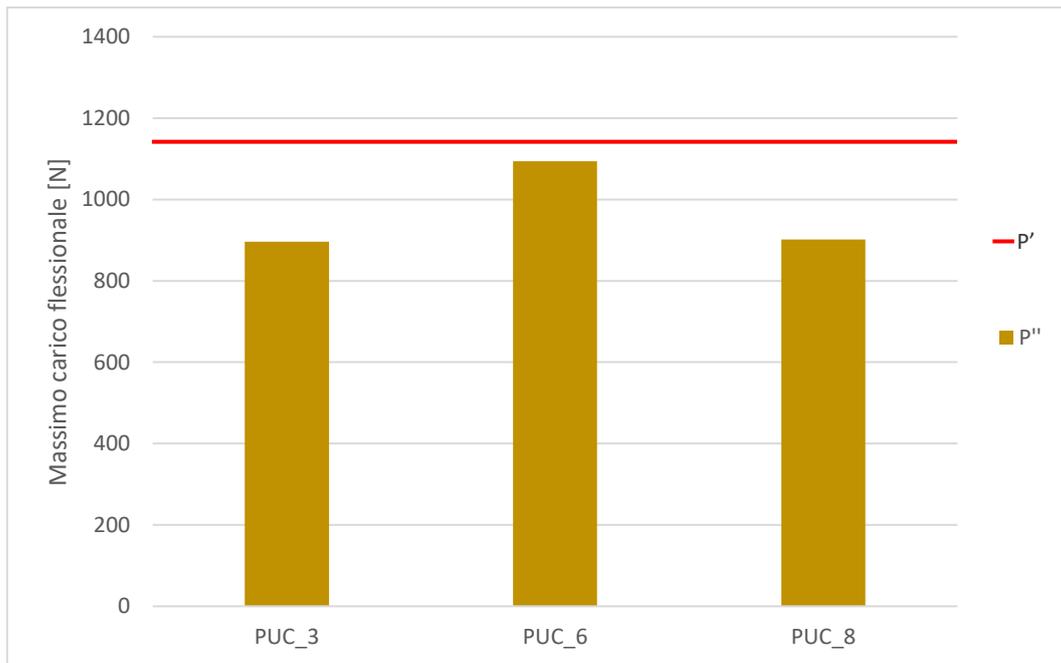


Figura 96 Grafico valori P'' e P' SERIE PUC.

Analisi dei risultati

I valori di EM trovati per le serie PUF, PET, CEM e PUC variavano rispettivamente negli intervalli del 40–59%, 22–69%, 36–86% e 79–97%.

La performance inaspettatamente positiva della serie PUC rispetto alla CEM può essere spiegata considerando che lo stoccaggio prolungato del riparante polimerico in PUC potrebbe aver influito su alcune sue proprietà chimico-fisiche, provocando in particolare un aumento della sua viscosità, come affermato dal produttore. L'aumento della viscosità potrebbe essere responsabile di una diffusione relativamente ridotta dell'agente riparante sulle facce della fessura, compensata da una riduzione della quantità di prodotto fuoriuscito dal provino stesso, e soprattutto dalla creazione di un poliuretano più denso e compatto schiuma, portando infine a una maggiore resistenza alla flessione.

Inoltre, come già esposto al paragrafo 4.6.1, a conclusione della prova di tipo meccanico statico, da osservazioni visive dirette della superficie di frattura si può notare quale meccanismo di frattura abbia portato al cedimento del sistema. Come mostrato dalla Figura 97 si nota come il cedimento del sistema aderendo-adesivo-aderendo, quindi malta cementizia-PU-malta cementizia, sia stato raggiunto seguendo una rottura di tipo adesivo: si osserva, infatti, il PU soltanto su una delle due superfici di frattura.



Figura 97 Superfici di frattura PUC_3.

5.5 PROVE CICLICHE MECCANICHE

La stabilità delle prestazioni di autoriparazione sotto l'effetto delle sollecitazioni meccaniche è stata valutata sottoponendo prima i provini pre-fessurati e autoriparati a un massimo di 8 sequenze di prove cicliche di flessione; quindi, ne è stata valutata l'efficienza di tenuta mediante test di WF eseguiti alla fine di ogni sequenza di stress ciclici.

In generale ci si aspettava un graduale degrado dell'efficienza di tenuta come effetto del cumulo dei danni ciclici, ma, al contrario, si sono osservate tendenze piuttosto variabili. Nella maggior parte dei casi, un andamento inizialmente decrescente è stato seguito da piccole oscillazioni e poi da un netto aumento mentre in tutti i casi in cui l'efficienza di tenuta iniziale è stata del 100%, questa, è stata mantenuta costante per tutta la durata del test.

I test su questi provini sono stati portati avanti seguendo la procedura iterativa di cicli meccanici, siliconatura delle facce laterali del provino, saturazione per 24 ore e successivo WF.

5.5.1 PUF

I provini denominati PUF, contengono come detto resina poliuretana Carbostop F che non contiene agenti acceleranti e di conseguenza con una reattività in presenza di umidità inferiore.

In linea teorica, quest'ultima resina nel momento della realizzazione della fessura avrà avuto un intervallo di tempo maggiore per potersi spandere lungo la fessura prima della completa reazione e quindi del completo indurimento.

Inoltre, questa serie di provini, come introdotto dal paragrafo 5.1.1 ha subito un trattamento termico di stagionatura dopo la fase di pre-fessurazione: questo ha accelerato il processo di reattività del poliuretano di tipo F.

I provini selezionati come detto al paragrafo 5.3.1 sono stati sottoposti alle prove di tipo meccanico dinamico selezionando i parametri caratteristici della prova: apertura di estensometro iniziale di +2.8 mm circa, velocità iniziale della rampa di carico di 10 N/s, carico massimo di 400 N, carico minimo di 60 N, frequenza di 3 Hz.

I valori di carico massimo e carico minimo sono rispettivamente corrispondenti a circa il 10% ed il 70% di 560 N, cioè il valore medio di ricarico ottenuto dalle prove precedentemente analizzate di tipo meccanico statico per valutare il recupero meccanico del sistema autoriparato.

I valori di carico massimo e carico minimo sono stati appositamente tarati in questo caso in modo da sottostimare la resistenza meccanica dei provini: infatti ci si aspetta che, data la minore reattività del poliuretano, la resistenza dell'interfaccia PU di tipo F-matrice cementizia sia leggermente inferiore rispetto a quella di altre serie di provini che contengono poliuretani con reattività accelerata.

Tabella 22 WF serie PUF al procedere delle prove cicliche e numero di cicli a frattura N_f .

Provino	WF[g/min]							N_f
	0	500	1k	2k	5k	10k	20k	
PUF_1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	>38.500(in corso)
PUF_4	0,10	0,00	0,00	0,00	-	-	-	5.294
PUF_5	13,12	-	-	-	-	-	-	45
PUF_6	7,52	8,26	5,30	4,04	-	-	-	5.519

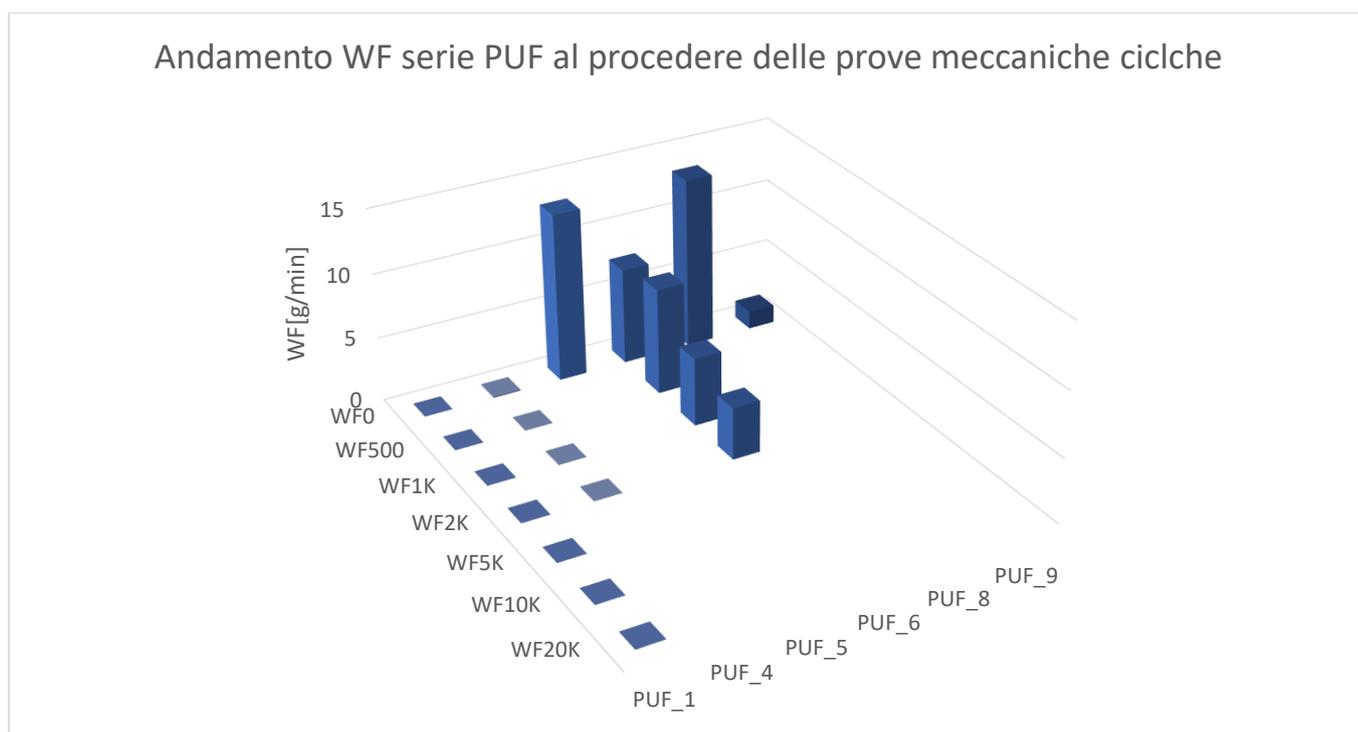


Figura 98 Grafico andamento WF serie PUF al procedere delle prove meccaniche cicliche.

Analizzando il grafico in Figura 98 e la Tabella 22 che riportano l'andamento del WF al procedere delle prove, possiamo osservare che, come ci si aspettava, i provini PUF_5 e PUF_8, caratterizzati da un valore di WF0 molto elevato, sono andati incontro a rottura durante la prova da 500 cicli.

Il PUF_9 (Figura 99-100) invece è andato incontro a rottura già durante la fase della rampa di carico della prova da 500 cicli. In questo provino, era stato riscontrato un errore: della resina poliuretana era fuoriuscita dalla capsula già durante la fase di getto, espandendosi e affiorando in superficie durante la fase di indurimento del getto.



Figura 99 Dettaglio capsula PUF_9 durante il getto.

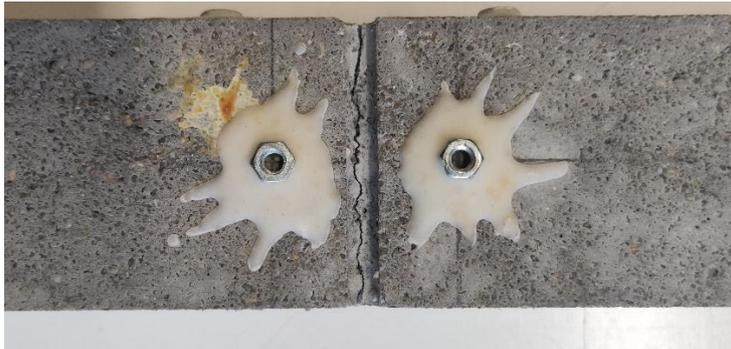


Figura 100 Dettaglio PUF_9.

Ovviamente, il PU rimasto all'interno della capsula e non reagito fino al momento del *triggering* del sistema sarà stato dunque ridotto; questo avrà comunque provveduto ad una riparazione della fessura del provino, ma, essendo una quantità ridotta rispetto alla quantità totale, la resistenza alla sollecitazione meccanica ciclica che questo ha fornito durante le prove è stata, come prevedibile, molto bassa.

Negli altri casi, PUF_1 e PUF_5, il valore di WFO è trascurabile e si osserva un ottimo comportamento dei provini durante le prove; infatti, questi hanno superato le prove e continuato a mostrare un valore basso di WF.

Nel caso del provino PUF_6 si osserva una graduale diminuzione del valore di WF al procedere delle prove: probabilmente l'azione dinamica ha contribuito a far penetrare all'interno del provino ulteriore aria umida e dunque a far reagire parte del poliuretano ancora liquido rimasto sigillato all'interno delle due estremità della capsula a seguito della riparazione.

5.5.2 PET

I provini della serie PET selezionati come indicato al paragrafo 5.3.2 sono stati sottoposti ad una serie di prove cicliche a fatica con un carico oscillante tra 60 N e 600 N, cioè facendo oscillare il carico tra un valore corrispondente al 10% ed al 70% del valore di resistenza ottenuto dalle prove di ricarica statico dei provini eseguite immediatamente dopo il processo di healing.

Gli altri parametri caratteristici della prova sono stati impostati come: velocità di crescita di carico di rampa iniziale di 10 N/sec, una frequenza di 3 Hz ed estensimetro con apertura iniziale di circa +2.8 mm.

Questi parametri sono stati impostati ed utilizzati dallo studente Aamer per l'esecuzione dei test ciclici a step da 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 cicli.

