2007
Trimestrale
Anno XII
Numero 37

ENCO JOURNAL

PERIODICO SULLA TECNOLOGIA DEI MATERIALI DA COSTRUZIONE

CONTROLLO DEL PROCESSO PRODUTTIVO

"Focus - Via delle Industrie, 18/20 - 31050 Ponzano Veneto (TV). Spedizione in abbonamento postale D.L. 353/2003 (conv. in L. 27/02/2004 N° 46) art. 1, comma 1 DCB TV"

MASSETTO MONOSTRATO AUTOLIVELLANTE PRONTO PER LA POSA DEL PAVIMENTO

AGGREGATO RICICLATO 100% CONFORME UNI 10667-14

FONOPRONTO è un massetto autolivellante leggero isolante termico e acustico. Grazie all'aggregato polimerico riciclato al 100% con cui viene confezionato, permette di realizzare in una sola applicazione il massetto di supporto della pavimentazione assicurando un ottimo isolamento termo-acustico. I vantaggi dell'autolivellamento e della lavorazione monostrato permettono di dimezzare i tempi di posa con conseguente risparmio di risorse e costi. L'aggregato plastico utilizzato è conforme alle specifiche della norma **UNI 10667-14 ed è protetto da brevetto europeo.** La metodologia di posa coniuga la massima celerità nell'applicazione al minimo ingombro, permettendo l'ottimizzazione degli spazi e la massima pulizia in cantiere.

FONOPRONTO è ideale per la realizzazione di massetti autolivellanti con spessore fino a 12 cm. Grazie alla natura scaglioso - fibrosa dell'aggregato plastico con cui viene confezionato FONOPRONTO rende minimo il rischio di formazione di cavillature o fessure e permette di incrementare l'isolamento termico e del rumore dovuto al calpestio sul solaio.

S.C. TRADE srl - Via Dell'Industria, 4 - Località Casumaro - 44041 Cento (FE)
Tel. +39 051 6849962 - Fax +39 051 6846845 - info@sctrade.net - www.sctrade.net

S.C.TRADE®
Soluzioni Tecnologiche per Costruire

l'impronta dello stile

MANINI PREFABBRICATI

progetto grafico e illustrazione manini

Sede Generale:
S. Maria degli Angeli - ASSISI / PG
Tel. 075-8041018 - Fax 075-8040447
e-mail: com@manini.it
http: www.manini.it

Centri produttivi:
BASTIA UMBRA / PG
APRILIA / LT
PERUGIA
SOMAGLIA / LO

MC-MANINI PREFABBRICATI

CORSI DI FORMAZIONE 2007

TECNOLOGIA DEL CALCESTRUZZO IN CONFORMITÁ ALLE NORME TECNICHE PER LE COSTRUZIONI

Ponzano Veneto, 17-18 Settembre 2007

PROGRAMMA DEL CORSO

- Cementi. Inerti. Additivi chimici ed aggiunte minerali.
- Calcestruzzo fresco: *lavorabilità, perdita di lavorabilità, bleeding e segregazione.*
- Calcestruzzo indurito: *resistenza caratteristica, durabilità, ritiro, deformazione viscosa.*
- Messa in opera e stagionatura del calcestruzzo.
- Influenza della temperatura sulle proprietà del calcestruzzo: *getti in climi freddi e caldi.*
- Maturazione a vapore.
- Prescrizioni di capitolato in accordo alle norme Tecniche per le Costruzioni.

Docenti: Prof. M. Collepardi, Ing. S. Collepardi, Geol. E. N. Croce, Ing. R. Troli
Materiale Didattico: Libro "**IL NUOVO CALCESTRUZZO**", copia delle norme inerenti il calcestruzzo
Orario: Dalle ore 10.30 del 17 Settembre alle ore 16.30 del 18 Settembre
Costo: € **300,00** + IVA - sconto del 5% per ogni iscritto in più della stessa azienda

CONTROLLO SUL PROCESSO PRODUTTIVO DEL CALCESTRUZZO PRECONFEZIONATO

Ponzano Veneto, 19-21 Settembre 2007

PROGRAMMA DEL CORSO

- Il processo produttivo del calcestruzzo preconfezionato: *dal mescolamento alla messa in opera.*
- Depositi dei componenti: *tramogge, sili e cisterne.*
- Dosatori per le materie prime: *cementi, cenere volane, inerti, additivi.*
- Impianto di produzione.
- La preparazione del Manuale di Controllo del Processo Produttivo in accordo con le Linee Guida sulle "famiglie" di Calcestruzzo Preconfezionato.
- Software per il mix design finalizzato ai tecnologi del calcestruzzo preconfezionato: *dalle caratteristiche del calcestruzzo fresco ed indurito alla elaborazione delle ricette.*
- Software per i responsabili della produzione: *controllo della umidità degli inerti e correzione delle pesate; vagliatura degli inerti e loro combinazione.*
- Software per i venditori: *prescrizione del calcestruzzo in accordo alla norma UNI 11104*

Docenti: Prof. M. Collepardi, Ing. S. Collepardi, Geol. E. N. Croce, Ing. R. Troli
Materiale Didattico: Libro "**MANUALE DEL MIX DESIGN**"; appunti sul processo produttivo e sulla preparazione del Manuale di controllo; quattro software: **CMD, Process, SCC ed Easy&Quick**
Orario: Dalle ore 10.30 del 19 Settembre alle ore 16.30 del 21 Settembre
Costo: € **750,00** + IVA - sconto del 5% per ogni iscritto in più della stessa azienda

enco
Laboratorio per prove e ricerche sui materiali da costruzione

ENCO JOURNAL

enco
Società di Ricerca Software House

PERIODICO SULLA TECNOLOGIA DEI MATERIALI DA COSTRUZIONE
Trimestrale - Anno XII - Numero 37
Direttore Mario Collepardi

NUOVE NORMATIVE SUL CONTROLLO DEL CALCESTRUZZO PRECONFEZIONATO

Il calcestruzzo preconfezionato non è equiparabile agli altri materiali da costruzione che sono prodotti attraverso una *sintesi* industriale (acciaio, materiali ceramici, vetri, materie plastiche, ecc) e che arrivano sul cantiere in forma di elementi già preformati (tondini, lamiere, travi, mattoni, tegole,lastre, ecc) sottoposti a controllo preliminare al termine del processo industriale ed eventualmente verificabili sul cantiere prima di essere utilizzati.

Il calcestruzzo preconfezionato non è neppure equiparabile a materiali naturali come il legno e la pietra che, pur non provenienti da processi di *sintesi* industriale, sono tuttavia controllabili appena giunti sul cantiere prima del loro impiego.

Il calcestruzzo preconfezionato è un "*semi-materiale*" che appena consegnato sul cantiere è controllabile solo in parte (classe di consistenza e diametro massimo degli aggregati) e non per le caratteristiche meccaniche (resistenza caratteristica) di maggiore importanza ai fini della sicurezza di una struttura in c.a. .

Ne deriva, pertanto, la necessità di un controllo durante il processo produttivo, mediante adeguati controlli ispettivi, per evitare che il controllo della resistenza meccanica, eseguito in tempi successivi alla messa in opera, si rilevi tardivo: infatti, talvolta si dovrebbe abbattere la struttura eretta ma si arriva sempre ad un compromesso per evitare questo intervento traumatico.

Inoltre, il controllo del calcestruzzo preconfezionato sul cantiere è molto spesso incompleto, per due ragioni:

- la discontinuità della fornitura (ogni autobetoniera trasporta un diverso calcestruzzo) è inevitabile e difficilmente controllabile anche se si adotta un controllo statistico;
- a questo si aggiunga la singolarità -rispetto agli altri materiali da costruzione- che il provino di calcestruzzo sottoposto a prove è spesso molto diverso da quello messo in opera.

Per tutte le ragioni sopra descritte, l'articolo 11.1.8 delle Norme Tecniche per le Costruzioni prevede che entro la fine del corrente anno i produttori di calcestruzzo preconfezionato adottino un sistema di controllo della produzione da applicare alle varie fasi della filiera (dalla verifica delle materie prime alla consegna del calcestruzzo sul cantiere) al fine di prevenire che un materiale di così complessa tecnologia possa manifestare tardivamente discrepanze rispetto al materiale prescritto. Il sistema di controllo di produzione, predisposto sulla base delle indicazioni contenute nelle Linee Guida sul calcestruzzo preconfezionato elaborate dal Servizio Tecnico Centrale del Consiglio Superiore di LL.PP. dovrà, essere certificato da parte di un organismo ispettivo autorizzato dallo stesso Servizio Tecnico Centrale.

Silvia Collepardi

In copertina: fotomontaggio Enco

SOMMARIO

L'IMPORTANZA DEL TIPO DI CONTROLLO SULLA RESISTENZA CARATTERISTICA DEL CLS
di M.Collepardi, S. Collepardi, A. Pasuelo e R. Troli (pag. 7)

INFLUENZA DEL FUMO DI SILICE SUL TENORE CRITICO PER L'INNESCO DELLA CORROSIONE DELLE ARMATURE NEL CLS
di M.Manera, Ø. Vennesland e L.Bertolini (pag. 13)

CORRELAZIONE TRA RESISTENZA MECCANICA E CARBONATAZIONE A LUNGO TERMINE
di H. Nakamura (pag. 19)

OSSERVAZIONI AL LAVORO DI HIDEMI NAKAMURA
di Mario Collepardi (pag. 21)

LA SCOPERTA DEI METALLI: MITOLOGIA E TERMODINAMICA
di Mauro Cavallini (pag. 25)

ENCO Journal
PERIODICO SULLA TECNOLOGIA DEI MATERIALI DA COSTRUZIONE
Ponzano V.to (TV) - Via delle Industrie, 18/20
Tel. 0422.963771 - Fax 0422.963237
info@encosrl.it

Direttore Responsabile
MARIO COLLEPARDI

Redazione
ROBERTO TROLI
SILVIA COLLEPARDI
ANTONIO BORSOI
J. JACOB OGOUMAH OLAGOT
FRANCESCA SIMONELLI

EDITORE
FOCUS
Ponzano V.to (TV) - Via delle Industrie, 18/20
Tel. 0422.963771 - Fax 0422.963237
info@encosrl.it

COMPOSIZIONE
ISABELLA CAPOGNA
ALESSANDRA GALLETTI
MARA MENEGHEL

Grafica e Stampa
GRAFICHE TINTORETTO
di Rino Lucatello & C. S.R.L.
31050 Castrette di Villorba (TV)
Via Verdi 45/46

Registrazione al Tribunale di Treviso n.990 26/01/1996 - Iscrizione al RNS n. 06461

L'esperienza,
i servizi e
le attrezzature
per l'assistenza al

CONTROLLO DEL PROCESSO PRODUTTIVO DEL CLS PRECONFEZIONATO

Enco srl
Via delle Industrie 18
31050 Ponzano Veneto (TV)
✆0422 963 771 🖷0422 963 237
www.encosrl.it - info@encosrl.it

Corsi di formazione personalizzata per:

- responsabili del controllo di qualità
- tecnologi del mix design
- responsabili della produzione
- venditori
- distributori

L'IMPORTANZA DEL TIPO DI CONTROLLO SULLA RESISTENZA CARATTERISTICA DEL CALCESTRUZZO

Mario Collepardi, Silvia Collepardi, Alexandra Passuelo e Roberto Troli
Enco Srl, Ponzano Veneto (TV)
info@encosrl.it

1. INTRODUZIONE

Secondo il DM del Gennaio 1996 esistono due tipi di controllo nella determinazione della resistenza caratteristica cubica del calcestruzzo (R_{ck}) o cilindrica (f_{ck}):

- controllo di tipo A sempre applicabile;
- controllo di tipo B applicabile, in alternativa al controllo di tipo A, solo per strutture il cui volume supera 1500 m^3.