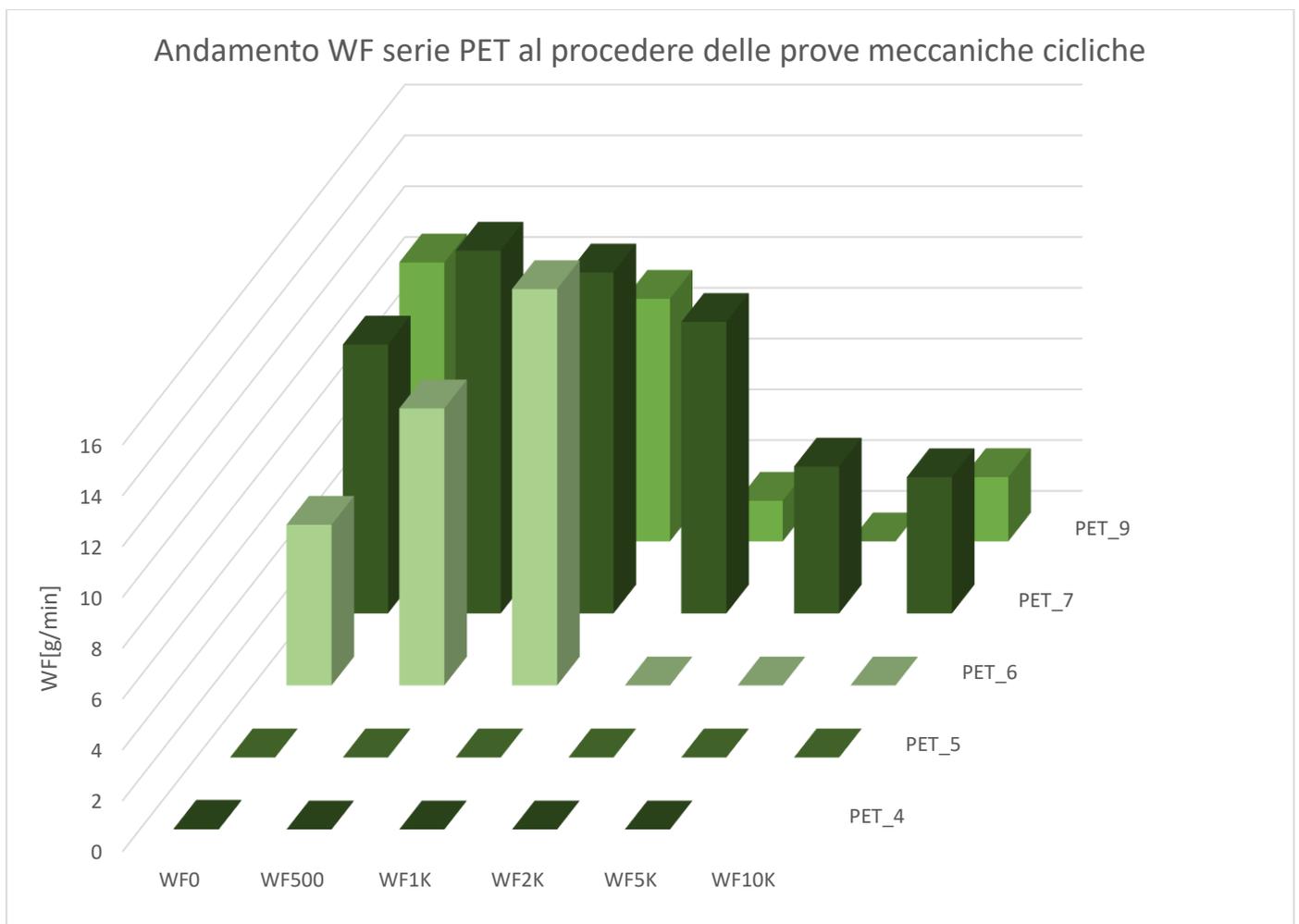


Figura 101 Grafico andamento WF SERIE PET al procedere delle prove cicliche meccaniche.

Dall'andamento ottenuto (Figura 101), si nota come, in alcuni casi il flusso d'acqua diminuisce con il progressivo aumento del numero di cicli a carico costante. È un risultato inatteso dovuto al fatto che ci si aspettava che la sollecitazione meccanica ciclica potesse ridurre l'aderenza del poliuretano alle pareti della fessura, o creare dei nuovi percorsi di frattura continui all'interno della schiuma poliuretana indurita, e in definitiva che la tenuta all'acqua fosse ridotta per effetto dei cicli.

A questo punto la fase di test dei provini è stata interrotta.

Infatti, successivamente al test di WF10.000 eseguito dallo studente Aamer, i provini sono stati conservati in un contenitore sigillato per circa 20 mesi, al riparo da eventuali fonti esterne di degradazione. Durante questo periodo potrebbe essere avvenuta una degradazione naturale del poliuretano e, di conseguenza, una degradazione dell'interfaccia PU-matrice cementizia.

Ripetizione test WF10K su PET a distanza di 20 mesi

Per valutare l'eventuale degrado naturale del poliuretano avvenuto durante questo periodo di inattività di test, è stato ripetuto il test di WF10K sui rovinati.

È stata eseguita dunque una nuova prova di water flow per valutare come varia il valore di flusso di acqua a distanza di circa 20 mesi dall'ultimo test di WF, quindi, valutare come detto un eventuale aumento del flusso dovuto ad un invecchiamento naturale del PU, una successiva deteriorazione della interfaccia matrice cementizia-PU ed un aumento della quantità di acqua passante attraverso la fessura durante il test.

Tabella 23 WF 10k e WF10k+20mesi SERIE PET

Nome provino	WF 10k [g/min]	WF 10k e dopo 20 mesi [g/min]
PET_5	0,00	0
PET_6	0,00	0
PET_7	0,00	5.35
PET_9	0,00	2.53

Si riportano in tabella 23 i valori di WF eseguito immediatamente dopo la prova ciclica di 10.000 cicli e i valori di WF ripetuto a distanza di 20 mesi (Figura 102).

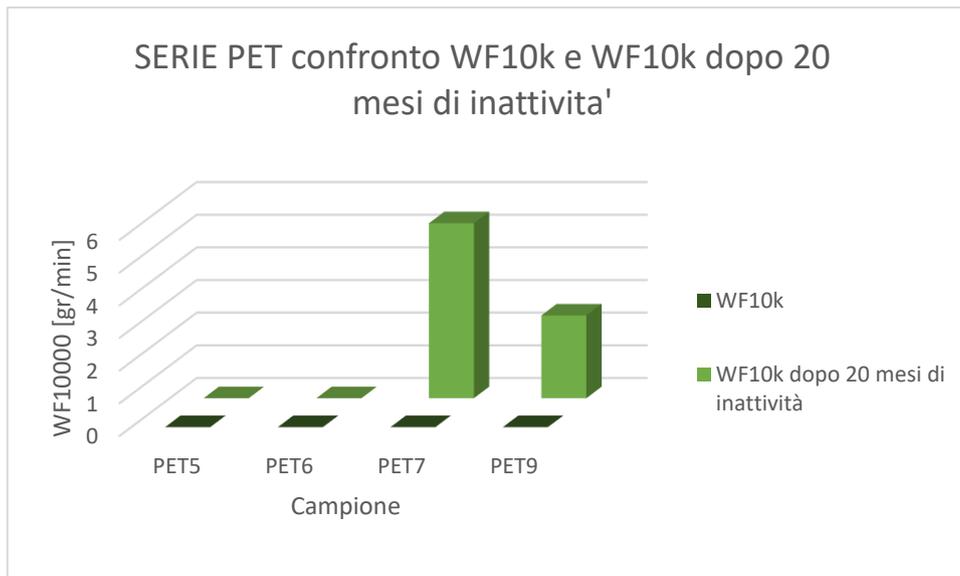


Figura 102 Grafico confronto WF10K e WF10K+20mesi SERIE PET.

Analisi risultati

Durante i successivi test eseguiti a distanza di 20 mesi dall'ultimo test sul campione, non si assiste ovviamente ad un miglioramento del comportamento al WF poiché il poliuretano a questo punto della sua vita avrà completato la sua attività di reazione. Al contrario invece come ci si aspettava si annota un leggero aumento del WF dei campioni dovuto al naturale invecchiamento del poliuretano; il campione è comunque rimasto in un ambiente chiuso, dunque non direttamente esposto al sole o ad altre particolari fonti di calore e degradazione durante i 20 mesi; possiamo in definitiva ipotizzare che questo aumento sia dovuto a probabili urti meccanici subiti durante operazioni di spostamenti del contenitore durante i 20 mesi di inattività.

Continuo prove cicliche meccaniche su serie PET

Le prove sono state riprese durante questo lavoro di tesi e sono stati continuati gli step relativi alle prove cicliche per valutare ulteriormente il comportamento del sistema autoriparato sollecitato da altri carichi ciclici e, soprattutto a distanza di circa 20 mesi dall'ultimo test eseguito. Sono dunque state condotte altre prove di invecchiamento meccanico accelerato, imponendo ai provini altri cicli di sollecitazioni meccaniche, utilizzando gli stessi parametri; gli step ulteriori eseguiti sono stati in serie: 20K, 40K,71.5K, fino ad un cumulativo di 175.000 cicli per ogni provino sopravvissuto a conclusione dell'ultima prova.

Ad ogni step, per valutare il danno effettivamente indotto dagli stress ciclici, è stato eseguito un test di WF.

Si riporta di seguito (Tabella 24 e Figura 103) l'andamento dei valori di WF al variare delle prove cicliche.

Tabella 24 WF serie PET al procedere delle prove cicliche meccaniche e numero di cicli a frattura N_f .

Nome provino	WF[g/min]									N_f
	0	500	1k	2k	5k	10k	20k	40k	71.5k	
PET_4	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-	9.052
PET_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	>150k
PET_6	6,32	10,90	15,60	0,00	0,00	0,00	1,30	0,42	0,08	>150k
PET_7	10,58	14,28	13,42	11,47	5,78	5,36	5,88	6,28	2,92	>150k
PET_9	10,98	9,28	9,55	1,60	0,00	2,53	3,05	2,05	1,07	>150k

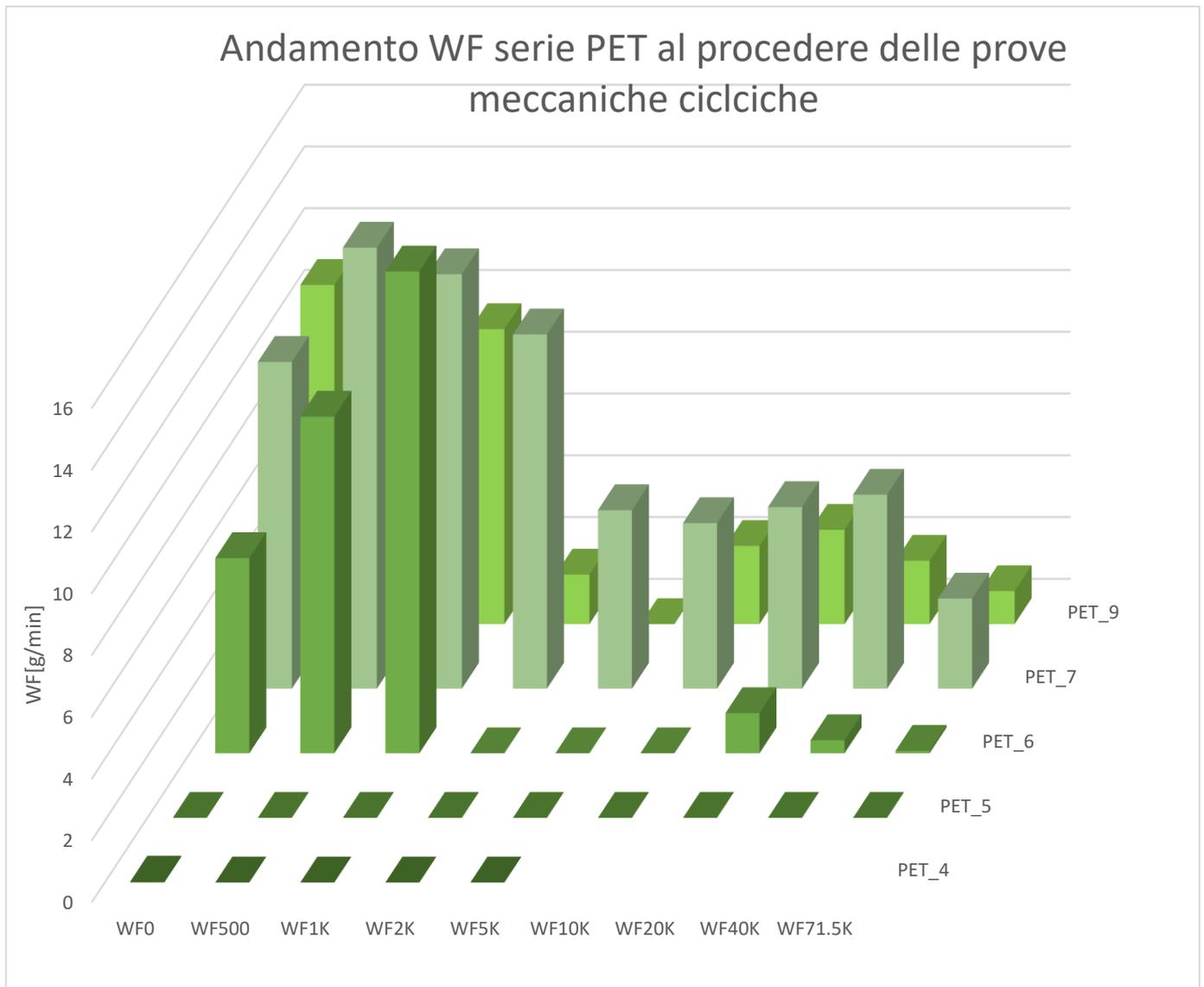


Figura 103 Grafico andamento WF SERIE PET al procedere delle prove cicliche meccaniche.

Tutti i provini hanno portato a conclusione le prove cicliche, dalla prova da 10.000 cicli fino alla prova ultima da 71.500 cicli.

L'andamento dei valori di WF permette di valutare il comportamento del sistema: in generale ci si aspettava che, al procedere delle prove il valore di WF tendesse ad aumentare, a causa del danno cumulato indotto all'interfaccia; in realtà l'andamento è opposto: al procedere delle prove cicliche, il valore rilevato di WF tende a diminuire.

Tale comportamento potrebbe essere in parte spiegato dal fatto che una parte dell'agente riparante inizialmente contenuto nella capsula potrebbe rimanere non reagito anche dopo la rottura della capsula, a causa della quantità relativamente grande che potrebbe essere immagazzinata nella capsula (fino a 1,5 mL) a causa dell'effetto isolante fornito dalla schiuma poliuretanica reagita circostante. Lo stress meccanico ciclico potrebbe aver innescato un'ulteriore reazione di questa quantità residua di agente riparante, migliorando così l'efficacia della sigillatura. Un altro fattore concorrente potrebbe essere dato dall'azione di intasamento esercitata dai piccoli detriti e dalle particelle di cemento trasportate dall'acqua durante le ripetute prove di WF stesse. Questo ultimo

fattore potrebbe effettivamente essere il predominante poiché, la reattività della resina poliuretanica nell'arco degli ulteriori 20 mesi trascorsi, dovrebbe aver ridotto o esaurito del tutto la sua reattività.

Una volta raggiunta l'ultima prova, con un numero di cicli di 715000, si è deciso di non procedere ulteriormente con i test ciclici meccanici: i provini hanno resistito ad un numero molto elevato di cicli (175000 cumulati): si può dunque ipotizzare che in queste condizioni di carico ciclico, i provini avranno vita infinita. Questo è un indicatore di un ottimo comportamento dei provini e dunque della bontà del sistema di autoriparazione ad opera dell'agente riparante di tipo Carbostop U introdotto nelle capsule in PET entro 6 mesi dalla data di consegna del produttore.

5.5.3 CEM

I provini della serie CEM hanno seguito lo stesso percorso di prove della serie PET: i provini selezionati come indicato al paragrafo 5.3.4 sono stati sottoposti ad una serie di prove cicliche a fatica con un carico oscillante tra 60N e 600N, cioè facendo oscillare il carico tra un valore corrispondente al 10% ed al 70% del valore di resistenza ottenuto dalle prove di ricarica statico dei provini eseguite immediatamente dopo il processo di healing.

Anche gli altri parametri caratteristici della prova sono stati mantenuti invariati da quelli utilizzati per la serie PET.

Questi parametri sono stati impostati ed utilizzati dallo studente Amer per l'esecuzione dei test ciclici a step da 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 cicli.

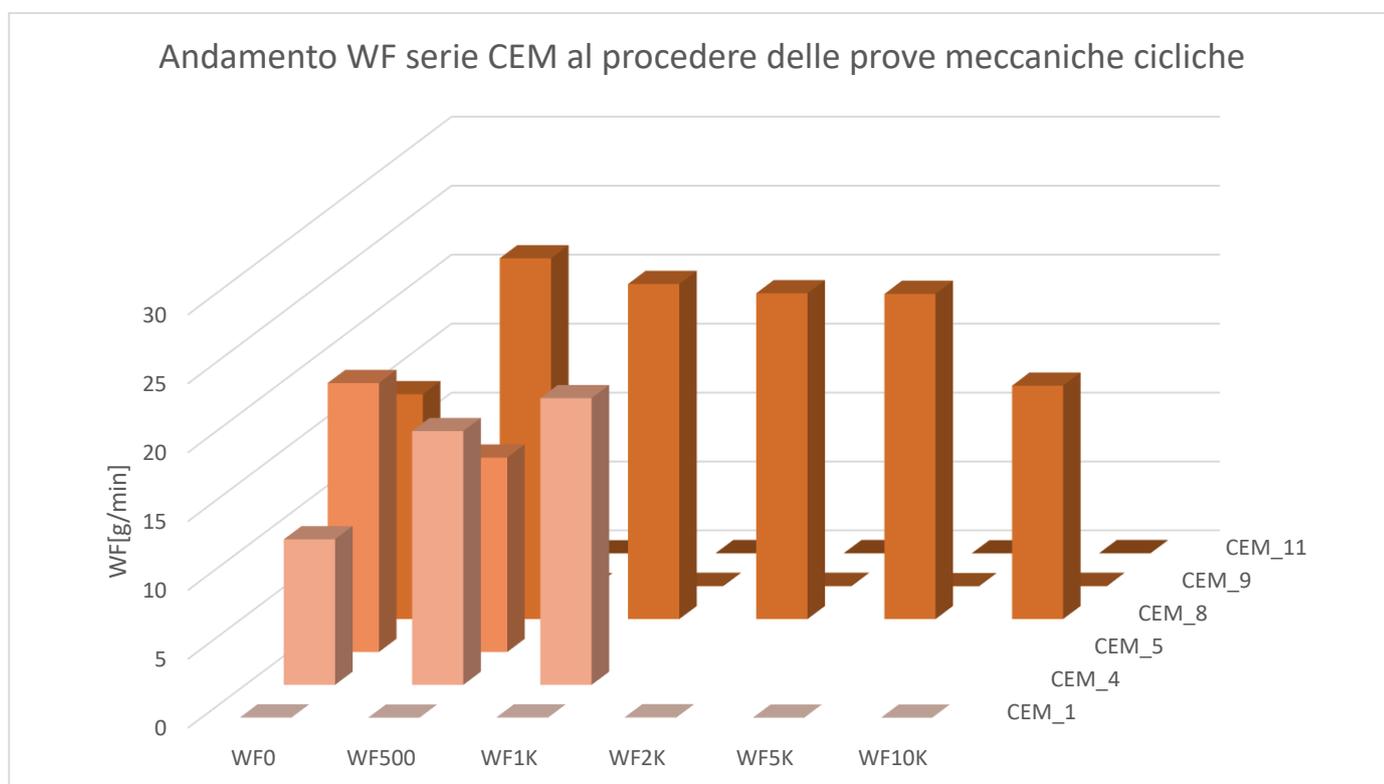


Figura 104 Grafico andamento WF SERIE CEM al procedere delle prove cicliche meccaniche

Anche in questo caso, come visto nella serie PET, dall'andamento ottenuto dei provini (Figura 104) che hanno superato con successo anche la prova da 10.000 cicli, si nota come, in alcuni casi il flusso d'acqua diminuisce con il progressivo aumento del numero di cicli a carico costante. Nel caso del CEM_4 però si assiste ad un aumento del valore del WF: in questo caso si osserva effettivamente un danneggiamento interfaccia PU-matrice. Probabilmente la reattività residua del PU post-riparazione non è stata sufficiente a migliorare il comportamento del sistema al procedere delle prove. Inoltre, si nota come CEM_4 e CEM_5, caratterizzati da un valore iniziale di WF0 comunque rilevante, sono andati incontro a rottura molto prima rispetto ad altri provini della stessa serie ma caratterizzati da un valore di WF0 inferiore: questo dimostra come sia particolarmente importante il valore di WF0, poiché provini con WF0 trascurabile hanno maggiore probabilità di supportare con successo le prove

di fatica meccanica, grazie ad una riparazione ad opera del PU migliore. Ciò è dimostrato anche dall'andamento di altri provini della serie come CEM_1, CEM_8, CEM_9 e CEM_11.

A questo punto la fase di test dei provini è stata interrotta.

Successivamente al test di WF10.000 eseguito dallo studente Aamer, i provini sono stati conservati in un contenitore sigillato per circa 20 mesi, al riparo da eventuali fonti esterne di degradazione. Durante questo periodo potrebbe essere avvenuta una degradazione naturale del poliuretano, e, di conseguenza una degradazione dell'interfaccia PU-matrice cementizia.

Le prove sono state riprese durante questo lavoro di tesi e sono stati continuati gli step relativi alle prove cicliche per valutare ulteriormente il comportamento del sistema autoriparato sollecitato da altri carichi ciclici e, soprattutto a distanza di circa 20 mesi dall'ultimo test eseguito.

Ripetizione test WF10K su CEM a distanza di 20 mesi

Per valutare l'eventuale degrado naturale del poliuretano avvenuto durante questo periodo di inattività di test, è stato ripetuto il test di WF10K sui rovinati.

È stata eseguita dunque una nuova prova di water flow per valutare come varia il valore di flusso di acqua a distanza di circa 20 mesi dall'ultimo test di WF, quindi, valutare come detto un eventuale aumento del flusso dovuto ad un invecchiamento naturale del PU, una successiva deteriorazione della interfaccia matrice cementizia-PU ed un aumento della quantità di acqua passante attraverso la fessura durante il test.

Tabella 25 WF10k e WF10k+20 mesi serie CEM.

Nome provino	WF10k [g/min]	WF10k 20 mesi [g/min]
CEM_1	0,00	0
CEM_8	16,93	10.91
CEM_9	0,03	0
CEM_11	0,05	0

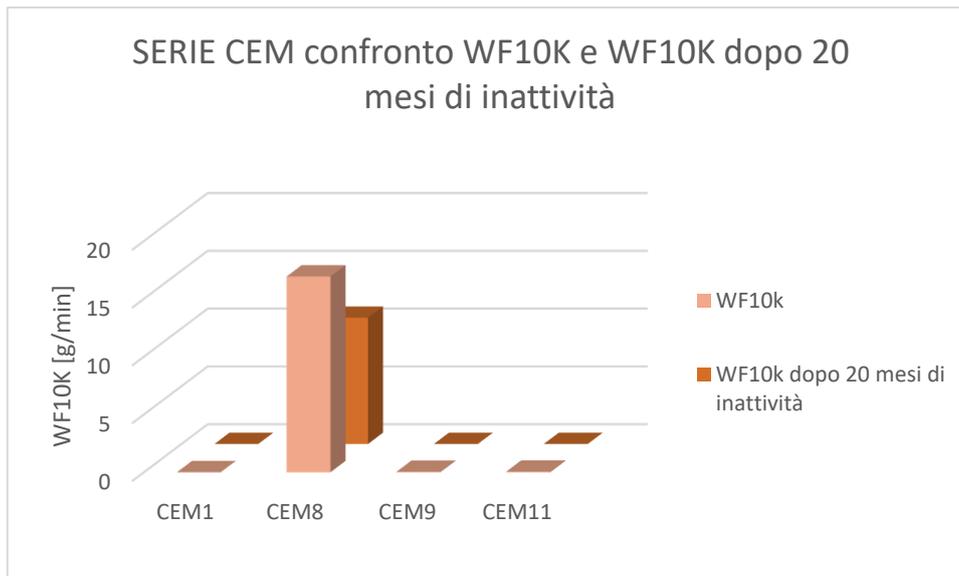


Figura 105 Grafico confronto WF10K e WF10K+20mesi SERIE CEM.

In questo caso (Tabella 25 e Figura 105), a differenza di quanto apprezzato dai risultati della serie PET, non si osserva una variazione peggiorativa in termini di WF, anzi, al contrario si osserva un miglioramento nel caso del CEM_8.

CEM_1, CEM_9 e CEM_11 hanno continuato ad avere un valore di WF pari a 0.

Continuo prove cicliche meccaniche su serie CEM

Successivamente, sono state condotte le altre prove meccaniche di invecchiamento accelerato, imponendo ai provini altri cicli di sollecitazioni, utilizzando gli stessi parametri; gli step ulteriori eseguiti sono stati in serie: 20K, 40K, 71.5K, fino ad un cumulativo di 175000 cicli per ogni provino sopravvissuto a conclusione dell'ultima prova.

Ad ogni step, per valutare il danno effettivamente indotto dagli stress ciclici, è stato eseguito un test di WF.

Si riporta di seguito (Tabella 26) e Figura 106) l'andamento dei valori di WF al variare delle prove cicliche.

Tabella 26 WF serie CEM al procedere delle prove cicliche meccaniche e numero di cicli a frattura (N_f).