Questa distinzione è stata confermata dal DM del Settembre 2005 con la differenza che il controllo di tipo A può essere adottato solo in strutture il cui volume non supera 1500 m^3. Un'altra novità introdotta dal DM del 2005 riguarda il controllo statistico di tipo B, ed in particolare l'incremento da 1.4 a 1.48 del coefficiente K da adottare nella equazione [1]

$$R_{cm28} > R_{ck} + K \cdot s \qquad [1]$$

dove R_{cm28} è il valor medio della resistenza meccanica a compressione a 28 giorni, ed s è lo scarto quadratico medio determinato attraverso l'equazione [2]

$$s = [\sum(R_{ci28} - R_{cm28})^2 / (n-1)]^{1/2} \qquad [2]$$

con R_{ci28} che rappresenta la resistenza meccanica dei vari prelievi ed n è il numero dei prelievi sottoposti a valutazione.

2. QUANTI PRELIEVI IN FUNZIONE DEL TIPO DI CONTROLLO

Il prelievo su cui misurare la resistenza meccanica a 28 giorni (R_{ci28}) è la media di due determinazioni eseguite su due provini cubici.

Se si adotta il controllo di tipo A occorre disporre di almeno tre prelievi individuati da R_1, R_2 ed R_3 dove R_1 corrisponde al valore più basso. La resistenza R_{cm28} è la media dei tre prelievi R_1, R_2 e R_3. Affinché il controllo di accettazione risulti superato, il valore minimo R_1 ed il valore medio R_{cm28} (espressi in N/mm^2) devono rispettare le equazioni [3] e [4]:

$$R_{cm28} \geq R_{ck} + 3.5 \qquad [3]$$

$$R_1 \geq R_{ck} - 3.5 \qquad [4]$$

Il controllo di tipo A è riferito ad una quantitativo di miscela omogenea non maggiore di 300 m^3. Nel caso, ad esempio, si gettino 350 m^3, si dovranno effettuare tre prelievi per i primi 300 m^3 e comunque altri 3 prelievi per i 50 m^3 rimanenti. Ciascun prelievo deve essere effettuato su un massimo di 100 m^3 di miscela omogenea e comunque uno per ogni giorno di getto. Per costruzioni con meno di 100 m^3 totali, fermo restando l'obbligo di almeno 3 prelievi (sei provini), è concessa una deroga al prelievo giornaliero.

Se si adotta il controllo di tipo B occorre disporre di almeno 15 prelievi (30 provini). Anche in questo caso deve essere fatto almeno un prelievo ogni 100 m^3 di getto e comunque uno per ogni giorno di getto se il getto giornaliero fosse inferiore a 100 m^3. Affinché il controllo di accettazione risulti superato, il valore minimo (R_1) ed il valore medio (R_{cm28}) devono rispettare le equazioni [1] e [4]

$$R_{cm28} > R_{ck} + K \cdot s \qquad [1]$$

$$R_1 > R_{ck} - 3.5 \qquad [4]$$

In sostanza, la principale differenza nella determinazione della R_{ck} con i controlli di tipo A oppure B consiste nella valutazione termine K•s che nel caso del controllo di tipo A viene valutato in 3.5 MPa senza richiedere il calcolo dello scarto quadratico medio s.

Un'altra novità introdotta dal DM del Settembre 2005

nel caso del controllo statistico di tipo B è la definizione dei criteri di accettazione. Il coefficiente di variazione C_v, definito come rapporto s/R_{cm28}, deve essere inferiore a 0.3 , e si raccomanda comunque di intervenire con controlli più accurati in corso d'opera quando il valore di C_v dovesse essere superiore a 0.2 .

3. ESEMPI PRATICI DI VALUTAZIONE DELLA R_{ck}

Di seguito sono riportati i risultati sperimentali di resistenza meccanica elaborati con il controllo di tipo A oppure B. Il confronto verrà eseguito su costruzioni in c.a. per le quali si chiedevano di soddisfare i seguenti requisiti nelle prove di qualifica:

- calcestruzzo con classe di resistenza C28/35 in ambiente in assenza di vincoli sulla durabilità (X0);
- calcestruzzo con classe di resistenza C40/50 esposto all'aria (classe di esposizione XC4);
- calcestruzzo con classe di resistenza C32/40 per un'opera portuale in acqua di mare (classe di esposizione XS3).

3.1 Calcestruzzo C28/35 - X0

Si tratta di una pavimentazione industriale in ambiente chiuso con bassa umidità relativa la cui classe di esposizione X0 non comporta alcun vincolo sul rapporto acqua/cemento.

Sono stati impiegati le seguenti materie prime:

- cemento Portland al calcare CEM II B/L 32.5 R;
- aggregato naturale con diametro massimo di 25 mm;
- additivo superfluidificante di tipo policarbossilico (1% sul peso del cemento).

La Tabella 1 mostra le composizioni del calcestruzzo C28/35-X0 in funzione del tipo di controllo di tipo A oppure B.

Tabella 1. Influenza del tipo di controllo (A oppure B) sulla composizione del calcestruzzo C28/35-X0 in classe di consistenza S3 confezionato con cemento CEM II B/L 32.5 R.

Composizione	Controllo A	Controllo B
Acqua (kg/m)	150	150
Cemento (kg/m³)	305	335
Inerte (kg/m³)	1950	1930
Additivo (kg/m³)	3.0	3.3
Rapporto a/c	0.49	0.45
Rapporto i/c	6.4	5.8
Costo materie prime (€/m³)	53	55

I dati mostrati nella Tabella 1 indicano che il calcestruzzo confezionato in conformità al controllo di tipo B richiede un rapporto acqua/cemento più basso (0.45 contro 0.49) di quello richiesto per il calcestruzzo prodotto in conformità al controllo di tipo A . In termini di composizione nel calcestruzzo confezionato con il controllo di tipo B occorre un maggior contenuto di cemento (335 contro 305 kg/m³) e di additivo superfluidificante (3.3 contro 3.0 kg/m³). D'altra parte con il controllo di tipo B il rapporto inerte/cemento (i/c) risulta leggermente più basso (5.8 contro 6.4) sia per il minor contenuto di inerte sia per il maggior dosaggio di cemento. In termini economici, limitando la valutazione alle sole materie prime, si può valutare una differenza di 2 €/m³ tra il costo del calcestruzzo con controllo di tipo B e quello del calcestruzzo con controllo di tipo A. Ovviamente occorre anche tener conto del costo aggiuntivo per la maggiore attenzione che richiede il controllo di qualità per la produzione del calcestruzzo con controllo di tipo B rispetto a quello con controllo di tipo A.

Le prove di qualifica sui calcestruzzi, tutti in classe di consistenza S3 con un trasporto di circa 45 minuti dalla centrale di betonaggio al cantiere, hanno fornito i risultati mostrati in Tabella 2.

Tabella 2. Influenza del tipo di controllo (A oppure B) sulle proprietà meccaniche del calcestruzzo C28/35-X0 .

Proprietà	Controllo A	Controllo B
R_{cm28} (MPa)	40	46
s (MPa)	---	5
k•s (MPa)	3.5	7
R_{min} (MPa)	32	36
R_{ck} (MPa)	35	35
f_{ck} (MPa)	28	28
Ritiro (μm/m)	370	440

I risultati della Tabella 2 indicano che entrambi i calcestruzzi C28/35-X0 soddisfano i requisiti prestazionali previsti dai controlli A e B, come viene mostrato nelle equazioni [3] e [4 per il controllo di tipo A e nelle equazioni [1] e [4] per il controllo di tipo B:

[3] ==> Controllo tipo A: R_{cm28} = 40 MPa > R_{ck} + 3.5 MPa = 38.5 MPa

[4] ==> Controllo tipo A: R_{cmin} = 32 MPa > R_{ck} – 3.5 MPa = 31.5 MPa

[1] ==> Controllo tipo B: R_{cm28} = 46 MPa > R_{ck} + k• s = 35 + 7 MPa = 42 MPa

[4] ==> Controllo tipo B: R_{cmin} = 36 MPa > R_{ck} – 3.5 MPa = 31.5 MPa

Il ritiro igrometrico dopo 6 mesi di esposizione all'aria con UR = 50%, calcolato con l'ausilio della Fig. 1, è leg-

germente maggiore nel calcestruzzo C28/35-X0 confezionato in conformità con il controllo di tipo B (440 contro 370 µm/m).

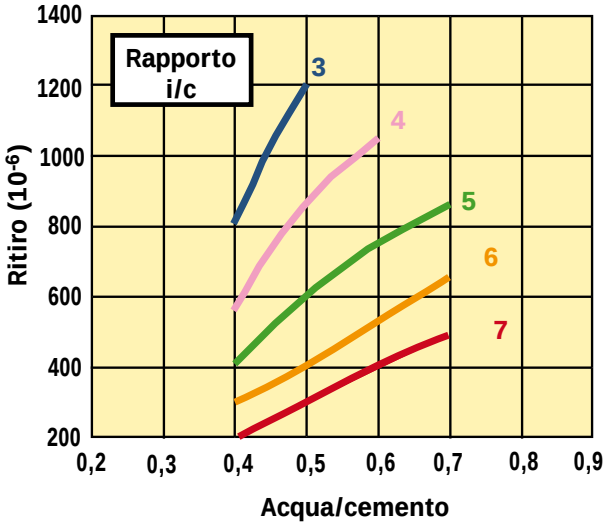


Fig. 1 – Influenza del rapporto a/c ed i/c sul ritiro dopo esposizione all'aria con UR del 50%.

3.2 Calcestruzzo C40/50 - XC4

Si tratta di una struttura in c.a. esposta all'aria in classe di esposizione XC4 per la quale si richiede una R_{ck} di 50 MPa.

I materiali impiegati per la confezione del calcestruzzo sono:

- cemento Portland CEM I 42.5 R;
- inerte frantumato con diametro massimo di 25 mm;
- additivo superfluidificante policarbossilico dosato all'1% sul peso del cemento.

La Tabella 3 mostra le composizioni del calcestruzzo C40/50 – XC4 confezionati con controllo di tipo A e B entrambi in classe di consistenza S3.

Tabella 3. Influenza del tipo di controllo (A oppure B) sulla composizione del calcestruzzo C40/50-XC4 in classe di consistenza S3 confezionato con cemento Portland CEM I 42.5 R.

Composizione	Controllo A	Controllo B
Acqua (kg/m)	165	165
Cemento (kg/m³)	345	375
Inerte (kg/m³)	1880	1870
Additivo (kg/m³)	3.5	3.8
Rapporto a/c	0.48	0.44
Rapporto i/c	5.5	5.0
Costo materie prime (€/m³)	59	61

I dati mostrati nella Tabella 3 indicano che il calcestruzzo confezionato in conformità al controllo di tipo B richiede un rapporto acqua/cemento più basso (0.44 contro 0.48) di quello richiesto per il calcestruzzo prodotto in conformità al controllo di tipo A . In termini di composizione nel calcestruzzo confezionato con il controllo di tipo B occorre un maggior contenuto di cemento (375 contro 345 kg/m³) e di additivo superfluidificante (3.8 contro 3.5 kg/m³). D'altra parte con il controllo di tipo B il rapporto inerte/cemento (i/c) risulta leggermente più basso (5.0 contro 5.5). In termini economici, limitando la valutazione alle sole materie prime, si registra una differenza di 2 €/m³ tra il costo del calcestruzzo con controllo di tipo B e quello del calcestruzzo con controllo di tipo A. Ovviamente, anche in questo caso, occorre tener conto del costo aggiuntivo per la maggiore attenzione che richiede la produzione del calcestruzzo con controllo di tipo B rispetto a quello con controllo di tipo A.

Le prove di qualifica sui calcestruzzi, tutti in classe di consistenza S3 con un trasporto di circa 45 minuti dalla centrale di betonaggio al cantiere, hanno fornito i risultati mostrati in Tabella 4.

Tabella 4. Influenza del tipo di controllo (A oppure B) sulle proprietà meccaniche del calcestruzzo C40/50-XC4 .

Proprietà	Controllo A	Controllo B
R_{cm28} (MPa)	54	58
s (MPa)	---	5
k•s (MPa)	3.5	7
R_{min} (MPa)	50	55
R_{ck} (MPa)	50	50
f_{ck} (MPa)	40	40
Ritiro (µm/m)	370	440

I risultati della Tabella 4 indicano che entrambi i calcestruzzi C40/50-XC4 soddisfano i requisiti previsti dai controlli A e B, come viene mostrato nelle equazioni [3] e [4 per il controllo di tipo A e nelle equazioni [1] e [4] per il controllo di tipo B :

[3] ==> Controllo tipo A: R_{cm28} = 54 MPa > R_{ck} + 3.5 MPa = 53.5 MPa

[4] ==> Controllo tipo A: R_{cmin} = 50 MPa > R_{ck} – 3.5 MPa = 46.5 MPa

[1] ==> Controllo tipo B: R_{cm28} = 58 MPa > R_{ck} + k• s = 50+7 MPa = 57 MPa

[4] ==> Controllo tipo B: R_{cmin} = 55 MPa > R_{ck} – 3.5 MPa = 46.5 MPa

Il ritiro igrometrico dopo 6 mesi di esposizione all'aria con UR = 50%, calcolato con l'ausilio della Fig.1, è legger-

mente maggiore nel calcestruzzo C40/50-XC4 confezionato in conformità con il controllo di tipo B (520 contro 500 µm/m).

3.3 Calcestruzzo C32/40 - XS3

Le strutture di questa opera sono semi-immerse in acqua di mare in classe di esposizione XS3 per la quale il rapporto a/c non deve superare 0.45. Per un migliore comportamento del calcestruzzo dal punto di vista della durabilità (ed in particolare per una maggiore resistenza alla penetrazione dei cloruri) è stato prescritto il cemento d'altoforno CEM III A 32.5 R. La Fig. 2 mostra la correlazione della resistenza meccanica media a 28 giorni con il rapporto a/c ricavata sperimentalmente confezionando diversi calcestruzzi sottoposti a rottura per compressione a 28 giorni.

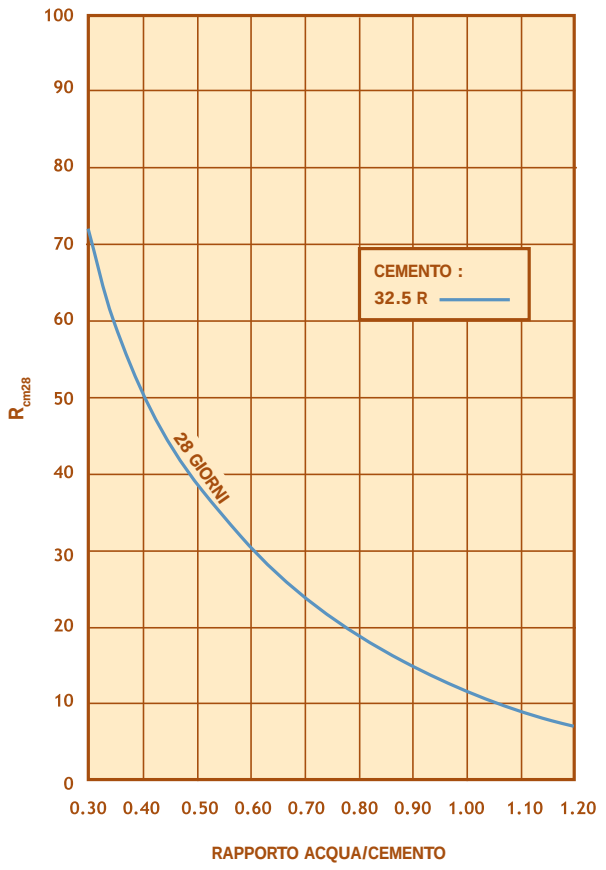


Fig. 2 – Correlazione tra resistenza meccanica media a 28 giorni (R_{cm28}) ed a/c per calcestruzzi confezionati con il cemento CEM III A 32.5 R.

Il valore di R_{cm28} ricavato dalla R_{ck} per il calcestruzzo confezionato in conformità al controllo di tipo A è così calcolabile:

$$R_{ck} = 40 \text{ MPa} \Longrightarrow R_{cm28} \geq R_{ck} + 3.5 \text{ MPa} \approx 44 \text{ MPa}$$

La Fig. 2 indica che per ottenere questo valore di R_{cm28} occorre adottare un rapporto a/c non superiore a 0.45:

$$R_{cm28} \geq 44 \text{ MPa} \Longrightarrow a/c \leq 0.45$$

Se si adotta il controllo di tipo B per impianto di betonaggio caratterizzato da uno scarto quadratico medio (s) di 6 MPa il valore di R_{cm28} ricavato dalla R_{ck} diventa:

$$R_{ck} = 40 \text{ MPa} \Longrightarrow R_{cm28} \geq R_{ck} + k \cdot s = 40 + 1.48 \cdot 6 \text{ MPa} \approx 49 \text{ MPa}$$

Per raggiungere questa prestazione occorre adottare (Fig. 2) un rapporto a/c non superiore a 0.41:

$$R_{cm28} \geq 49 \text{ MPa} \Longrightarrow a/c \leq 0.41$$

I due rapporti a/c (0.45 e 0.41), calcolati per il calcestruzzo confezionato in conformità al controllo di tipo A e B rispettivamente, si basano solo sul requisito della classe di resistenza C32/40. Tuttavia, la durabilità delle opere marittime in classe di esposizione XS3, indipendentemente dal controllo di tipo A oppure B, richiede che siano soddisfatti sia un requisito composizionale (a/c) sia un requisito prestazionale (R_{ck}) :

$$a/c \leq 0.45$$

$$R_{ck} \geq 45 \text{ MPa}$$

Il requisito di R_{ck} legato alla durabilità trasformato in rapporto a/c diventa:

Controllo A $\Longrightarrow R_{ck} = 45 \text{ MPa} \Longrightarrow R_{cm28} \geq 45 + 3.5 \text{ MPa} \approx 49 \text{ MPa} \Longrightarrow a/c \leq 0.41$

Controllo B $\Longrightarrow R_{ck} = 45 \text{ MPa} \Longrightarrow R_{cm28} \geq 45 + k \cdot s = 45 + 9 = 54 \text{ MPa} \Longrightarrow a/c \leq 0.36$

Pertanto il raggiungimento del requisito della durabilità comporta un valore di a/c non superiore a 0.41 per il calcestruzzo confezionato in conformità al controllo di tipo A, e non superiore a 0.36 per il calcestruzzo confezionato in conformità al controllo di tipo B.

Data la complessità del getto per strutture molto armate il calcestruzzo deve essere gettato ad una consistenza superfluida S5 che richiede circa 160 kg/m³ di acqua in presenza di un additivo policarbossilico dosato all'1% sul peso del cemento ed impiegando un inerte alluvionale con diametro massimo di 25 mm. Le composizioni del calcestruzzo sottoposto a controllo di tipo A oppure B sono mostrate in Tabella 5.

Tabella 5. Influenza del tipo di controllo (A oppure B) sulla composizione del calcestruzzo C32/40-XS3 in classe di consistenza S5 confezionato con cemento d'altoforno CEM 32.5 R.

Composizione	Controllo A	Controllo B
Acqua (kg/m)	160	160
Cemento (kg/m³)	395	440
Inerte (kg/m³)	1840	1805
Additivo (kg/m³)	4.0	4.4
Rapporto a/c	0.40	0.36
Rapporto i/c	4.7	4.1
Costo materie prime (€/m³)	59	62

Il calcestruzzo confezionato con il controllo di tipo B richiede un maggior contenuto di cemento d'altoforno (440 contro 395 kg/m^3) e di additivo superfluidificante (4.4 contro 4.0 kg/m^3). D'altra parte con il controllo di tipo B il rapporto inerte/cemento (i/c) risulta più basso (4.1 contro 4.7). Limitando la valutazione economica alla incidenza delle sole materie prime, si registra una differenza di 3 €/m^3 tra il costo del calcestruzzo con controllo di tipo B e quello del calcestruzzo con controllo di tipo A. Anche in questo caso, però, occorre tener conto del costo aggiuntivo per la maggiore attenzione che si deve prestare alla produzione del calcestruzzo con controllo di tipo B rispetto a quello con controllo di tipo A.

La Tabella 6 mostra le proprietà determinate sui calcestruzzi confezionati in conformità ai controlli di tipo A oppure B, entrambi in classe di consistenza superfluida S5.

Tabella 6. Influenza del tipo di controllo (A oppure B) sulle proprietà meccaniche e termiche del calcestruzzo C32/40-XS3.

Proprietà	Controllo A	Controllo B
R_{cm28} (MPa)	50	55
s (MPa)	---	6
k•s (MPa)	3.5	9
R_{min} (MPa)	42	44
R_{ck} (MPa)	45	45
f_{ck} (MPa)	36	36
Ritiro (µm/m)	490	510
Riscaldamento a 3 gg (°C)	20	25

I risultati della Tabella 6 indicano che entrambi i calcestruzzi C40/50-XC4 soddisfano i requisiti previsti dai controlli A e B, come viene mostrato nelle equazioni [3] e [4 per il controllo di tipo A e nelle equazioni [1] e [4] per il controllo di tipo B :

[3] ==> Controllo tipo A: $R_{cm2}8$ = 50 MPa > R_{ck} + 3.5 MPa = 48.5 MPa

[4] ==> Controllo tipo A: R_{cmin} = 42 MPa > R_{ck} – 3.5 MPa = 41.5 MPa

[1] ==> Controllo tipo B: R_{cm28} = 55 MPa ≥ R_{ck} + k• s = 45+9 MPa = 49 MPa

[4] ==> Controllo tipo B: R_{cmin} = 44 MPa ≥ R_{ck} – 3.5 MPa = 41.5 MPa

Il ritiro igrometrico dopo 6 mesi di esposizione all'aria con UR=50% è sostanzialmente identico (450 µm/m) nei calcestruzzi C32/40-XS3 confezionati in conformità con il controllo di tipo B oppure di tipo A.

Il dosaggio relativamente elevato per il raggiungimento delle prestazioni meccaniche e dei requisiti di durabilità (395 oppure 440 kg/m3 per controllo rispettivamente di tipo A oppure B) comporta un riscaldamento adiabatico (20 °C oppure 25 °C per il controllo di tipo A oppure B) contenuto entro limiti accettabili per l'impiego di un cemento d'altoforno CEM III A 32.5 R che sviluppa un calore di idratazione molto basso per la sostituzione (circa 50%) del clinker Portland con loppa d'altoforno.

4. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti e discussi in questo articolo consentono di trarre le seguenti conclusioni.