Nome provino	WF[g/min]									N_f
	0	500	1k	2k	5k	10k	20k	40k	71.5k	
CEM_1	0,02	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	-	-	5.2701
CEM_3	26,3	-	-	-	-	-	-	-	-	69
CEM_4	10,57	18,43	20,82	-	-	-	-	-	-	1.716
CEM_5	19,53	14,12	-	-	-	-	-	-	-	1369
CEM_6	31,97	-	-	-	-	-	-	-	-	21
CEM_8	16,33	26,18	24,32	23,65	23,60	16,95	13,88	-	-	53.858
CEM_9	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,03	0,00	-	-	45.675
CEM_11	0,02	0	0,02	0,02	0	0,02	0,02	0	0	>150.000

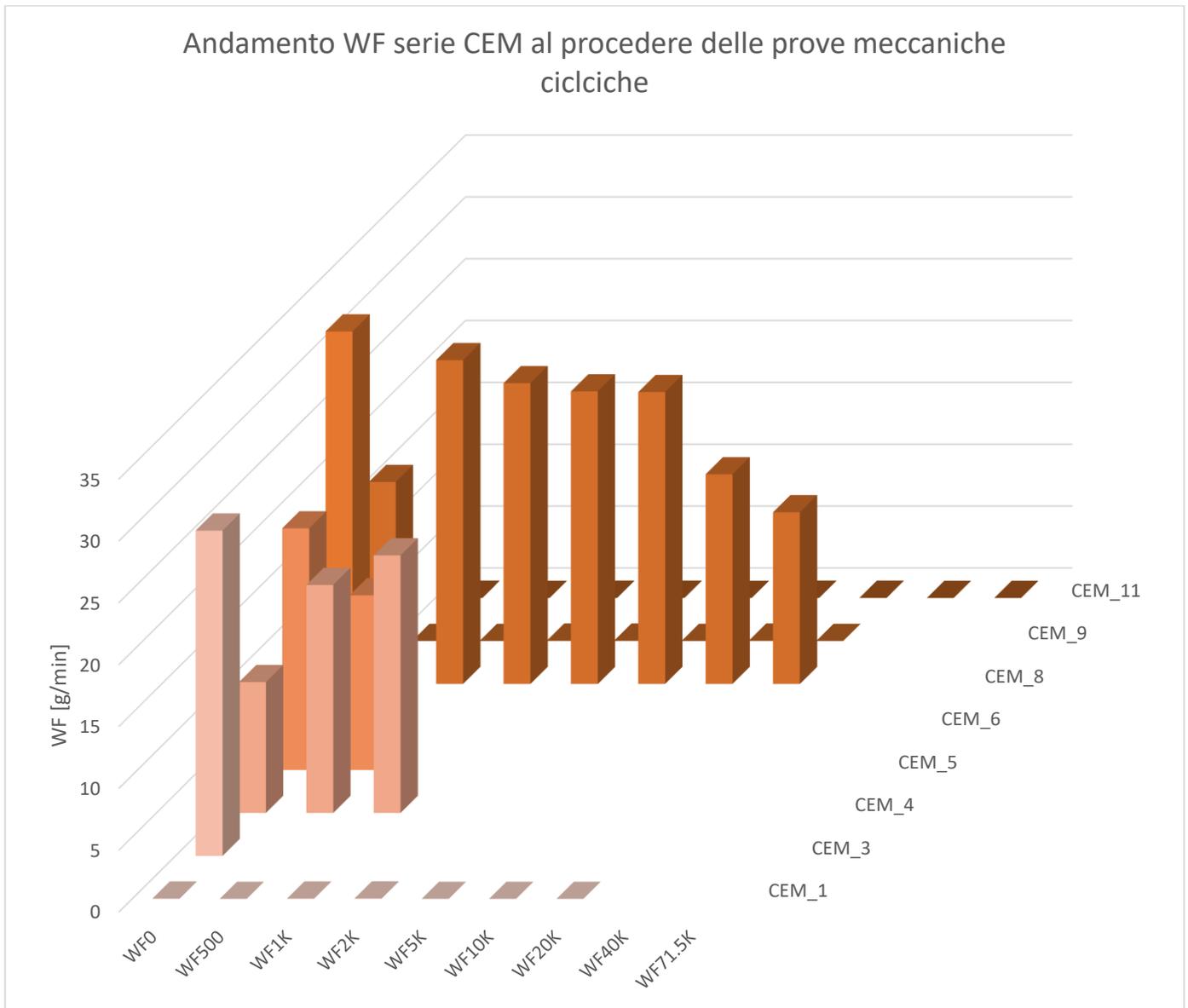


Figura 106 Grafico andamento WF SERIE CEM al procedere delle prove cicliche meccaniche.

Analizzando i valori di WF ottenuti (Figura 106), si nota come l'unico provino della serie CEM ad aver superato con successo tutte le prove cicliche, raggiungendo un cumulativo di 175000, è il provino CEM_11, che aveva ed ha mantenuto un valore costante pari a 0 di WF.

Questo conferma che se il processo di riparazione iniziale della fessura ad opera del PU è ottimale, dunque dimostrato da un valore di WF0 pari 0, il provino, con molta probabilità avrà una risposta alle sollecitazioni meccaniche cicliche ottimale.

Comunque, in alcuni casi come CEM_1 e CEM_9, aventi un valore di WF0 iniziale pari a zero, si è osservata una rottura durante la prova di 20000 cicli.

Particolare risulta invece il comportamento del provino CEM_8 in cui si assiste ad una diminuzione progressiva del valore di WF registrato al procedere delle prove cicliche, prima della rottura durante la prova da 20.000 cicli.

A questo punto si è deciso di non procedere ulteriormente con i test ciclici meccanici: i provini (CEM_11) hanno resistito ad un numero molto elevato di cicli. Si può dunque ipotizzare che in queste condizioni di carico ciclico, i provini avranno vita infinita.

5.5.4 PUC

Per quanto riguarda le prove di tipo ciclico meccanico sui provini della serie PUC, queste sono state condotte sui provini selezionati come detto al paragrafo 5.3.5. Anche in questo caso, per la scelta degli opportuni valori di carico massimo e carico minimo del test, sono state fatte alcune osservazioni. In particolare, è stato osservato come già fatto per i casi precedenti, il valore di picco delle prove di ricarica meccanico statico; questo valore, viene preso come valore di resistenza medio caratteristico della serie in questione.

Il massimo valore di forza è stato impostato prendendo circa il 70% del valore medio di picco ottenuto dalle prove di ricarica statico, mentre per il minimo è stato scelto di utilizzare circa il 10% dello stesso valore.

Una seconda osservazione riguarda il tipo di poliuretano che è stato introdotto all'interno delle capsule della serie PUC: questo, seppur introdotto a distanza di 3 anni dalla data di consegna del produttore, contiene infatti degli acceleranti di reazione che garantiscono una migliore reattività del poliuretano e, di conseguenza una migliore riparazione della fessura. Ci si aspetta dunque un miglior comportamento dei provini in risposta alle prove cicliche.

Inoltre, vi è la necessità di ottenere dei risultati quanto più possibile confrontabili tra le varie serie testate mantenendo, quanto più possibile, l'uniformità delle condizioni di test

In definitiva, tenendo conto di queste osservazioni, i valori di massimo e minimo scelti per la prova sono stati 600N-80N, rispettivamente corrispondenti a circa il 10% e al 70% di circa 860N cioè il valore medio delle curve di ricarica statico della serie.

Tabella 27 WF serie PUC al procedere delle prove cicliche meccaniche e numero di cicli a frattura (N_f).

Nome provino	WF[g/min]							N_f
	0	500	1k	2k	5k	10k	20k	
PUC_1	0,00	0,00	-	-	-	-	-	1.283
PUC_2	11,23	11,70	6,07	4,43	5,22	4,23	-	18.674
PUC_4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	>38.500

Andamento WF serie PUC al procedere delle prove meccaniche cicliche

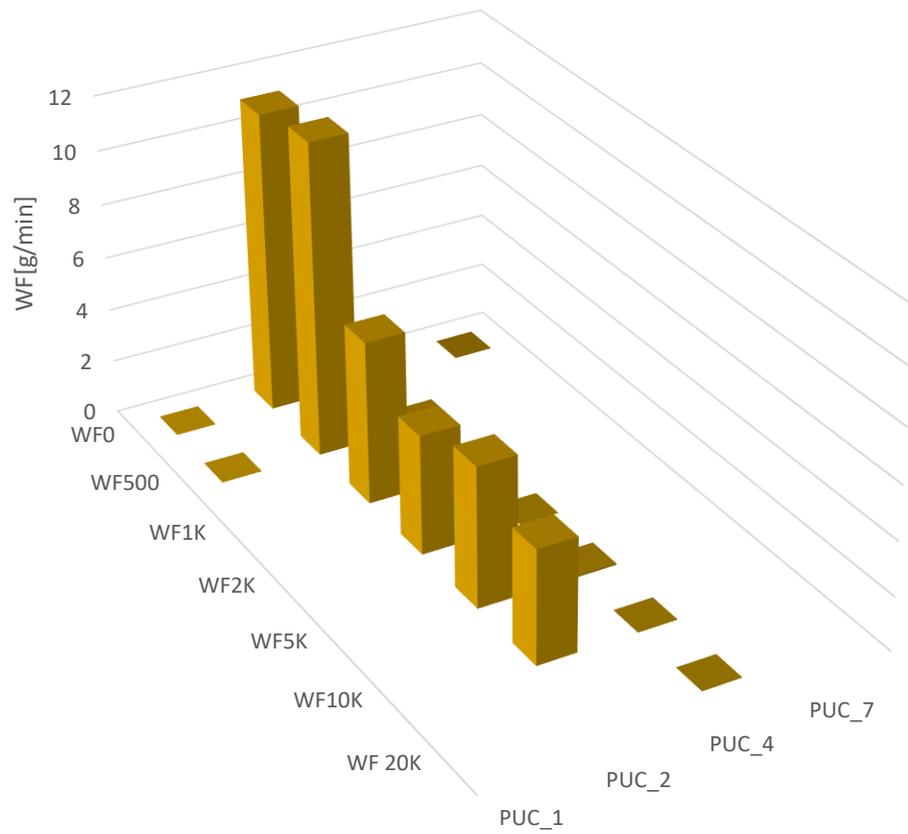


Figura 107 Grafico andamento WF serie PUC al procedere delle prove meccaniche cicliche,

Il provino PUC_1 è andato a rottura durante la prova di 1000 cicli.

Analizzando in generale l'andamento del WF (Tabella 27 e Figura 107), si nota come il provino PUC_4, che ha inizialmente mostrato un WF0 nullo, indice di una ottima riparazione della fessura ad opera della resina poliuretana, ha superato con successo tutte le prove.

Al contrario, il provino PUC_7, in cui il poliuretano aveva riempito il tubo per il water flow e di conseguenza non aveva richiuso in modo ottimale la fessura, è andato incontro a rottura già nella rampa di precarico che precede l'inizio del carico ciclico durante il test da 500 cicli.

Nel caso invece del provino PUC_2 si osserva, come in altri casi di altre serie precedentemente mostrate, una graduale diminuzione del WF registrato. Anche in questo caso si può ipotizzare che le prove cicliche abbiano portato il poliuretano ancora non reagito alle 2 estremità della capsula, rimasto sigillato ad opera del poliuretano che ha realizzato effettivamente la riparazione, a reagire e provocare un ulteriore miglioramento del comportamento del sistema.

5.6 PROVE CICLICHE TERMICHE

La stabilità delle prestazioni di autoriparazione sotto l'effetto delle sollecitazioni termiche è stata valutata sottoponendo prima i provini pre-fessurati e autoriparati a sequenze di cicli termici (come descritto nel paragrafo 4.8 e poi valutando l'efficienza di tenuta mediante prove di flusso d'acqua eseguite alla fine di ogni sequenza.

I provini sono stati sottoposti a sequenze di cicli termici nell'armadio termico 10-D1429/AT, Controls SpA. Ogni ciclo termico ha avuto una durata complessiva di 24 ore e consisteva in un'isoterma di 8 ore a -20 °C, una rampa di riscaldamento di ca. 0,3 °C/min fino a 50 °C, un'altra isoterma di 8 ore e una rampa di raffreddamento di ca. 0,3 °C/min fino a -20 °C (Figura 108).

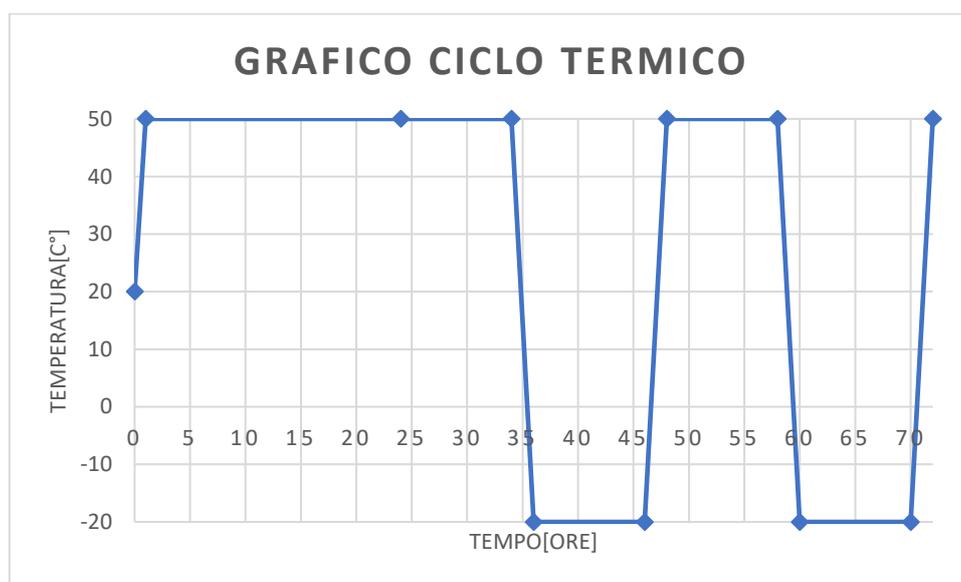


Figura 108 Grafico Temperature-tempo ciclo termico.

Sulla base dei parametri di prova adottati, l'equazione descritta al paragrafo 4.8.1 ha permesso di calcolare un fattore di accelerazione AF relativo all'esperimento di cicli termici come $AF \cong 100$. Di conseguenza, la durata di una sequenza di cicli termici di 11 giorni corrisponde a 3 anni di esposizione alla variazione termica reale (ordinaria).

Analogamente alle prove cicliche meccaniche, anche nel caso del ciclo termico l'andamento dell'efficienza di tenuta non è uniformemente decrescente con il progredire della prova.