1. I confronti di calcestruzzi, diversi per classe di resistenza (C28/35, C40/50, C32/40) e classe di esposizione (X0, XC4, XS3), indicano che, a parità di resistenza caratteristica, i conglomerati confezionati in conformità del controllo di tipo B richiedono una resistenza meccanica media a 28 giorni (R_{cm28}) maggiore di quella che si richiede per i corrispondenti conglomerati prodotti con controllo di tipo A.
2. Il maggior valore di R_{cm28} corrisponde ad un minor rapporto acqua/cemento per i calcestruzzi conformi al controllo di tipo B.
3. Il minor rapporto acqua/cemento comporta un maggior costo per i calcestruzzi conformi al controllo di tipo B per il maggior contenuto di cemento e di additivo richiesti.
4. Il ritiro igrometrico è leggermente maggiore nei calcestruzzi conformi al controllo di tipo B per il minor rapporto inerte/cemento.
5. Nella realizzazione dei calcestruzzi C28/35-X0 e C40/50-XC4, indipendentemente dal tipo di controllo, i valori di R_{ck} ottenuti sono in accordo con quelli richiesti dalla classe di resistenza: R_{ck} = 35 MPa nei calcestruzzi C28/35 ed R_{ck} = 50 MPa nei calcestruzzi C40/50-XC4.
6. Nel calcestruzzo esposto all'ambiente marino, in classe di esposizione XS3, il valore di R_{ck} richiesto per ragioni di durabilità secondo la UNI 11140 (45 MPa) è superiore a quello necessario per il raggiungimento della classe di resistenza (R_{ck}= 40MPa). Ciò comporta l'adozione di un basso rapporto acqua cemento: a/c = 0.40 oppure 0.36 per il conglomerato conforme al controllo di tipo A oppure B.
7. Il basso rapporto acqua/cemento richiesto dalla classe di esposizione XS3 comporta un dosaggio relativamente elevato di cemento (390-440 kg/m^3) che avrebbe potuto comportare un elevato sviluppo di calore con conseguente rischio di fessurazioni indotte dai gradienti termici tra nucleo e parti corticali delle strutture massive con più di 40 cm di spessore. La scelta del cemento d'altoforno CEM III A 32.5 R (con un contenuto di clinker contenuto entro il 50%) ha consentito di mitigare lo sviluppo di calore e di contenere il riscaldamento adiabatico al di sotto di 20-25 °C.

Additivi eccezionali per opere d'eccezione

Viadotto di Millau (Francia), Ponte di Rion-Antirion (Grecia), Miniera di Moab Khotsong (Sudafrica), Stadio Croke Park (Irlanda), Ikea di Roma (Italia), Tunnel di Nancy Creek (USA), Strada dei Tamarindi (La Réunion), Porto di Tangeri (Marocco)...

Da oltre 60 anni, **CHRYSO** offre la sua esperienza a professionisti dell'edilizia ed a progettisti, nella formulazione di calcestruzzi, collaborando al successo dei più prestigiosi cantieri internazionali.

La nostra competenza tecnica, le nostre gamme di prodotti innovativi ed il nostro personale vi permetteranno di soddisfare le esigenze tecniche più avanzate, i capitolati più rigorosi, le condizioni geografiche e climatiche più estreme, in tutti gli angoli del mondo.

CHRYSO: Abbiamo le soluzioni per costruire il futuro che immaginate.

CHRYSO

LA CHIMICA AL SERVIZIO DEI MATERIALI DA COSTRUZIONE

CHRYSO ITALIA SPA · 24040 Lallio (BG) · Via Madonna · Tel. 035 693331 · Fax 035 693684 · info@chrysoitalia.com

www.chrysoitalia.com

INFLUENZA DEL FUMO DI SILICE SUL TENORE CRITICO PER L'INNESCO DELLA CORROSIONE DELLE ARMATURE NEL CALCESTRUZZO

Marco Manera, Øystein Vennesland**, Luca Bertolini****
**MGT Patents, European Patent Attorneys - Patent and Trademark Agents, Milano.*
***Norwegian University of Science and Technology,*
Dipartimento di
Ingegneria Strutturale, Trondheim.
**** Politecnico di Milano - Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"*

INTRODUZIONE

La corrosione delle armature indotta dalla penetrazione dei cloruri nel copriferro è una causa frequente di degrado delle strutture in calcestruzzo armato esposte in ambienti marini o soggette all'uso di sali disgelanti [1]. I cloruri possono innescare sull'acciaio un attacco localizzato e penetrante, denominato *pitting* [2]. La Fig. 1 riassume i fattori coinvolti nell'innesco di questo tipo di attacco. La penetrazione dei cloruri dalla superficie del calcestruzzo determina dei profili di concentrazione dei cloruri, rappresentati dalle linee grigie, che aumentano progressivamente nel tempo. L'innesco della corrosione avviene al tempo ti quando il profilo dei cloruri, mostrato in Fig. 1 dalla linea nera, è tale da determinare il raggiungimento di un tenore critico (Cl_{cr}) alla superficie delle armature, quindi ad una profondità nel calcestruzzo pari allo spessore di copriferro. Per un progetto prestazionale della durabilità delle strutture in calcestruzzo armato è necessario stimare il tempo di innesco della corrosione e, quindi, conoscere l'andamento nel tempo della penetrazione dei cloruri, lo spessore di copriferro e il contenuto critico di cloruri.

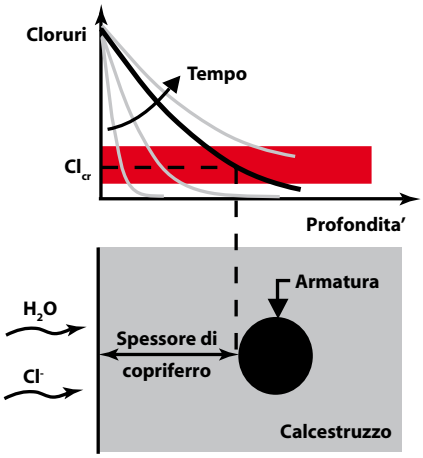


Figura 1 – Fattori coinvolti nell'innesco della corrosione da cloruri sulle armature.

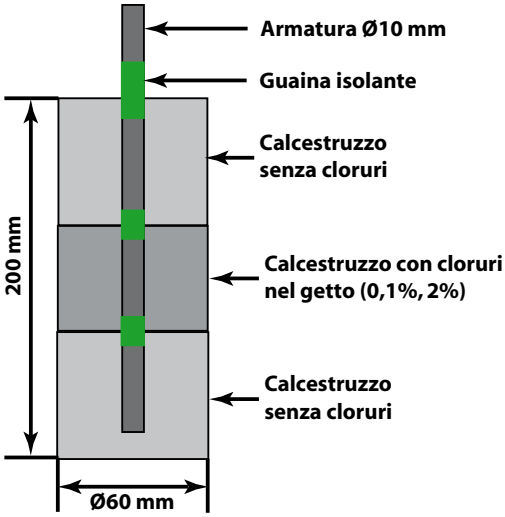


Figura 2 – Schema dei provini.

Molti studi sono stati effettuati per valutare la penetrazione dei cloruri nel calcestruzzo in funzione della sua composizione [3,4], mentre sono poche le informazioni disponibili riguardo al tenore critico. In realtà, il tenore critico non è un valore ben preciso, ma è definito come un intervallo di valori entro cui è probabile l'innesco della corrosione, mostrato ad esempio dalla fascia rossa in Fig. 1. Questo deriva dal fatto che l'innesco della corrosione per pitting è un fenomeno stocastico, in quanto il tenore critico è influenzato da molti fattori: il potenziale elettrochimico delle armature (che dipende principalmente dal contenuto di umidità del calcestruzzo), il pH della soluzione dei pori del calcestruzzo (che dipende principalmente dal tipo di cemento utilizzato), la presenza di vuoti all'interfaccia tra il calcestruzzo e l'armatura (che dipende dalla lavorabilità del calcestruzzo e dalla vibrazione), la temperatura, la composizione della armature e le loro condizioni superficiali (ad esempio la presenza di ossidi di laminazione). Anche se spesso, in prima istanza, per le strutture esposte all'atmosfera si considera come tenore critico un contenuto di cloruri nell'intervallo di 0.4-1% in massa rispetto al cemento, questo valore può cambiare significativamente in funzione dei parametri richiamati in precedenza. Ad esempio in strutture immerse, l'elevato grado di saturazione del calcestruzzo porta a contenuti di ossigeno molto bassi che determinano una forte riduzione del potenziale delle armature e, di conseguenza, un notevole aumento del tenore critico.

Anche la composizione del calcestruzzo può influire sul contenuto critico di cloruri. L'uso di cementi con aggiunte pozzolaniche, se da un lato può consentire di rallentare l'ingresso dei cloruri nel calcestruzzo grazie all'affinamento della struttura dei pori prodotta dal-

Tabella 1 - Composizione dei calcestruzzi con cemento portland (OPC) e aggiunta di fumo di silice (SF), in (kg/m³).

Calcestruzzo	OPC	10%SF
acqua/legante	0.6	0.6
Acqua	242	242
Legante totale	403	403
Cemento CEM I 42.5R	403	362.7
Fumo di silice	---	40.3
Aggregato (0-8 mm)	1537	1537
Superfluidificante acrilico	1.5	2.5
Slump-flow (mm)	630	630

Tabella 2 - Composizione degli acciai (% in massa).

Armature	C	Si	Mn	P	S	Al	N
Nervate (*N*) – Tempcore	0.24	0.65	1.70	0.055	0.055	---	0.013
Lisce (*L*) – acciaio dolce	0.16	0.27	1.28	0.008	0.023	0.035	---

la reazione pozzolanica [3], dall'altro lato può determinare una riduzione del tenore critico, in seguito alla diminuzione del pH della soluzione dei pori [1]. Di particolare interesse è il caso del fumo di silice; questa aggiunta, grazie alla estrema finezza e alla elevata reattività pozzolanica, consente di ridurre notevolmente la velocità di penetrazione dei cloruri [6, 7], ma determina una significativa riduzione del pH del calcestruzzo [8]. Pertanto i benefici prodotti dal rallentamento della penetrazione dei cloruri potrebbero essere, almeno in parte, ridotti dalla diminuzione del tenore critico.

Questo articolo presenta i risultati di uno studio di laboratorio sull'influenza del fumo di silice sul tenore critico di cloruri.

METODOLOGIA DI PROVA

Le prove sono state effettuate sui provini cilindrici mostrati in Fig. 2, nei quali un'armatura è posta a contatto con calcestruzzo contenente cloruri solo nella parte centrale. Si sono considerati contenuti di cloruri compresi fra 0 e 2% in massa rispetto al cemento, aggiunti come NaCl all'acqua d'impasto. Le prove sono state effettuate con gli impasti descritti in Tab. 1, caratterizzati da un comportam ento reologico di tipo autocompattante. Una serie di calcestruzzi, indicata con *OPC*, è stata confezionata con un cemento portland, mentre un'altra serie, indicata con *10%SF*, è stata confezionata sostituendo il 10% di tale cemento con fumo di silice.

Per valutare il ruolo del tipo di acciaio e del suo stato superficiale, si sono considerate due tipi di barre d'armatura (Tab. 2): delle armature nervate per calcestruzzo armato prodotte con il processo Tempcore (di seguito indicate con N) e delle armature lisce di acciaio dolce (indicate con L). La Fig. 3 mostra la microstruttura dei due acciai; si osserva, in particolare, per l'acciaio Tempcore la diversa microstruttura per la superficie trattata termicamente (in alto nella figura) e il cuore più duttile. Entrambi i tipi di armature sono stati utilizzati sia nella condizione di fornitura (indicata con *f*) sia dopo essere state sabbiate a metallo bianco (condizione *s*).

Dopo lo scassero, i provini sono stati conservati, per tutto il periodo di prova, in sacchetti di plastica avvolti in fogli di alluminio, per evitare l'evaporazione dell'acqua. La temperatura è stata mantenuta a circa 20°C per un periodo di tre mesi; successivamente i provini sono stati esposti per periodi di quindici giorni alle temperature di 35 e di 50°C. Per verificare le condizioni di corrosione delle armature sono state effettuate misure di potenziale di corrosione, con un elettrodo di riferimento esterno al calomelano saturo, e misure di densità di corrente di corrosione, con il metodo della polarizzazione lineare. Si è inoltre rilevata la resistività elettrica del calcestruzzo. I dettagli delle prove sperimentali sono descritti nel riferimento [9].

RISULTATI E DISCUSSIONE

La Fig. 4 mostra l'andamento della resistività elettrica dei calcestruzzi senza cloruri, in funzione della temperatura. A tutte le temperature si osservano valori di resistività elettrica superiori di quasi un ordine di grandezza per il calcestruzzo con fumo di silice (*10%SF*) rispetto al calcestruzzo di cemen-

a)

b)

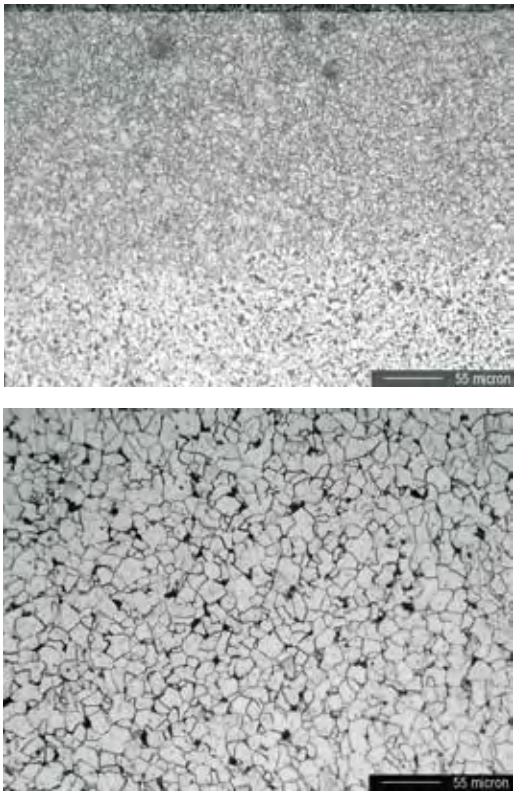


Figura 3 – Microstruttura dell'acciaio Tempcore delle armature nervate (*a*) e dell'acciaio dolce delle armature lisce (*b*).

to portland (*OPC*). La più elevata resistività riflette la maggiore impervietà della matrice cementizia prodotta dall'aggiunta del fumo di silice.

La Fig. 5 mostra la densità di corrente di corrosione (I_{corr}) delle armature inserite nei calcestruzzi senza cloruri. I_{corr} è una misura della velocità di corrosione delle armature [2]; in genere la velocità corrosione si considera trascurabile quando Icorr è inferiore a 1 mA/m^2 (valore che, nel caso in cui la corrosione sia uniforme, corrisponde ad una riduzione di spessore delle armature inferiore a 1 µm/anno). Sia per il calcestruzzo di cemento portland (OPC) sia per quello con fumo di silice (10%SF), si osserva un leggero effetto dello stato superficiale delle armature; per entrambi i calcestruzzi si sono misurate densità di corrente inferiori sulle armature non sabbiate, sia nervate (N/f) sia lisce (L/f). Questo effetto potrebbe essere attribuito all'azione protettiva dell'ossido di laminazione presente sulla loro superficie. Sulle armature sabbiate (N/s e L/s) si osserva una minore Icorr nel calcestruzzo con fumo di silice, probabilmente dovuta alla sua maggiore resistività elettrica. In ogni caso, tutte le armature nei calcestruzzi con cloruri sono passive e I_{corr} è rimasta nettamente inferiore a 1 mA/m^2 anche alla temperatura di 50°C.

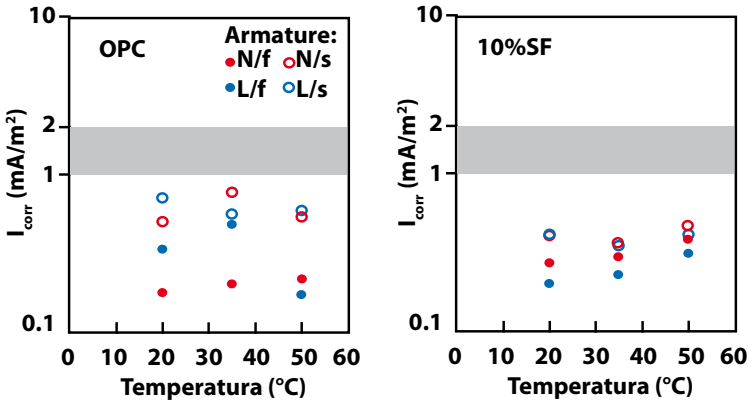


Figura 5 – Densità di corrente di corrosione nei provini senza cloruri, in funzione della temperatura.

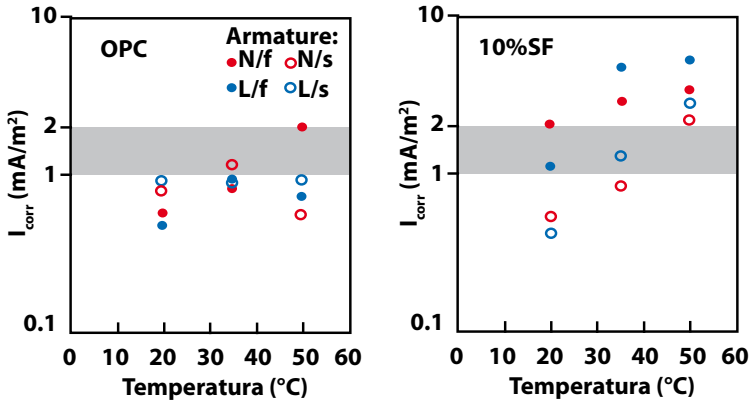


Figura 6 – Densità di corrente di corrosione nei provini con 2% di cloruri, in funzione della temperatura.

La Fig. 6 riporta la densità di corrente di corrosione delle armature a contatto con i calcestruzzi con 2% di cloruri in massa rispetto al legante. In questo caso la corrosione si è innescata su diverse armature e I_{corr} aumenta all'aumentare della temperatura. Inoltre, a differenza dei risultati ottenuti sui calcestruzzi senza cloruri, si osservano i valori più elevati di I_{corr} nel calcestruzzo con fumo di silice e sulle armature in cui non si è rimosso l'ossido di laminazione. Nel caso del calcestruzzo di cemento portland, I_{corr} ha superato 1-2 mA/m^2 solo a temperatura elevata, mentre per il calcestruzzo con fumo di silice tali valori si sono superati già a 20°C. Questo risultato suggerisce una maggiore suscettibilità alla corrosione per le armature immerse nel calcestruzzo con 10% di fumo di silice. La maggiore velocità di corrosione osservata sulle armature non sabbiate è da attribuire alla presenza della scaglia di laminazione che, pur avendo caratteristiche protettive, presenta dei difetti in corrispondenza dei quali sono favoriti l'innesco e la propagazione della corrosione localizzata, stimolati dal comportamento catodico della scaglia stessa. La sabbiatura, rimuovendo l'ossido di laminazione, determina quindi un effetto positivo sulla resistenza alla corrosione localizzata.

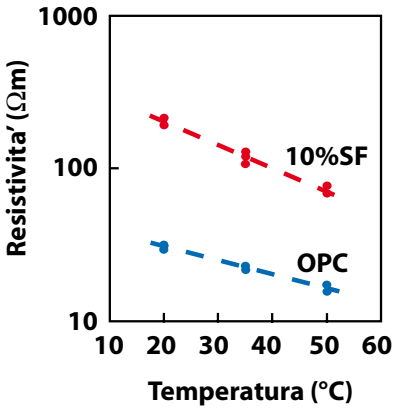


Figura 4 – Andamento della resistività elettrica dei provini senza cloruri in funzione della temperatura.

Per indagare sulle condizioni di innesco della corrosione, in Fig. 7 è stato riportato il legame tra il potenziale di corrosione e I_{corr} (non si è fatta distinzione tra i diversi tipi di armatura e tra le condizioni di temperatura). Si osserva che, per entrambe le serie di calcestruzzi, i punti rilevati sui provini senza cloruri si collocano nella tipica zona di passività delle armature, caratterizzata da un potenziale di corrosione superiore a -200 mV vs SCE e da Icorr inferiore a 1 mA/m^2. All'aumentare del tenore di cloruri, l'innesco della corrosione per pitting, porta le armature in una diversa zona (indicata con "corrosione" nella figura), dove il potenziale di corrosione presenta valori inferiori e decrescenti all'aumentare di I_{corr}. Nel caso dei calcestruzzi di cemento portland, si collocano in questa seconda zona solo i punti relativi a provini con 2% di cloruri, mentre nel caso dei calcestruzzi con fumo di silice vi si trovano anche parte dei risultati rilevati sui provini con 1% di cloruri.

Allo scopo di confrontare i due tipi di calcestruzzi in relazione al tenore critico di cloruri per l'innesco della corrosione sulle armature, si sono tracciati, nelle Figg. 8 e 9, gli anda-

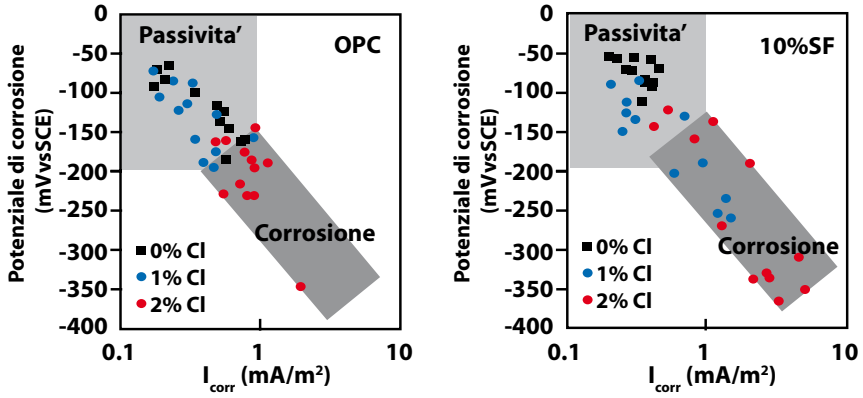


Figura 7 – Legame tra potenziale e densità di corrente di corrosione delle armature.

menti di I_{corr} e del potenziale di corrosione E_{corr} in funzione del tenore di cloruri aggiunti al calcestruzzo. La linea tratteggiata nel grafico di I_{corr}, individua il limite superiore dei valori di I_{corr} riscontrati con le diverse armature e alle diverse temperature. Il tenore critico è stato convenzionalmente individuato come l'intervallo di contenuto di cloruri corrispondente al passaggio, sulla curva tratteggiata, da valori di Icorr inferiori a 1 mA/m^2 (e quindi tipici di armature passive) a valori superiori a 2 mA/m^2. Con questa convenzione si è individuato un intervallo pari a 1.1-2% di cloruri in massa rispetto al cemento per i calcestruzzi di cemento portland e pari a 0.6-1.2% in massa rispetto al legante per i calcestruzzi con 10% di fumo di silice. In corrispondenza di questi intervalli, per entrambi i calcestruzzi, l'innesco della corrosione è confermato dalla diminuzione del potenziale di corrosione.