La spiegazione di questo comportamento potrebbe risiedere ancora nella possibile ostruzione creata da granelli di sabbia sciolti o particelle di cemento che possono essere spostate durante le ripetute prove di scorrimento dell'acqua e possono accumularsi tra le facce della fessura o all'interfaccia malta-poliuretano. Per verificare ciò, anche alcuni esemplari della serie REF sono stati sottoposti alla stessa procedura di prova, ed è stata espressa la loro efficienza di tenuta al termine della generica sequenza di cicli termici in funzione dei loro valori di portata d'acqua corrente e iniziale. Infatti, anche nei campioni REF è stato riscontrato un aumento dell'efficienza di tenuta (dal valore zero iniziale), sebbene la loro permeabilità sia rimasta significativamente superiore rispetto alla serie autoriparate.

5.6.1 PUF

Tabella 28 Ciclo termico serie PUF.

Nome provino	INIZIO PRIMO CICLO TERMICO	FINE PRIMO CICLO TERMICO	NUMERO DI CICLI TERMICI	GIORNI DI TEST IN LAB	CORRISPONDENZA GIORNI NATURALI DI INVECCHIAMENTO
PUF_11	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUF_12	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUF_13	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUF_14	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUF_15	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUF_16	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122

	INIZIO SECONDO CICLO TERMICO	FINE SECONDO CICLO TERMICO	NUMERO DI CICLI TERMICI	GIORNI DI TEST IN LAB	CORRISPONDENZA GIORNI NATURALI DI INVECCHIAMENTO
PUF_11	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUF_12	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUF_13	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUF_14	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUF_15	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUF_16	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122

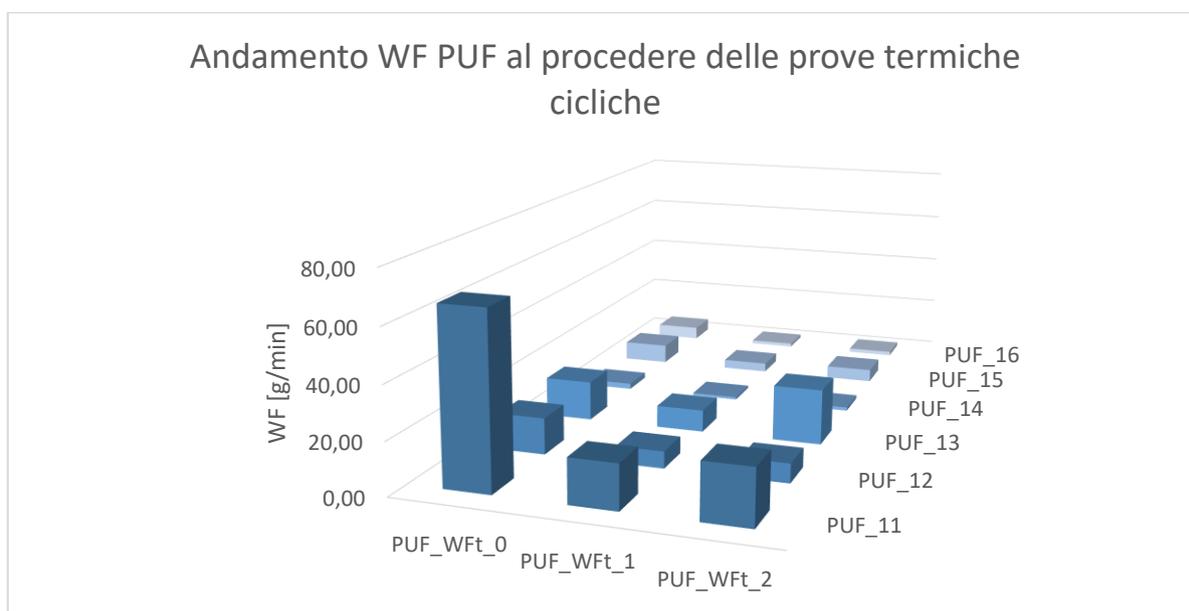


Figura 109 Grafico andamento WF serie PUF al procedere delle prove termiche.

5.6.2 CEM_E

Tabella 29 Ciclo termico serie CEM_E.

Nome provino	INIZIO PRIMO CICLO TERMICO	FINE PRIMO CICLO TERMICO	NUMERO DI CICLI TERMICI	GIORNI DI TEST IN LAB	CORRISPONDENZA GIORNI NATURALI DI INVECCHIAMENTO
CEM_E1	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
CEM_E2	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
CEM_E3	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
CEM_E4	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
CEM_E5	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
	INIZIO SECONDO CICLO TERMICO	FINE SECONDO CICLO TERMICO	NUMERO DI CICLI TERMICI	GIORNI DI TEST IN LAB	CORRISPONDENZA GIORNI NATURALI DI INVECCHIAMENTO
CEM_E1	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
CEM_E2	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
CEM_E3	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
CEM_E4	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
CEM_E5	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
	INIZIO TERZO CICLO TERMICO	FINE TERZO CICLO TERMICO	NUMERO DI CICLI TERMICI	GIORNI DI TEST IN LAB	CORRISPONDENZA GIORNI NATURALI DI INVECCHIAMENTO
CEM_E1	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
CEM_E2	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
CEM_E3	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
CEM_E4	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
CEM_E5	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122

Andamento WF serie CEM al procedere delle prove termiche cicliche

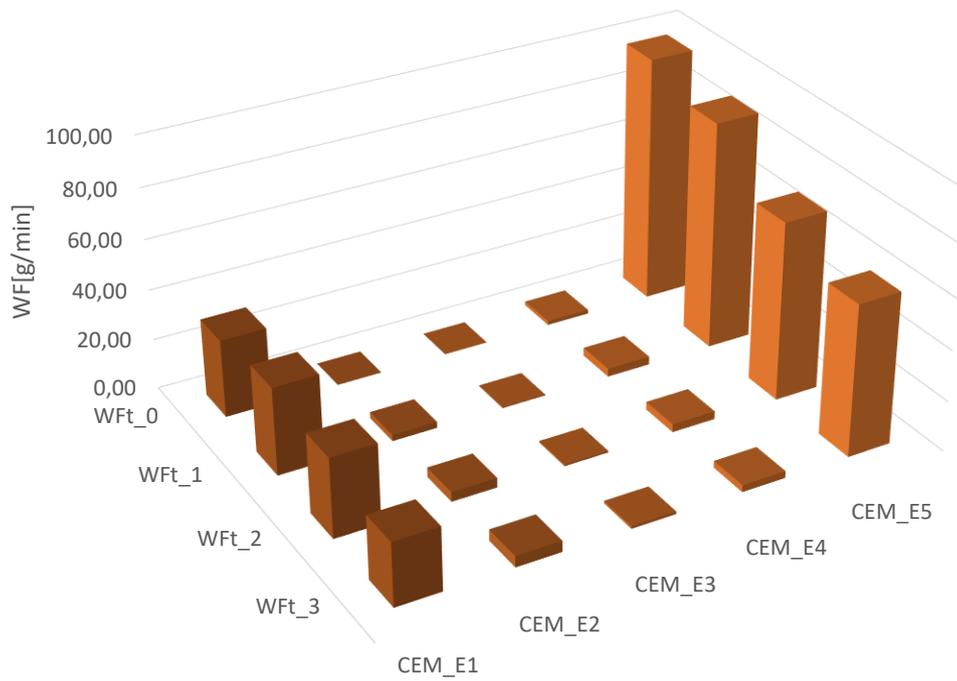


Figura 110 Grafico andamento WF serie CEM_E al procedere delle prove termiche.

5.6.3 PUC

Tabella 30 Cicli termici serie PUC.

Nome provino	INIZIO PRIMO CICLO TERMICO	FINE PRIMO CICLO TERMICO	NUMERO DI CICLI TERMICI	GIORNI DI TEST IN LAB	CORRISPONDENZA GIORNI NATURALI DI INVECCHIAMENTO
PUC_10	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUC_11	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUC_12	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUC_13	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUC_14	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUC_15	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122
PUC_16	12/01/2023	23/02/2023	11	12	1122

	INIZIO SECONDO CICLO TERMICO	FINE SECONDO CICLO TERMICO	NUMERO DI CICLI TERMICI	GIORNI DI TEST IN LAB	CORRISPONDENZA GIORNI NATURALI DI INVECCHIAMENTO
PUC_10	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUC_11	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUC_12	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUC_13	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUC_14	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUC_15	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
PUC_16	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122

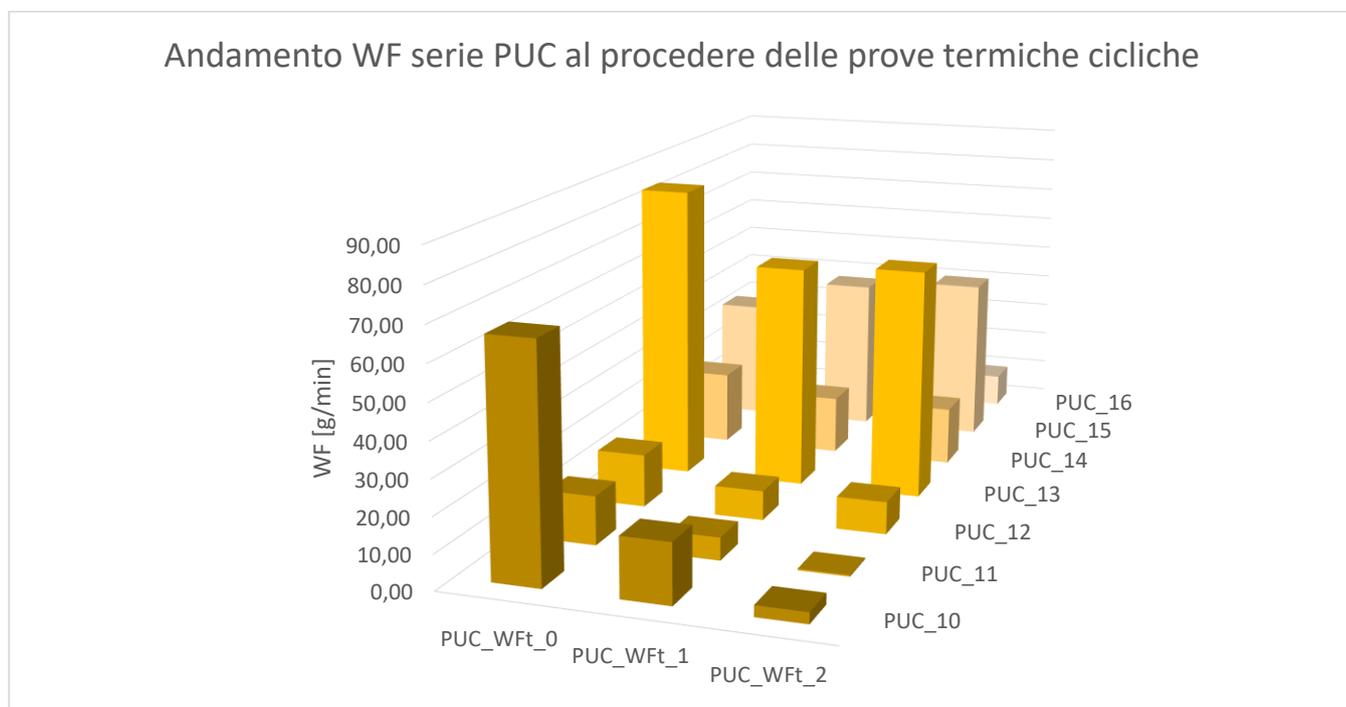


Figura 111 Andamento WF serie PUC al procedere delle prove termiche cicliche.

5.6.4 REFX

Tabella 31 Cicli termici serie REFX.

Nome provino	INIZIO PRIMO CICLO TERMICO	FINE PRIMO CICLO TERMICO	NUMERO DI CICLI TERMICI	GIORNI DI TEST IN LAB	CORRISPONDENZA GIORNI NATURALI DI INVECCHIAMENTO
REF1	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
REF3	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
REF4	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
REF5	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
REF7	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
REF8	01/12/2022	12/12/2022	11	12	1122
	INIZIO SECONDO CICLO TERMICO	FINE SECONDO CICLO TERMICO	NUMERO DI CICLI TERMICI	GIORNI DI TEST IN LAB	CORRISPONDENZA GIORNI NATURALI DI INVECCHIAMENTO
REF1	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
REF3	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
REF4	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
REF5	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
REF7	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
REF8	12/01/2023	23/01/2023	11	12	1122
	INIZIO TERZO CICLO TERMICO	FINE TERZO CICLO TERMICO	NUMERO DI CICLI TERMICI	GIORNI DI TEST IN LAB	CORRISPONDENZA GIORNI NATURALI DI INVECCHIAMENTO
REF1	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
REF3	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
REF4	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
REF5	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
REF7	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122
REF8	08/02/2023	20/02/2023	11	12	1122