Questi risultati mostrano come l'impiego di un legante con 10% fumo di silice possa portare a una significativa riduzione del tenore critico di cloruri rispetto a un cemento portland. Si deve, tuttavia, osservare come gli intervalli di contenuto di cloruri precedenti possano essere valutati solo in termini relativi e non assoluti, in quanto sono applicabili alle specifiche condizioni di prova. In condizioni reali di esposizione, i valori effettivi di tenore critico di cloruri possono essere inferiori, poiché influenzati dai diversi fattori accennati nell'introduzione. In particolare, nei provini qui considerati si sono mantenute condizioni di umidità elevata, e quindi di potenziale relativamente basso, e si sono ridotte al minimo le bolle d'aria intrappolate all'interfaccia tra armatura e calcestruzzo, grazie all'uso di conglomerati autocompattanti e alla cura con cui sono stati confezionati i provini. Nelle strutture reali, in seguito alla minore cura della messa in opera e alla possibilità che il calcestruzzo sia meno umido e le armature raggiungano potenziali più elevati, è ragionevole ritenere che i valori del tenore critico siano significativamente inferiori.

Peraltro, i risultati qui descritti evidenziano il ruolo del legante e suggeriscono che, nel progetto della durabilità delle strutture in calcestruzzo armato, il suo contributo non venga considerato solo in relazione alla penetrazione dei cloruri, ma anche in merito al tenore critico. Nello specifico, per i calcestruzzi con fumo di silice, è opportuno considerare che il notevole beneficio prodotto da questa aggiunta, in seguito alla drastica riduzione della penetrazione dei cloruri, può essere in parte ridotto da una diminuzione del tenore critico. Questi due effetti dovranno quindi essere valutati in relazione caso per caso, considerando i diversi fattori coinvolti, in particolare: la composizione del calcestruzzo, l'accuratezza della messa in opera, la stagionatura e le effettive condizioni di esposizione dei singoli elementi strutturali.

CONCLUSIONI

Barre d'armatura in calcestruzzi autocompattanti confezionati con un legante con 10% di fumo di silice hanno evidenziato un tenore critico inferiore rispetto a barre in analoghi calcestruzzi confezionati con cemento portland. Su provini di laboratorio ben compattati e mantenuti in condizioni umide, si è stimato un contenuto critico corrispondente all'intervallo di concentrazione di cloruri in cui la densità di corrente di corrosione passa da 1 a 2 mA/m^2. Tale valore è stato di 1.1-2% rispetto alla massa del cemento per il calcestruzzo con cemento portland e di 0.6-1.2% per il calcestruzzo con 10% di fumo di silice.

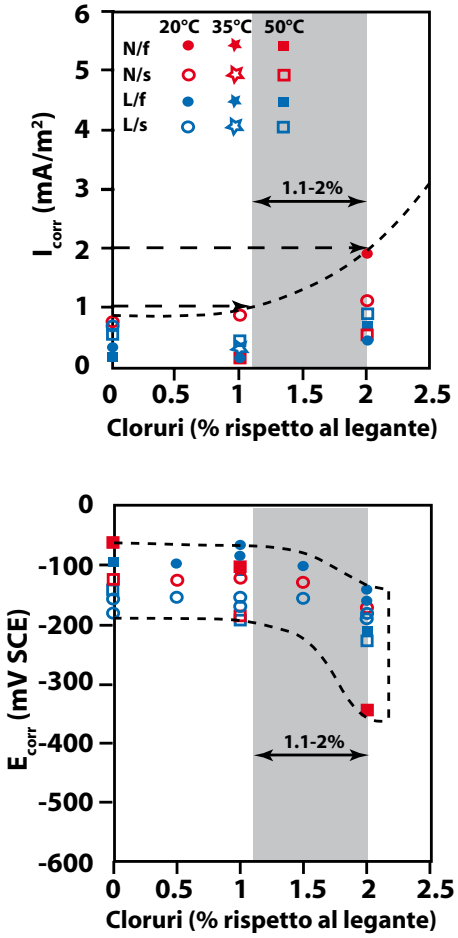


Figura 8 – Andamento della densità di corrente di corrosione e del potenziale di corrosione nei provini con calcestruzzo di cemento portland, in funzione del contenuto di cloruri.

La suscettibilità alla corrosione non è significativamente cambiata tra barre d'armatura nervate e barre lisce di acciaio dolce. Per entrambi i tipi di barre si è osservata una minore velocità di corrosione quando è stato rimossa la scaglia di laminazione mediante sabbiatura.

BIBLIOGRAFIA

[1] H. Arup, "The mechanisms of the protection of steel by concrete", in Corrosion of reinforcement in concrete construction, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 151-157, 1983.

[2] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedeferri, R. Polder, Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair, Wiley-Vch, Weinheim, 2004.

[3] M. Collepardi, A. Marcialis, R. Turriziani, "Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes", Journal of American ceramic society, 1972, 55, 534.

[4] J. M. Frederiksen (Ed.), HETEK - Chloride penetration into concrete. State of the art. Transport processes, corrosion initiation, test methods and prediction models, The Road Directorate, Report No. 53, Copenhagen, 1996.

[5] G. K. Glass, N. R. Buenfeld, "Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete", Corrosion science, 1997, 39, 1001-1013.

[6] M.Collepardi, Il nuovo calcestruzzo, III edizione, Tintoretto, 2003.

[7] T.C.Holland, Silica fume – User's manual, US Department of transportation, Report FHWA-IF-05-016, April 2005.

[8] C. L. Page, Ø. Vennesland, "Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes", Materials and Structures, V.16, No.91, 1983, pp.19-25.

[9] M. Manera, Ø. Vennesland, L. Bertolini, "Effect of silica fume on the initiation of chloride induced corrosion in reinforced concrete", 8th CANMET/ACI Int. Conf. on "Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete", Sorrento, October 29 - November 1, 2006, SP-239 Supplementary papers, pag. 187-200, 2006.

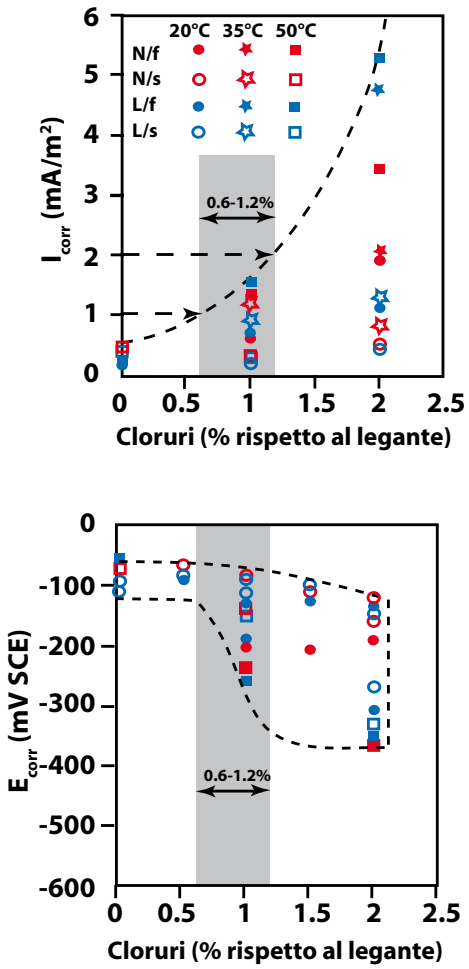


Figura 9 – Andamento della densità di corrente di corrosione e del potenziale di corrosione nei provini con calcestruzzo di cemento con 10% di fumo di silice, in funzione del contenuto di cloruri.

Soluzioni di Durabilità

Progetto Durabilità

CLASSE DI ESPOSIZIONE **XC**	Corrosione delle armature indotta da carbonatazione del calcestruzzo
CLASSE DI ESPOSIZIONE **XD**	Corrosione delle armature indotta dai cloruri
CLASSE DI ESPOSIZIONE **XS**	Corrosione delle armature indotta dai cloruri dell'acqua di mare
CLASSE DI ESPOSIZIONE **XA**	Attacco chimico
CLASSE DI ESPOSIZIONE **XF**	Attacco dei cicli gelo/disgelo

www.grafocom.it 06/05

Calcestruzzi
Italcementi Group

A world class local business

www.calcestruzzi.it

CORRELAZIONE TRA RESISTENZA MECCANICA E CARBONATAZIONE A LUNGO TERMINE

Hidemi Nakamura
Taiheyo Cement Corporation, Giappone

PREMESSA

Questo articolo è il riassunto, da parte della redazione di Enco Journal, di un articolo giapponese scritto da Hidemi Nakamura, pubblicato nel 2006 sulla rivista Journal of Research of the Taiheyo Corporation, ed autorizzato dall'Autore per una pubblicazione su Enco Journal.

La parte finale di questo articolo, scritta in corsivo, presenta alcune elaborazioni ed osservazioni ai risultati ottenuti da Hidemi Nakamura.

Nel 1953 presso i laboratori della Taiheyo Cement sono stati confezionati 14 calcestruzzi la cui composizione è mostrata in Tabella 1.

Su questi calcestruzzi sono state misurate la resistenza meccanica a compressione su provini cilindrici (altezza/diametro = 2) alla stagionatura di 28 giorni ed alle stagionature successive fino ad un massimo di 50 anni dalla confezione degli impasti. Nella Fig. 1 sono mostrate le resistenze meccaniche a 50 anni dei provini maturati all'aria o sotto acqua accanto ai valori registrati a 28 giorni. Si osserva che tra 28 giorni e 50 anni la resistenza meccanica seguita ad aumentare soprattutto se i provini sono maturati a 28 giorni.

A distanza di 50 anni è stata anche misurata la profondità di penetrazione della CO_2 mediante il classico test colorimetrico della fenolftaleina che si colora in rosso nella zona di calcestruzzo non carbonatato. Il test è stato eseguito sia sui provini lasciati all'aria che in quelli sommersi in acqua.

La Fig. 2 mostra alcuni esempi di carbonatazione sui provini cilindrici conservati sotto acqua che notoriamente non sono esposti alla carbonatazione per la difficoltà dell'aria e quindi della CO_2 di penetrare i pori saturi di acqua.

La Fig. 3 mostra altri

Tabella 1 - Composizione dei calcestruzzi sottoposti a misure di resistenza meccanica e di carbonatazione.

Mix	Slump	Composizione (kg/m³)			
		Cem.	Acqua	Sabbia	Ghiaia
A	7.5	341	181	748	1120
A-AE*	5.5	283	150	720	1178
B	7.5	335	178	757	1127
B-AE*	6.0	282	150	717	1172
B1	7.0	338	178	755	1127
B2	7.0	335	178	757	1127
B3	7.0	335	178	757	1127
C	7.0	331	175	761	1136
D	7.0	326	173	764	1138
D1	7.0	359	190	705	1116
E	7.0	337	179	760	1134
F	6.0	336	178	758	1132
I	7.5	334	177	755	1130
K	7.0	329	174	763	1138

*Aggiunta di resina Vinsol

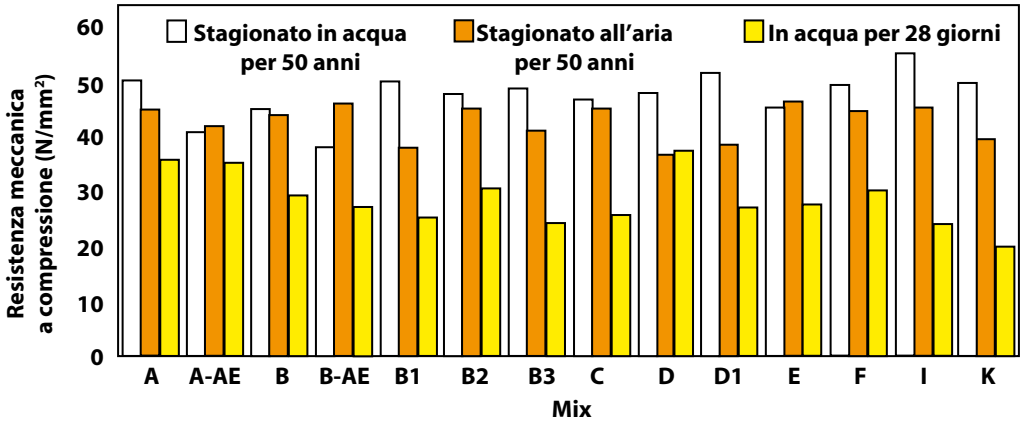


Fig. 1 - Resistenza meccanica misurata su provini cilindrici a 28 giorni ed a 50 anni (all'aria o sotto acqua).

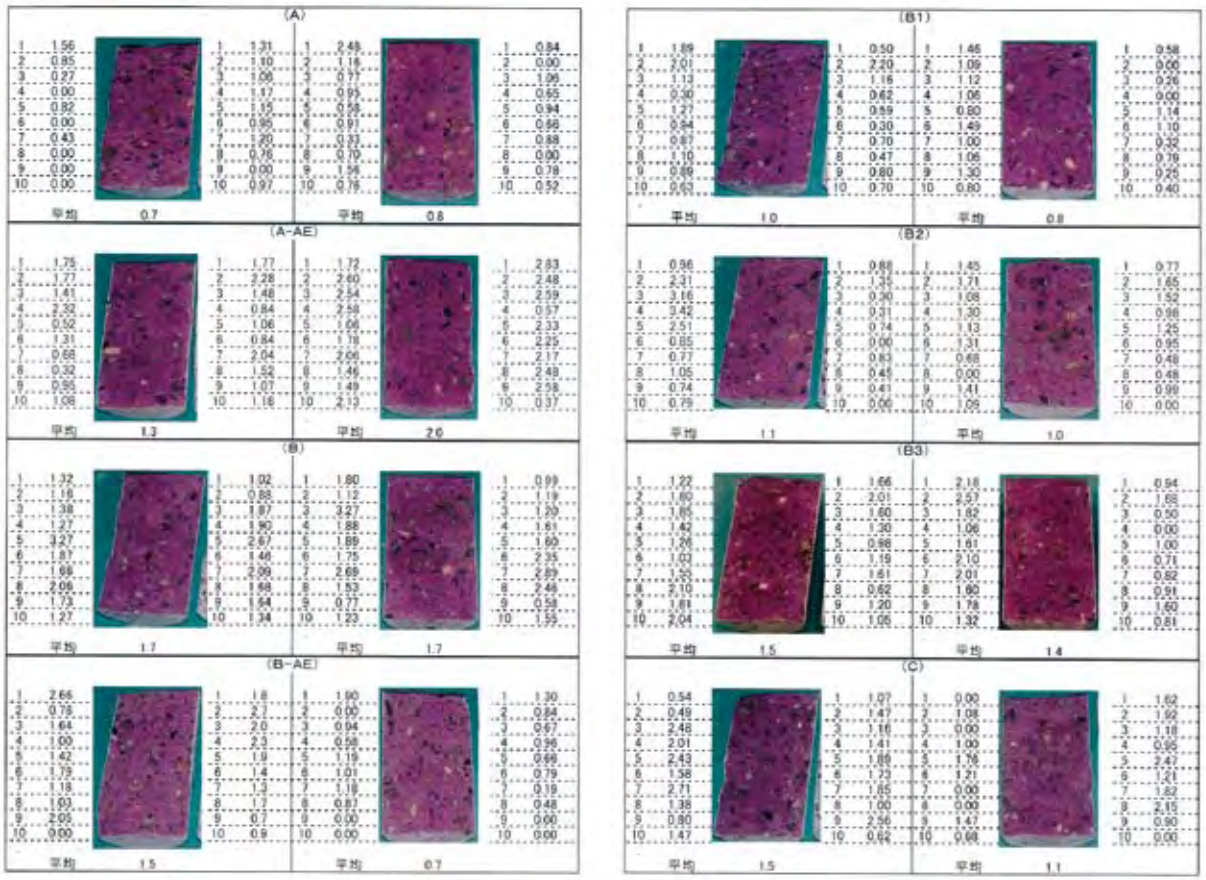


Fig. 2 - Prove di carbonatazione su alcuni provini conservati sotto acqua per 50 anni.

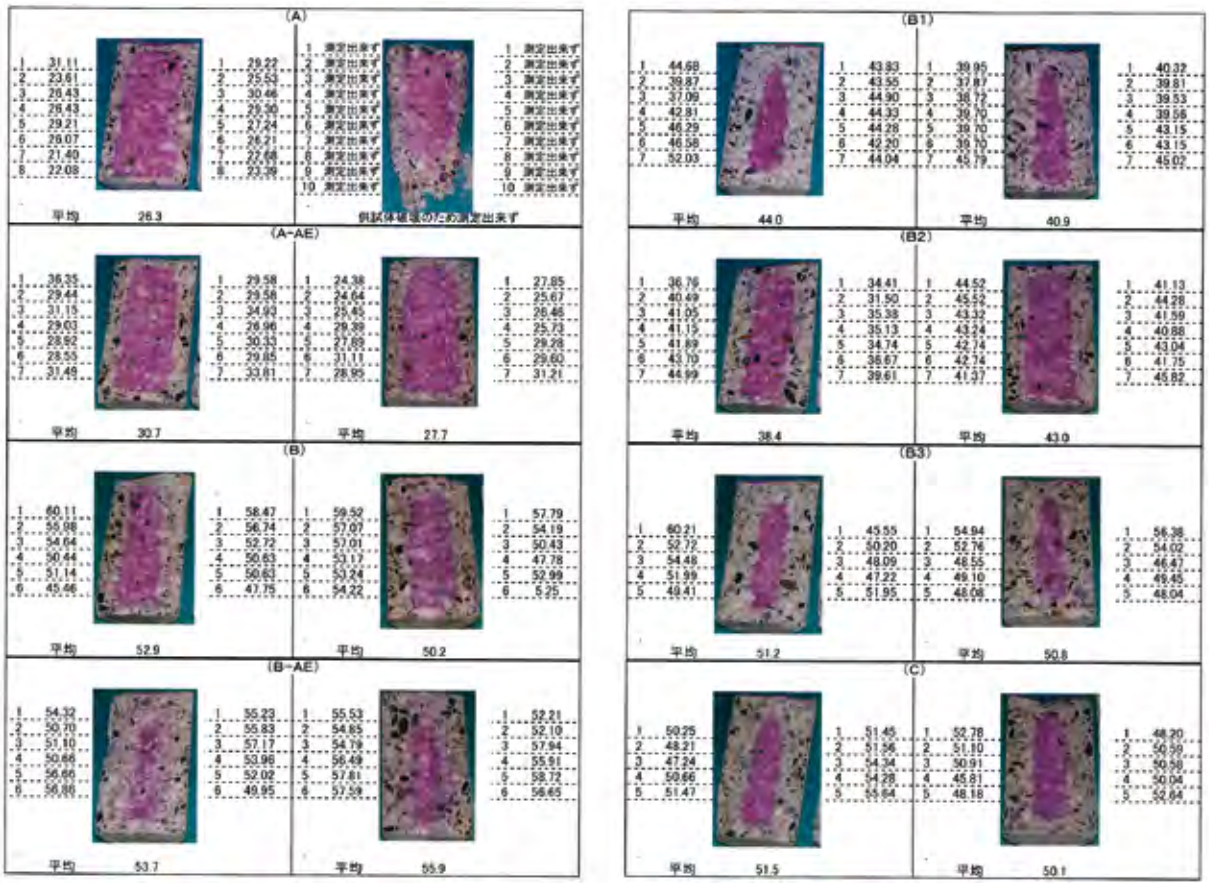


Fig. 3 - Prove di carbonatazione su alcuni provini esposti all'aria.

esempi di carbonatazione dei provini cilindrici lasciati all'aria. Come si può vedere, l'area in rosso, che corrisponde al calcestruzzo non penetrato dalla CO_2 si è molto ridotta e oscilla tra circa 75 mm per i calcestruzzi più porosi e 25 mm per quelli meno porosi.

La parte più interessante di questa ricerca consiste nel fatto che si possa correlare la resistenza meccanica misurata 50 anni fa su provini maturati in stanza umida a 28 giorni e la carbonatazione degli stessi calcestruzzi esposti all'aria fino ai nostri giorni. Si tratta di una circostanza eccezionale in quanto i ricercatori della Taiheyo Cement prepararono e caratterizzarono 50 anni fa provini di calcestruzzo lasciati in eredità agli attuali ricercatori. I valori della profondità di carbonatazione sono riportati nel grafico della Fig. 4 in funzione della resistenza meccanica a compressione misurata a 28 giorni sui vari calcestruzzi e già mostrata in Fig. 1.

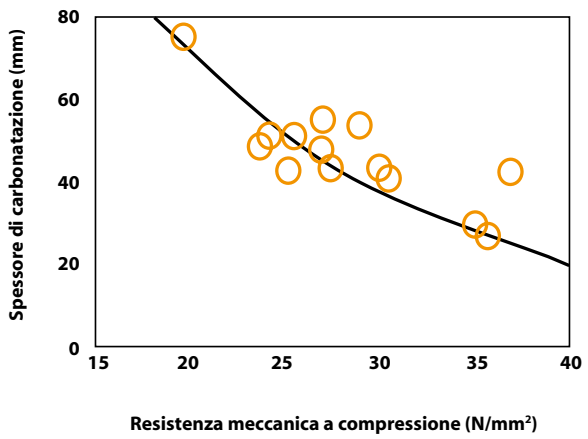
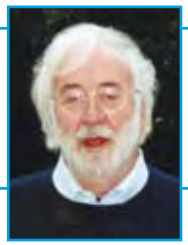


Fig. 4 - Determinazione dello spessore di carbonatazione dopo 50 anni in funzione della resistenza meccanica a 28 giorni su provini cilindrici.

OSSERVAZIONI AL LAVORO DI HIDEMI NAKAMURA



Mario Collepardi
Enco Srl, Ponzano Veneto (TV) - info@encosrl.it

La Fig. 1 di questo articolo è una elaborazione della Fig.4 mostrata nell'articolo di Nakamura. In essa sono riportati i valori della carbonatazione in funzione della resistenza "cubica" (R_{c28}) a compressione ricavata dividendo per 0.8 i valori della resistenza "cilindrica" mostrati nella Fig. 4. Si osserva che esiste una correlazione tra penetrazione della CO_2 e resistenza meccanica : maggiore à la resistenza meccanica (per la maggiore compattezza dei calcestruzzi) minore è la penetrazione della CO_2. Questa correlazione qualitativa è ovviamente in linea con le aspettative sulla base delle conoscenze disponibili nella letteratura tecnica, ma ciò che è molto importante è la possibilità di prevedere la carbonatazione a lungo termine (50 anni) sulla base della resistenza meccanica a breve termine come è appunto la R_{c28}.