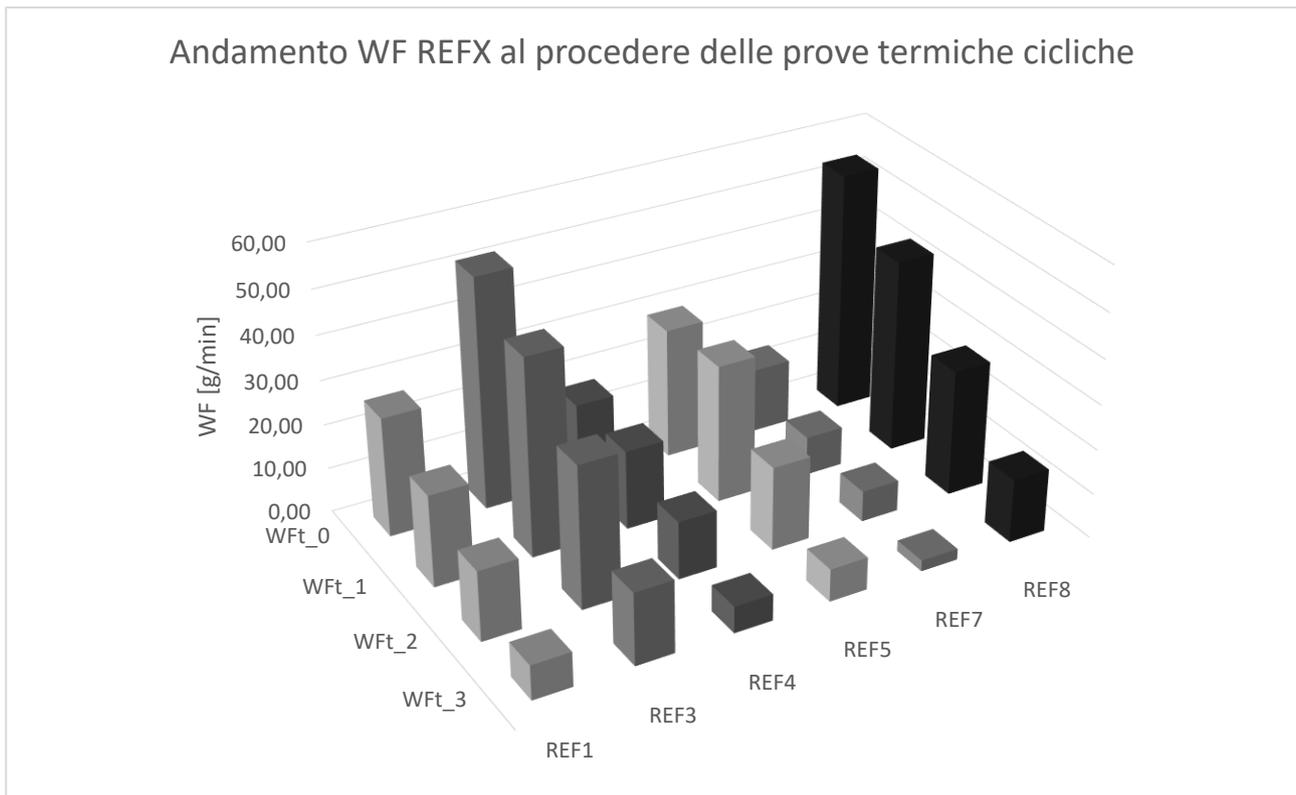


Figura 112 Andamento WF serie REFx al procedere delle prove termiche cicliche.

Analisi dei risultati

Analizzando l'andamento dell'evoluzione dei valori di WF delle varie serie (Tabelle 28-31 e Figure 109-112), in analogia al caso delle prove meccaniche cicliche, anche in questo caso ci si aspettava un peggioramento del comportamento del sistema, dunque un progressivo aumento del valore di WF al procedere delle prove cicliche termiche. In realtà i risultati mostrano un andamento variabile, ma soprattutto con una tendenza in generale opposta a quella attesa: molti provini hanno mostrato un valore di WF decrescente con l'avanzare delle prove.

È possibile che la sollecitazione termica ciclica abbia favorito il progressivo deterioramento dell'interfaccia poliuretano-malta, peggiorando l'efficacia di sigillatura, ma che questo fenomeno sia in parte mascherato dall'ostruzione creata da grani di sabbia o cemento, che possono muoversi durante le ripetute prove di WF e accumularsi tra le facce della fessura o all'interfaccia poliuretano-malta. La performance dei materiali autoriparati si mantiene comunque superiore rispetto a quella dei materiali fessurati standard, anche per un numero di cicli termici equivalente a 9 anni di invecchiamento naturale.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono state applicate le tecniche per la realizzazione di sistemi *self-healing* con tecnologia di macroincapsulamento che corrispondono allo stato dell'arte ed è stata indagata la capacità del poliuretano macroincapsulato, scelto come agente riparante, nelle sue diverse formulazioni e diverse condizioni di utilizzo, di resistere ad azioni dannose cicliche termiche e meccaniche. Ne è stata dunque valutata sperimentalmente la stabilità delle prestazioni autoriparanti. Per far questo sono state eseguite in sequenze successive prove di flessione ciclica a forza controllata comprese tra il 10% e il 70% della resistenza stimata post autoriparazione e prove termiche cicliche con un intervallo di temperatura compreso tra -20 °C e +50 °C. Alla fine di ogni sequenza sono state eseguite prove di WF per analizzare l'evoluzione dell'efficienza di tenuta.

Dal punto di vista della preparazione materiale del sistema di *self-healing*, i risultati hanno mostrato che nella maggior parte dei casi, la realizzazione di capsule e provini è stata eseguita in modo corretto, ed è stato dunque possibile caratterizzare il sistema. In altri casi però, pur eseguendo con precisione le tecniche di realizzazione, la presenza di minimi difetti del sistema durante queste fasi può portare al non corretto funzionamento del sistema *self-healing*; ad esempio, durante la fase di preparazione delle capsule, risulta fondamentale la fase di impermeabilizzazione interna della capsula, ai fini dell'introduzione dell'agente riparante, per evitare l'indurimento del poliuretano prima del *triggering*, che annullerebbe l'effetto *self-healing*.

Analizzando i risultati di caratterizzazione del sistema autoriparato, si nota come nella fase di prefessurazione è stata realizzata in tutti i casi una singola fessura che ha portato, di conseguenza, all'attivazione del sistema *self-healing* come voluto. D'altra parte, non si è riusciti ad ottenere dei valori di apertura di fessura uguali per tutti i provini delle serie valutate, a causa di imperfezione connaturate al sistema stesso e a problemi di controllo della macchina. Questo se da una parte porta all'ottenimento di sistemi unici, caratterizzati ognuno da una diversa apertura di fessura, dall'altra permette di verificare quale apertura di fessura possa essere effettivamente riparata ad opera del poliuretano, che nei casi studiati in questo lavoro di tesi andavano da circa 300 micron a circa 500 micron.

Valutando i risultati ottenuti a seguito della autoriparazione iniziale, in particolare in termini di recupero di efficienza meccanica, valutata con prove di tipo meccanico statico, si osserva che la migliore risposta è stata riscontrata nella serie PUC: in questi casi, si è ottenuto un valore di EM anche del 97%. Possiamo in definitiva ipotizzare che un'attivazione tardiva del sistema *self-healing* contenente resina poliuretanicica di tipo Carbostop C, non comporta necessariamente una perdita di proprietà di efficienza meccanica del sistema autoriparato.

In termini di permeabilità iniziale del sistema, si nota in tutte le serie valutate un recupero importante: infatti confrontando i valori di WF0 delle serie di provini autoriparati, indipendentemente dalla particolare serie, si nota una grande differenza con i valori di WF0 dei provini di riferimento. Mentre in questi ultimi il valore di WF0 medio è stato di 51,5 g/min, nelle serie PUF, PUC, CEM e PET si è assestato a 13.9, 24.7 , 27.4 e 13.6 g/min rispettivamente con una

riduzione significativa della permeabilità, fino a raggiungere l'impermeabilità completa in 16 casi su 60.

I risultati riguardanti le prove meccaniche cicliche mostrano come per tutte le tipologie di agente riparante studiate, i provini sono stati mediamente in grado di sostenere a lungo i carichi ciclici dopo l'autoriparazione iniziale. Solo in 5 casi la rottura è avvenuta sotto i 100 cicli, in tutti gli altri la resistenza a fatica è stata sufficientemente alta da consentire di superare i 1000 cicli e in 5 casi di mantenere l'integrità oltre i 150000 cicli.

Nel caso della serie PUF, in cui è stata introdotta una resina poliuretanica con reattività inferiore, non è stata riscontrata una netta differenza di capacità di resistere alle sollecitazioni cicliche come si poteva ipotizzare.

Inoltre, analizzando in generale l'andamento del WF in funzione del numero di cicli, si nota persino un miglioramento del sistema, cioè una diminuzione progressiva della permeabilità. Tale comportamento potrebbe essere spiegato dal fatto che una parte dell'agente riparante contenuto nella capsula potrebbe rimanere non reagito anche dopo la riparazione iniziale e lo stress meccanico ciclico potrebbe innescare un'ulteriore reazione di questa quantità residua di resina, migliorando così l'efficacia della sigillatura.

Dai risultati ottenuti in seguito alle prove cicliche termiche, per tutte le tipologie di agente riparante studiate, i provini sono stati mediamente in grado di sostenere anche sollecitazioni termiche cicliche. Tuttavia, l'andamento del WF in funzione dei cicli termici non presenta una tendenza netta, ma piuttosto delle oscillazioni. È possibile che la sollecitazione termica ciclica favorisca il progressivo deterioramento dell'interfaccia poliuretano-malta, peggiorando l'efficacia di sigillatura, ma che questo fenomeno sia in parte mascherato dall'ostruzione creata da grani di sabbia o cemento, che possono muoversi durante le ripetute prove di WF e accumularsi tra le facce della fessura o all'interfaccia poliuretano-malta. La performance dei materiali autoriparanti si mantiene comunque superiore rispetto a quella dei materiali fessurati standard, anche per un numero di cicli termici equivalente a 9 anni di invecchiamento naturale.

In definitiva, una risposta soddisfacente è stata osservata per entrambi i precursori poliuretanici commerciali qui utilizzati come agenti riparanti, evidenziando la loro capacità di resistere ai cicli flessionali (in diversi casi fino a 150k cicli) senza diminuire significativamente la loro efficienza di tenuta. In molti casi si è registrato anche un miglioramento. Un comportamento simile è stato riscontrato anche in condizioni di cicli termici.

Se da una parte l'effetto migliorativo in termini di proprietà risulta evidente da questo e molti altri studi condotti, dall'altro, restano ancora molti gli aspetti su cui lavorare. Portare avanti la sperimentazione di questi sistemi è molto importante per ottenere ancora informazioni sul loro comportamento nell'ottica di una futura svolta, nel momento dell'effettiva applicazione, in ambito edilizio. Restano inoltre ancora molte valutazioni da fare: aspetti relativi al metodo di produzione delle capsule per implementare il processo di produzione al settore industriale e garantire la possibilità di produrre capsule in grandi quantità (scale-up); capire come ottenere la distribuzione

desiderata delle capsule all'interno del getto; favorire il posizionamento delle capsule nelle parti esterne del getto dell'elemento in calcestruzzo, cioè dove si avrà la formazione di fessure; garantire la presenza di capsule in prossimità di punti particolarmente sollecitati della struttura.

Comunque, ad oggi il livello di sperimentazione di *self-healing* con sistemi macroincapsulati con agente riparante a base poliuretana è da considerarsi a livello di TRL 4 (Technology Readiness Level)[33]: è stata dimostrata l'effettiva efficienza dell'applicazione, ma restano ancora da portare avanti le fasi di sperimentazione per validare ulteriormente la tecnologia in laboratorio ed ampliare la conoscenza e lo studio del sistema per garantirne l'ottimale utilizzo nell'ambito edilizio.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

[1] Collepari, "Scienza e Tecnologia del Calcestruzzo", Hoepli.

[2] "Manuale dei Materiali per l'Ingegneria", AIMAT, Autori Vari, Ed. McGraw Hill Libri Italia, Milano, 1996.

[3] "Il calcestruzzo", V.A. Rossetti, Ed. McGraw Hill Libri Italia, Milano, 2003.

[4] M. Lucco Borlera, C. Brisi, Tecnologia dei materiali e chimica applicata, Levrotto & Bella, 1992

[5] <http://www.enco-journal.com/abc/c.html>

[6] P. Pedferri, L. Bertolini, La durabilità del calcestruzzo armato, con CD ROM, ISBN 88 386 0845-Ed. Mc Graw-Hill, 2000

[7] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, R. Polder, Corrosion and protection of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair; Wiley, 2004

[8] Wael Aamer , Materiali cementizi auto-riparanti: Valutazione dell'efficienza di riparazione di capsule cementizie e in PET riciclato, Relatore Jean Marc Tulliani, Torino 2021

[9] Leoni Elisa, Schiume poliuretatiche nell'ingegneria tissutale, 2016 – 2017

[10] Experimental analysis of self-healing cement-based materials incorporating extruded cementitious hollow tubes, Alessandra Formia, Sara Irico, Federica Bertola, Fulvio Canonico, Paola Antonaci, Nicola Maria Pugno and Jean-Marc Tulliani

[11] T. Van Mullem, G. Anglani, M. Dudek, H. Vanoutrive, G. Bumanis, C. Litina, et al., Addressing the need for standardization of test methods for self-healing concrete: an inter-laboratory study on concrete with macrocapsules, Sci. Technol. Adv. Mater. 21, 1, 661–682 (2020)

[12] N. De Belie, E. Gruyaert, A. Al-Tabbaa, P. Antonaci, C. Baera, D. Bajare, et al., A Review of Self-Healing Concrete for Damage Management of Structures, Adv. Mater. Interfaces. 5, 1800074 (2018)

- [13] G. Anglani, T. Van Mullem, J.-M. Tulliani, K. Van Tittelboom, N. De Belie, et al., Durability of self-healing cementitious systems with encapsulated polyurethane evaluated with a new pre-standard test method, *Mater. Struct.* 55, 143 (2022)
- [14] K. Van Tittelboom, N. De Belie, D. Van Loo, P. Jacobs, Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent, *Cem. Con. Compos.* 33, 497–505 (2011)
- [15] V. Cappellesso, D. Di Summa, P. Pourhaji, N. Prabhu Kannikachalam, K. Dabral, L. Ferrara, et al., A review of the efficiency of self-healing concrete technologies for durable and sustainable concrete under realistic conditions, *Intern. Mater. Rev.* (2023)
- [16] E. Özbay, M. Sahmaran, HE Yücel, TK Erdem, M. Lachemi, VC Li, Effect of sustained flexural loading on self-healing of engineered cementitious composites, *J. Adv. Con. Technol.* 11, 5, 167–179 (2013)
- [17] G. Yildirim, A. Alyousif, M. Şahmaran, M. Lachemi, Assessing the self-healing capability of cementitious composites under increasing sustained loading, *Adv. Cem. Res.* 27, 10, 581–592 (2015)
- [18] V. Cappellesso, T. Van Mullem, E. Gruyaert, K. Van Tittelboom, N. De Belie, Stabilità dei prodotti autoriparanti nel calcestruzzo fessurato in condizioni cicliche di gelo-disgelo, in *Proc. del 18° Intern. Conf. sui materiali autoriparanti ICSHM22, 20-22 giugno 2022, Milano, Italia* (2022)
- [19] I. Justo- Reinoso, BJ Reeksting, A. Heath, S. Gebhard, K. Paine, Evaluation of Cyclic Healing Potential of Bacteria-Based Self-Healing Cementitious Composites, *Sustainability* 14, 11, 6845 (2022)
- [20] E. Cuenca, A. Tejodor, L. Ferrara, A methodology to assess crack-sealing effectiveness of crystalline admixtures under repeated cracking-healing cycles, *Constr. Build. Mater.* 179, 10, 619–632 (2018)
- [21] D. Snoeck, PA Smetryns, N. De Belie, Improved multiple cracking and autogenous healing in cementitious materials by means of chemically-treated natural fibres, *Biosyst. Ing.* 139, 87–99 (2015)
- [22] J. Feiteira, E. Gruyaert, N. De Belie, Self-healing of moving cracks in concrete by means of encapsulated polymer precursors, *Constr. Build. Mater.* 102, 671–678 (2016)
- [23] G. Anglani, J.-M. Tulliani, P. Antonaci, Behaviour of pre-cracked self-healing cementitious materials under static and cyclic loading, *Mater.* 13, 1149 (2020)
- [24] HJ Fabris, Stabilità termica e ossidativa degli uretani. In: C. Frisch, SL Reegen, D. Klempner, editori. *Progressi nella scienza e nella tecnologia dell'uretano*, vol. 4. Westport: tecnologico Pubblicazione, 89–111 (1976)
- [25] LA Escobar, WQ Meeker, A review of accelerated test models, *Stat. Sci.* 21, 4, 552–577 (2006)
- [26] U. Berardi, The impact of aging and environmental conditions on the effective thermal conductivity of several foam materials, *Energy* 182, 777–794 (2019)
- [27] L. Ferrara, T. Van Mullem, MC. Alonso, P. Antonaci, RP Borg, E. Cuenca, et al., Experimental characterization of the self-healing capacity of cement based materials and its effects on the material performance: A state of the art report by COST Action SARCOS WG2, *Constr. Build. Mater.* 167, 115-142 (2018)
- [28] <https://www-controls--group-com.translate.google.com/eng/thermal-properties/advanced-climatic-cabinets.php? x tr sl=en& x tr tl=it& x tr hl=it& x tr pt=sc>

[29] Idone G., *Conglomerati cementizi auto-riparanti*, Relatore Jean Marc Tulliani, Torino 2017

[30] Robella R., *Produzione di capsule estruse per materiali cementizi autoriparanti*, Relatore Jean Marc Tulliani, Torino 2015

[31] Carrillo Gonzalez S. I. e Paganelli G., *Sviluppo di nuove capsule polimeriche per materiali cementizi autoriparanti*, Relatore Jean Marc Tulliani, Paola Antonaci, Maria del Socorro Escalona, Torino 2017

[32] Scozzi S., *Aggiunta di microcapsule in vetro per sviluppare il self-healing del calcestruzzo*, Relatore Giuseppe Andrea Ferro, Luciana Restuccia, Torino 2017

[33] Nasa Technology Readiness Level scale.

PLASTIGEL3220SIGILLANTE

Sigillante impermeabile a base di thiokol

caratteristiche tecniche

Caratteristiche chimico/fisiche:

Natura chimica: polisolfurico bicomponente
Peso specifico: 1,55±0,05 kg/dm³
Colore: nero

Dati tecnici

Rapporti di impiego in peso: base 94 - indurente 6
Pot-life a 23°C e 50% UR: 60 min. Utilizzare l'indurente
 estivo lento per temperature > 27°C
Consumo (sezione di 1 cm²): circa 0,160 kg/m
Indurimento completo a 23°C: 7 giorni
Temperatura di esercizio: da -30°C a +50°C
*Riduzione volumetrica dopo
 indurimento:* < 4%

Caratteristiche meccaniche

Allungamento a rottura: > 450%
Allungamento massimo in esercizio: circa 25%
Durezza (ISO 868): 35±3 Shore A

PLASTIGEL 3220 SIGILLANTE

Sigillante impermeabile a base di thiokol

descrizione prodotto

Prodotto elastomerico a due componenti predosati.
Disponibile nella versione **fluid** per superfici orizzontali o **tixo** per superfici verticali.
Perfetta adesione a tutti i materiali: legno, ferro, lega leggera, vetro, tutti i tipi di plastica, ecc. opportunamente puliti e trattati.
Facile applicabilità, indurimento (vulcanizzazione) senza variazione apprezzabile di volume (ritiro).
Elasticità inalterabile nel tempo in quanto inattaccabile dall'ossigeno e dall'ozono.
Dopo l'indurimento si presenta come una gomma elastica, tenace, dotata di straordinarie caratteristiche che praticamente non variano tra i -30 e +80°C.

Campi principali di impiego:

Per sigillare opere in calcestruzzo e per sigillare e impermeabilizzare vetrate, finestre, strutture in legno, parquet all'esterno, ed inoltre per impedire corrosioni dovute a formazione di micropile che si realizzano in presenza di acqua, per contatto di metalli di natura diversa (es. leghe leggere, rame, bronzo, ecc. con acciaio).

ciclo applicativo

Preparazione delle superfici

Le superfici da sigillare devono essere accuratamente pulite e perfettamente asciutte. Pece, grassi, ruggine, residui di vecchie vernici devono essere completamente asportati.
Applicare a pennello una mano di PRIMER ETO, per superfici di calcestruzzo, legno e acciaio. Applicare una mano di PRIMER CINQUE, per superfici di vetro o leghe leggere.
Dopo i tempi previsti di sovrapposizione dei primers (v. Schede Tecniche relative) applicare il PLASTIGEL 3220 SIGILLANTE. Se trascorressero più di 24 ore, dall'applicazione del PRIMER ETO o più di 3 ore dall'applicazione del PRIMER CINQUE, riapplicare i primers, prima di applicare il PLASTIGEL 3220 SIGILLANTE.

Modalità di applicazione

Versare il contenuto della latta di indurente nella latta di base avendo cura di rimuovere tutto il prodotto dalle pareti e fondo della latta.
Procedere ad una accurata miscelazione (circa 5 minuti) con un'opportuna girante (chiedere uff. tecnico API).
L'applicazione viene fatta mediante una pistola ad estrusione a mano, su superficie trattata con i primers, nel rispetto dei tempi previsti (vedi Schede Tecniche relative).

Temperatura di applicazione

Temperature e umidità elevate accelerano l'indurimento. In condizioni normali (ca. 23°C e 50% UR) il tempo a disposizione per l'applicazione è di circa 1 ora. Dopo 24 ore dall'applicazione, in condizioni normali, le superfici sono pedonabili (assenza di appiccicosità). L'indurimento si completa entro 10-12 giorni. Dopodiché si possono tagliare eventuali sbavature e/o effettuare la carteggiatura.
Non è consigliabile applicare il materiale con temperature inferiori a 10°C e superiori a 35°C. In nessun caso si deve applicare al di sotto dei 5°C. La temperatura del supporto deve essere almeno 3°C al di sopra del punto di rugiada.

norme generali

Confezionamento
latte da kg 1 e kg 5 peso netto
(base + indurente)

Solventi per pulizia attrezzi
SOLVENTE N.1076

Norme di immagazzinaggio
Il materiale può essere conservato per 12 mesi se mantenuto in recipienti chiusi ed originali, in ambiente asciutto ed a temperatura compresa tra i 5°C e i 20°C.

Attrezzature
La ns. Società può fornire a richiesta le seguenti attrezzature:
1) Pistola a mano
2) Girante per sigillante
3) Pistole a mano per carnicce in plastica
4) Cernice in plastica
5) Controcoperchi per caricamento carnicce in plastica

Norme di igiene e Sicurezza
Materiali nocivi per ingestione, inalazione e prolungato contatto con la pelle.

Per ulteriori informazioni rivolgetevi all'Ufficio Tecnico Clienti e Distribuzione. Le nostre norme tecniche sono indicate nelle schede tecniche. Per ogni informazione rivolgetevi al nostro Ufficio Tecnico Clienti e Distribuzione. Per ogni informazione rivolgetevi al nostro Ufficio Tecnico Clienti e Distribuzione. Per ogni informazione rivolgetevi al nostro Ufficio Tecnico Clienti e Distribuzione.

pag 1/2

API spa Via Trieste 13 - 40138 Inghiraga - Goro (FE) - Tel. 059/010772.01.51 - Fax 059/010772.01.48

CarboStop F – CarboAdd X

Descrizione e Campi d'Impiego

Resina monocomponente a bassa viscosità, reattiva all'acqua, esente da CFC, solventi e plastificanti, utilizzata per le seguenti applicazioni:

- blocco di trasudamenti d'acqua
- iniezioni in fessure
- Iniezioni in profondità
- consolidamento di terreni
- iniezioni di tubi valvolari

Applicabile a una temperatura compresa tra 0°C e 40°C.

Caratteristiche Tecniche

I dati di seguito elencati sono relativi a valori ottenuti in laboratorio in reazione non contrastata. Nella messa in opera in cantiere essi possono subire variazioni dovute a scambi di calore fra la resina e l'ambiente circostante, in funzione delle caratteristiche della roccia o del terreno, dell'umidità, della pressione e di altri fattori.

Dati dei Componenti

		CarboStop F	CarboAdd X	Miscela	Norma
Densità a 25 °C	kg/m ³	1030 ± 30	960 ± 10		DIN 12791
Colore		marrone	giallastro		
Punto di Infiammabilità	°C	> 100	105 ± 5		DIN 53213
Viscosità a 5 °C	mPa*s	750 ± 80		330 ± 50	ISO 3219
Viscosità a 10 °C	mPa*s	470 ± 60			ISO 3219
Viscosità a 15 °C	mPa*s	310 ± 40			ISO 3219
Viscosità a 25 °C	mPa*s	160 ± 40	5 ± 2	90 ± 10	ISO 3219
Valore pH		n.d.	9,6 ± 0,5		DIN 19268

Dati della miscela

Temperatura	5 °C	10 °C	15 °C	25 °C	
Tempi di reazione con 10 % di acqua e 10 % CARBOADD X					
Inizio schiumatura	10"	10"	8"	7"	± 2"
Fine schiumatura	59"	50"	41"	41"	± 10"
Fattore di schiumatura	40 - 45				
Tempi di reazione con 10 % di acqua e 15 % CARBOADD X					
Inizio schiumatura	10"	8"	7"	6"	± 2"
Fine schiumatura	42"	37"	32"	28"	± 10"
Fattore di schiumatura	40 - 45				

CarboStop F – CarboAdd X

Proprietà meccaniche

Caratteristiche di sabbia di quarzo Iniettata, 0,063 – 0,2 mm			
Volume del Por	%	43	
Consumo di resina a 7 d	kg/m ³ di sabbia	118 ± 10	
Resistenza alla compressione a 7 gg	MPa	28 ± 3	DIN 53421
Deformazione alla rottura a 7 gg	%	6 ± 1	

Composizione e Caratteristiche

Componenti

CarboStop F è composto da isocianati modificati con ammorbidenti e additivi. CarboAdd X è un catalizzatore di reazione.

Sistema

CarboStop F reagisce a contatto con l'acqua che si trova nell'ambiente, creando una schiuma poliuretanica/poliurea. Il tasso di espansione della schiuma dipende in primo luogo dalla pressione di ritorno provocata dalla propagazione della resina nella struttura da sigillare, perciò fessure ampie o ghiaia daranno luogo a un elevato fattore di schiumatura, mentre fessure strette o sabbia fine daranno luogo a un basso fattore di espansione e ad un'elevata resistenza meccanica.

Prodotto Finale

Il CarboStop F indurito non si restringe né si gonfia a contatto con l'acqua.

Messa in opera

Prima dell'uso miscelare al CarboStop F il catalizzatore CarboAdd X. La miscela rimane stabile per almeno 8 ore senza che essa aumenti la sua viscosità. La miscela con CarboAdd X può presentare una membrana sulla superficie a causa della reazione con l'umidità contenuta nell'aria; questo, tuttavia, non ha nessuna influenza negativa sulla pompabilità della miscela stessa. La miscela CarboStop/CarboAdd viene convogliata analogamente a un materiale monocomponente, con pompa a mano o meccanica, e iniettata tramite packer all'interno della zona da trattare. La miscela aumenta di volume (schiumatura) al contatto con l'acqua e indurisce. Nel caso all'interno della zona iniettata non esistesse acqua in quantità sufficiente, questa può essere immessa prima o dopo l'iniezione del CarboStop/CarboAdd.

Contrariamente ai sistemi bicomponenti, CarboStop F non indurisce per ore all'interno dei tubi di iniezione poiché la sua reazione dipende dal contatto con l'acqua nella zona iniettata. CarboStop F è usato preferibilmente per bloccare flussi d'acqua in giunti con tubi valvolari preinstallati, tipo i tubi di iniezione CarboTech tipo Line. Subito dopo il blocco dell'acqua tramite l'applicazione di CarboStop F, iniettare CarboCrackSeal H per ottenere una sigillatura elastica permanente.

Subito dopo il termine dell'iniezione sciacquare la pompa con CarboSolv D, per prevenire la formazione di ostruzioni. In caso di pause tra un'applicazione e l'altra superiori a un giorno, e a fine lavoro, dopo la pulizia riempire la pompa con CarboSolv S.

Per il consolidamento del terreno CarboStop F viene utilizzato senza l'aggiunta di CarboAdd. Esso viene iniettato attraverso tubi a manchette o lance d'iniezione in sabbia umida o bagnata. Il raggio massimo d'iniezione è ca. 30 cm; con un raggio più ampio il nucleo centrale non subisce indurimento. La pressione di iniezione non dovrebbe essere superiore alla pressione da sovraccarico per evitare la frattura del suolo.

Avvertenze

Prima della messa in opera si raccomanda di conservare i prodotti per almeno 12 ore ad una temperatura minima di 15°C, in modo da ottenere la temperatura di lavorazione ideale (fra 15 e 30 °C). Nel riscaldare evitare assolutamente l'impiego di fiamma diretta sui contenitori.

CarboStop F – CarboAdd X

Indicazioni di Sicurezza e Manipolazione per l'Impiego di CarboStop F – CarboAdd X

Osservare le regole generali di sicurezza mentre si manipolano i prodotti chimici.

CarboStop F

Simbolo: Xn (nocivo).

R20 Nocivo per inalazione. R36/37/38 Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle. R40 Possibilità di effetti cancerogeni – Prove insufficienti. R42/43 Può provocare sensibilizzazione per inalazione e contatto con la pelle. R48/20 Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione.

S9 Conservare il recipiente in luogo ben ventilato. S23 Non respirare i fumi/vapori. S25 Evitare il contatto con gli occhi. S26 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare il medico. S36/37 Usare indumenti protettivi e guanti adatti. S45 In caso di incidente odi malessere consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta). S60 Questo materiale e il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi. Z1 Contiene isocianati. Vedi scheda di sicurezza del produttore.

CarboAdd X

Simbolo: Xn (nocivo).

R21 Nocivo a contatto con la pelle. R36/38 Irritante per gli occhi e la pelle.

S23 Non respirare i fumi/aerosoli. S25 Evitare il contatto con gli occhi. S26 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare il medico. S36/37/39 Usare indumenti protettivi e guanti adatti e proteggersi gli occhi e il viso. S45 In caso di incidente odi malessere consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta). S60 Questo materiale e il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi.

Ulteriori informazioni sulle schede di sicurezza fornite di produttore.

Imballi

CarboStop F
20 kg in latte metalliche

CarboAdd X
4,5 kg in latte metalliche

Altri imballi su richiesta.

Stoccaggio e Conservazione

Almeno 6 mesi dalla data di consegna o 12 mesi dalla data di produzione se conservati in ambiente asciutto fra 10° e 30°C. Le condizioni legali di stoccaggio devono essere osservate. Nell'impiego di prodotti stoccati a lungo, prima della messa in opera, si consiglia di verificare presso la Minova CarboTech le effettive caratteristiche del prodotto come da specifica.

Smaltimento

Vedere le normative locali.

I prodotti liquidi possono essere smaltiti presso un impianto inceneritore (codice UE 08 05 01).

Il CarboStop F indurito può essere smaltito come rifiuto urbano (codice UE 20 01 39).

Certificati e Test effettuati

- Analisi degli effetti sul suolo e sull'acqua di falda (DIBT)

CarboStop F – CarboAdd X

Disconoscimento

© 2014 Orica Group. Tutti i diritti riservati. Le informazioni contenute nel presente documento hanno unicamente uno scopo informativo e sono soggette a modifica senza preavviso. Poiché Orica Group non è in grado di controllare o anticipare le condizioni nelle quali queste informazioni e i suoi prodotti saranno utilizzati, ciascun utente è tenuto a valutare le informazioni nel contesto specifico dell'applicazione prefissata. Nei limiti entro i quali la legge lo consente, Orica Group esclude ogni garanzia esplicita o implicita, ivi comprese le garanzie di accuratezza e non violazione delle condizioni, come pure le garanzie implicite di commerciabilità o idoneità a un particolare scopo. Orica Group esclude specificamente, e non è da ritenersi responsabile di, eventuali danni risultanti dall'aver utilizzato o prestato fede alle informazioni contenute nel presente documento.

La parola Orica e il simbolo dell'anello sono marchi di proprietà di Orica Group.

Per ulteriori informazioni visitate il nostro sito web: www.orica.com

Orica
1 Nicholson Street
Melbourne, VIC 3000

Fabbricante

Minova CarboTech GmbH
Am Technologiepark 1
45307 Essen
Tel. +49 (0)201/8 09 83-500
Fax +49 (0)201/8 09 83-9500
Email info.de@orica.com



Distribuzione

Italy Branch
Via Giudice Donadoni 10
20158 Milano, Italy
Tel. +30 02 39326262
Fax +39 02 39320667
Email info.it@orica.com

CarboStop U

Monocomponente!
Pronto all'uso senza miscelazione

Descrizione

Resina poliuretana monocomponente, reattiva all'acqua, esente da CFC e plastificanti. Pronta all'uso senza miscelazione. Viene utilizzato per:

- blocco di trasudamenti d'acqua, anche marina, in fessure
- sigillatura in galleria
- consolidamento di sabbia ghiaiosa
- sigillatura di fori

Applicabile a temperature ambiente comprese tra 0 e 40 °C.

CarboStop U è approvato sulla base della normativa tedesca ZTV-RISS come presigillante per la sigillatura di strutture in calcestruzzo.

Caratteristiche Tecniche

I dati di seguito elencati sono relativi a valori ottenuti in laboratorio in reazione non contrastata. Nella messa in opera in cantiere essi possono subire variazioni dovute a scambi di calore fra la resina e l'ambiente circostante, in funzione delle caratteristiche della roccia o del terreno, dell'umidità, della pressione e di altri fattori.

Dati dei Componenti

		CarboStop U
Densità a 25 °C	kg/m ³	1100 - 1140
Colore		marrone
Punto di Infiammabilità	°C	> 100
Viscosità a 5 °C	mPa*s	2500 - 6000
Viscosità a 10 °C	mPa*s	1900 - 4500
Viscosità a 15 °C	mPa*s	1100 - 2500
Viscosità a 25 °C	mPa*s	270 - 1000

Dati della miscela

Temperatura	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	
Inizio	27"	26"	24"	22"	20"	± 5"
Fine	4'20"	3'20"	2'50"	2'20"	2'00"	± 15"
Fattore di schiumatura	30 - 60				30 - 50	

La reazione avviene con l'aggiunta del 10% di acqua alla miscela appena preparata.
 Se necessario la reazione può essere accelerata con CarboAdd X.

CarboStop U

Composizione e Caratteristiche

Componenti

CarboStop U è composto da isocianati modificati con plastificanti e additivi.

Sistema

CarboStop U reagisce a contatto con l'acqua creando una schiuma poliuretanicopoliosea. Il tasso di espansione della schiuma dipende in primo luogo dalla pressione di ritorno provocata dalla propagazione della resina nella struttura da sigillare, perciò fessure ampie o ghiaia daranno luogo a un elevato fattore di schiumatura, mentre fessure strette o sabbia fine daranno luogo a un basso fattore di espansione e ad un'elevata resistenza meccanica.

Prodotto Finale

CarboStop U ferma venute d'acqua e fornisce una sigillatura temporanea, che spesso è sufficiente per la sigillatura di scavi durante i lavori di costruzione. CarboStop U è usato anche come presigillante secondo la normativa tedesca ZTV-ING (sigillatura e giuntura estendibile di fessure in cemento armato). Dopo l'iniezione di CarboStop U, iniettare CarboCrackSeal H nella schiuma non ancora completamente indurita. 2,3

Il CarboStop U indurito non si restringe né si gonfia a contatto con l'acqua.

CarboStop U è stato testato in merito alla compatibilità con acqua di falda secondo le direttive ufficiali dell'Istituto Tedesco per la Tecnologia di Costruzione (DIBt); è stata rilevata solo una minima alterazione della qualità dell'acqua.¹

Messa in opera

CarboStop U reagisce a contatto con l'acqua. È quindi possibile che si formi una pellicola sulla superficie del liquido a causa della reazione con l'umidità presente nell'aria; questo, tuttavia, non ha nessuna influenza negativa sulla pompabilità della miscela stessa.

La miscela CarboStop/CarboAdd viene convogliata analogamente a un materiale monocomponente, con pompa a mano o meccanica, e iniettata tramite packer all'interno della zona da trattare. La miscela aumenta di volume (schiumatura) al contatto con l'acqua e indurisce.

Nel caso all'interno della zona iniettata non esistesse acqua in quantità sufficiente, questa può essere immessa posteriormente all'iniezione del CarboStop/CarboAdd. Contrariamente ai sistemi bicomponenti, CarboStop U non indurisce all'interno dei tubi di caricamento una volta che la sua reazione dipende dal contatto con l'acqua nella zona iniettata.

Subito dopo il termine dell'attività di iniezione sciacquare la pompa con CarboSolv D, per prevenire la formazione di ostruzioni. In seguito a periodi di pausa della durata superiore a un giorno, riempire la pompa con CarboSolv S.

Avvertenze

Prima della messa in opera si raccomanda di conservare i prodotti per almeno 12 ore ad una temperatura minima di 15°C, in modo da ottenere la temperatura di lavorazione ideale (fra 15 e 30 °C). Nel riscaldare evitare assolutamente l'impiego di fiamma diretta sui contenitori.

Indicazioni di Sicurezza e Manipolazione per l'Impiego di CarboStop U

Osservare le regole generali di sicurezza mentre si manipolano i prodotti chimici.

CarboStop U

CarboStop U

Simbolo: Xn (nocivo).

R20 Nocivo per inalazione. R36/37/38 Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle. R42/43 Può provocare sensibilizzazione per inalazione e contatto con la pelle. R48/20 Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione.

S9 Conservare il recipiente in luogo ben ventilato. S23 Non respirare i fumi/aerosol. S28 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare il medico. S36/37 Usare indumenti protettivi e guanti adatti.

S45 In caso di incidente o di malessere consultare immediatamente il medico. S60 Questo materiale e il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi.

Z1 Contiene isocianati: vedi informazioni fornite dal produttore

Ulteriori informazioni sulle schede di sicurezza fornite dal produttore.

Imballi

5,5 kg in latte metalliche

22 kg in latte metalliche

Altri imballi su richiesta.

Stoccaggio e Conservazione

Almeno 6 mesi dalla data di consegna o 12 mesi dalla data di produzione se conservati in ambiente asciutto fra 10 °C e 30 °C. In questo periodo è possibile che la viscosità aumenti di circa 100%; questo non influisce sulla messa in funzione del prodotto. Le condizioni legali di stoccaggio devono essere osservate. Nell'impiego di prodotti stoccati a lungo, prima della messa in opera, si consiglia di verificare presso la Minova CarboTech le effettive caratteristiche del prodotto come da specifica.

Smaltimento

Vedere le normative locali. I prodotti liquidi possono essere smaltiti presso un impianto inceneritore (codice UE 080501).

Il CarboStop U indurito può essere smaltito come rifiuto urbano (codice UE 200139).

Certificazioni Disponibili

1. Valutazione d'igiene nel rispetto dell'acqua di falda (Istituto di Igiene, Gelsenkirchen, 2006)
2. Relazione su iniezioni di CarboCrackSeal H / CarboStop U in base alla normativa ZTV-RISS (Institut für Massivbau, Essen, 2003)
3. Certificato di conformità Ü-399 (ibac Aachen, 2011)
4. Numero di registrazione KR07-887 (Registro dei prodotti, Svezia 2008)
5. Certificato conforme alle direttive KTW (LADR GmbH, 2010)

Disconoscimento

© 2014 Orica Group. Tutti i diritti riservati. Le informazioni contenute nel presente documento hanno unicamente uno scopo informativo e sono soggette a modifica senza preavviso. Poiché Orica Group non è in grado di controllare o anticipare le condizioni nelle quali queste informazioni e i suoi prodotti saranno utilizzati, ciascun utente è tenuto a valutare le informazioni nel contesto specifico dell'applicazione prefissata. Nei limiti entro i quali la legge lo consente, Orica Group esclude ogni garanzia esplicita o implicita, ivi comprese le garanzie di accuratezza e non violazione delle condizioni, come pure le garanzie implicite di commerciabilità o idoneità a un particolare scopo. Orica Group esclude specificamente, e non è da ritenersi

CarboStop U

responsabile di, eventuali danni risultanti dall'aver utilizzato o prestato fede alle informazioni contenute nel presente documento.

La parola Orica e il simbolo dell'anello sono marchi di proprietà di Orica Group.

Per ulteriori informazioni visitate il nostro sito web: www.orica.com

Orica
1 Nicholson Street
Melbourne, VIC 3000

Fabbricante

Minova CarboTech GmbH
Am Technologiepark 1
45307 Essen
Tel. +49 (0)201/8 09 83-500
Fax +49 (0)201/8 09 83-9500
Email info.de@orica.com



Distribuzione

Italy Branch
Via Giudice Donadoni 10
20158 Milano, Italy
Tel. +39 02 39326262
Fax +39 02 39320867
Email info.it@orica.com