Per ogni valore di R_{c28} si può ricavare, tramite la Fig. 1, lo spessore x di calcestruzzo carbonatato in 50 anni. Si può, quindi, calcolare il coefficiente di carbonatazione k che appare nella nota relazione tra spessore (x) di calcestruzzo carbonatato e tempo (t) di esposizione all'aria :

$$x = k\sqrt{t} \qquad [1]$$

Per esempio,un calcestruzzo con R_{c28} pari a 45 N/mm² si carbonata per circa 27 mm in 50 anni. Il valore di k calcolato mediante lìequazione [1] è quindi:

$$k = x/\sqrt{t} = 27/\sqrt{50} = 27/7{,}1 = 3{,}8 \text{ mm/anno}^{1/2}$$

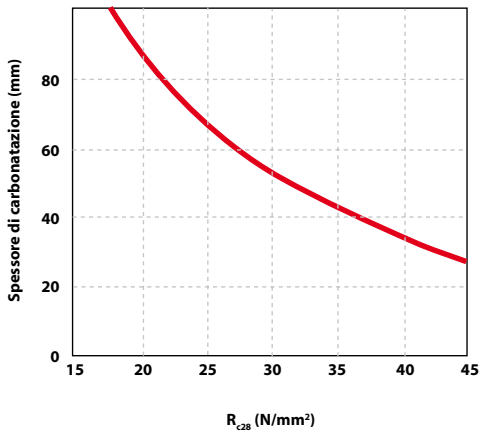


Fig. 1 - Calcolo dello spessore di carbonatazione dopo 50 anni in funzione della resistenza meccanica su provini cubici a 28 giorni

Per contro un calcestruzzo di mediocre qualità, con una R_{c28} di 25 N/mm², viene penetrato dalla CO_2 per uno spessore di circa 68 mm in 50 anni. Il valore di k diventa quindi :

$$k = x/t^2 = 68\sqrt{50} = 68/7{,}1 = 9{,}6 \text{ mm/anno}^{1/2}$$

Nella Tabella 1 sono mostrati i valori di R_{c28}, di x e di k calcolati mediante l'equazione [1].

I valori di x riportati nella Tabella 1 rappresentano gli spes-

Tabella 1 - Valori di k in funzione della R_{c28}.

R_{c28} (N/mm²)	x (mm)	k (mm/anno$^{1/2}$)
20	87	12,0
25	68	9,6
30	55	7,7
35	42	5,9
40	35	4,9
45	27	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$

sori di copriferro per garantire la immersione delle armature metalliche in un calcestruzzo capace di passivare l'acciaio e di proteggerlo dalla corrosione promossa da carbonatazione per esposizione all'aria per una durata di 50 anni.

Attraverso i valori di k desunti in Tabella 1 si possono calcolare i copriferri delle strutture in c.a. per garantire la completa passivazione dei ferri di armatura per una esposizione all'aria di 100 anni. Per esempio, un calcestruzzo con una R_{c28} di 45 N/mm² richiede un copriferro di almeno 38 mm per garantire che il frontre della carbonatazione non giunga a coinvolgere le armature metalliche e quindi ad esporle a rischio di corrosione:

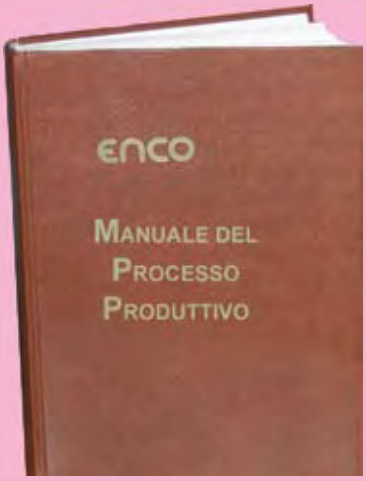
$$x = k\sqrt{t} = 3{,}8\ \sqrt{100} = 3{,}8 \cdot 10 = 38 \text{ mm}$$

D'altra parte, in un mediocre calcestruzzo con R_{c28} di 25 N/mm² e con un k di 9,6 mm/anno$^{1/2}$ occorrerebbe un copriferro di oltre 100 mm per proteggere i ferri dal rischio di corrosione promossa dalla carbonatazione:

$$x = 9{,}6\sqrt{100} = 9{,}6 \cdot 10 = 96 \text{ mm}$$

I risultati della sperimentazione di Nakamura ed i suoi colleghi, che oltre 50 anni fa prepararono i provini da esporre a carbonatazione, sono di grande utilità per prevedere quale deve essere la R_{c28} ed il copriferro per garantire l'assenza di corrosione da carbonatazione nella struttura in c.a. in funzione della vita di servizio progettata (50 o 100 anni a seconda della classe di struttura, 1 oppure 2, prevista dal DM del 14 settembre 2005.

prepariamo insieme il



ENCO

per i produttori di calcestruzzo preconfezionato

CONTROLLO DEL PROCESSO PRODUTTIVO DEL CLS PRECONFEZIONATO

Enco srl
Via delle Industrie 18
31050 Ponzano Veneto (TV)
✆0422 963 771 🖷0422 963 237
www.encosrl.it - info@encosrl.it

ProCom

idealhard®
the best solution for your concrete floor

IDEAL JOINT SYSTEM®
giunto di costruzione – construction joint

IDEAL HARD è un'esclusiva soluzione chimica incolore che incrementa la resistenza superficiale delle superfici in calcestruzzo soggette ad alto traffico pedonale e veicolare. IDEAL HARD penetra in profondità nelle superfici in calcestruzzo per sigillarle, densificarle, indurirle e renderle meno permeabili all'acqua. I pavimenti trattati con IDEAL HARD si mantengono più a lungo, costano meno per la manutenzione e sono antipolvere per moltissimi anni.
IDEAL HARD è il miglior prodotto sul mercato (richiedi la copia del test comparativo svolto dal laboratorio indipendente CTL - Illinois). Le caratteristiche primarie sono quelle di essere antipolvere, facile da mantenere e soprattutto resistente all'abrasione. E' il solo prodotto ad essere sigillante, densificante e corazzante chimico per calcestruzzo. GARANZIA ANTIPOLVERE 10 ANNI

La distribuzione dei carichi tra le piastre di calcestruzzo è fondamentale e se non è affrontata fin dalla progettazione rischia di compromettere il risultato dell'opera finita. A tutto questo si aggiungono i costi di manutenzione e di fermo produzione, che per i giunti sono davvero elevati. Spesso ad una progettazione adeguata, non segue una corretta realizzazione: i sistemi tradizionali sono molto complicati e richiedono tempo e manodopera specializzata. IDEAL WORK è pronta ad affrontare questa problematica con il proprio sistema brevettato per giunti di costruzione: IDEAL JOINT SYSTEM, studiato e realizzato per offrire ai progettisti un sistema moderno e scientifico per riprendere il trasferimento dei carichi tra le piastre di calcestruzzo con una semplice e poco costosa applicazione in opera. IDEAL JOINT SYSTEM è l'unico giunto Bidirezionale progettato per pavimenti in calcestruzzo.
www.giunto.it/idealwork

Ideal WORK Srl – via Kennedy, 52/A – 31030
Vallà di Riese Pio X (TV) Italia
tel. (+39) 0423 748430 – fax (+39) 0423 748429
info@idealwork.it – www.idealwork.it

ideal WORK®
SOLUZIONI INNOVATIVE PER LE PAVIMENTAZIONI
INNOVATIVE SOLUTIONS FOR CONCRETE FINISHING

"IL" 6 GIORNI DI CATANIA

4° Corso Nazionale del:

"Tecnologo del Calcestruzzo"

Catania: 24-26 Settembre 2007; 29-31 Ottobre 2007

Coordinatore Scientifico: Prof. Ing. Salvatore Lo Presti

Associazione
Sperimentatori

Calcestruzzi
Innovativi

Elenco Docenti

Prof. Vito ALUNNO ROSSETTI.....(Università di Roma 1)
Ing. Vincenzo CANZONERI.....(Laboratorio Metro s.r.l.)
Ing. Antonino CASANO.....(C.P.C. Costr. Pref. Cem. S.p.A.)
Prof. Mario COLLEPARDI.....(Laboratorio ENCO s.r.l.)
Prof. Luigi COPPOLA.....(Università di Bergamo)
Ing. Giuseppe DI NATALE.....(Libero professionista)
Prof. Aurelio GHERSI.....(Università di Catania)
Prof. Salvatore LO PRESTI.....(Università di Palermo)
Dott. Giovanni MANTEGAZZA.....(Ruredil S.p.A.)
Ing. Giuseppe MARCHESE.....(Calcestruzzi S.p.A.)
Dott. Roberto MARINO.....(Calcestruzzi S.p.A.)
Prof. Giuseppe MASCOLO.....(Università di Cassino)
Prof. Sergio MERIANI.....(Università di Trieste)
Prof. Giacomo MORICONI.(Univ. Politecnica delle Marche)
Prof. Edoardo PROVERBIO.....(Università di Messina)
Prof. Angelo SALEMI.....(Università di Catania)
Ing. Domenico SANTACROCE.(Laboratorio Sidercem s.r.l.)
Ing. Roberto TROLI.....(Laboratorio ENCO s.r.l.)
Geom. Nicola URSI.....(Impresa Pizzarotti S.p.A.)
Ing. Rosario URSO.....(Libero Professionista)
Ing. Vincenzo VENTURI.....(Laboratorio Sidercem s.r.l.)

Programma del corso:

1ª Parte: Storia -Tecnologia - Prestazioni - Produzione

Lunedì 24/09/2007
Prof. M. COLLEPARDI..... Introduzione e cenni storici
Ing. G. MARCHESE..... Componenti
Prof. S. MERIANI..... I componenti
Prof. G. MASCOLO ..... I componenti

Martedì 25/09/2007
Prof. M. COLLEPARDI..... Degrado del calcestruzzo
Prof. M. COLLEPARDI..... Durabilità delle strutture in calcestruzzo cementizio armato
Prof. M. COLLEPARDI..... Mix design del calcestruzzo
Prof. M. COLLEPARDI..... Prescrizioni delle prestazioni del calcestruzzo e delle modalità esecutive

Mercoledì 26/09/2007
Ing. V. VENTURI..... Normativa tecnica
Dott. R. MARINO..... Tecnica e gestione della produzione del calcestruzzo
Prof. Angelo SALEMI..... Corretta messa in opera del CLS
Ing. A. CASANO .....Prefabbricazione e precompressione
Prof. E. PROVERBIO ..... Resistenza e comportamento al fuoco del calcestruzzo armato

2ª Parte: cls Speciali - Controllo di qualità - Risanamento - Ricerca

Lunedì 29/10/2007
Prof. L. COPPOLA..... Opere massive in cls
Ing. R. TROLI..... Calcestruzzi speciali ed innovativi
Dott. G. MANTEGAZZA.....Pavimentazioni in cls fibrorinforzato
Ing. V. CANZONERI..... Strumentazioni e prove di laboratorio

Martedì 30/10/2007
Ing. D. SANTACROCE..... Prove non distruttive per cls
Prof. G. MORICONI..... Monitoraggio dei manufatti in c.a.
Prof. A. ROSSETTI.....Tecniche di restauro del c.a.
Ing. R. URSO.....Edifici storici in cls armato.

Mercoledì 31/10/2007
Prof. A. GHERSI.....Risanamento strutture in c.a.
Ing. G. DI NATALE.....Esperienze di cantiere
Ing. N. URSI.....Esperienze di cantiere
Prof. S. LO PRESTI..... Ricerca sperimentale per la sostenibilità

Sponsorizzato da:

Basf · Betontest s.r.l. · CPC Prefabbricati S.p.A. · Enco journal · Icea s.r.l. · Italcementi Group · Italcom s.r.l. · Metro s.r.l. · Impresa Riccobono · Ruredil S.p.A. · SICEP Belpasso · Sidercem s.r.l.

Con il patrocinio di:
Provincia Regionale di Catania - Università degli Studi di Catania - Facoltà di Ingegneria di Catania - Dipartimento di Architettura e Urbanistica di Catania - Consulta Ingegneri della Sicilia - Ordine degli Ingegneri della Provincia di Catania -

Importo dell'iscrizione:

	ENTRO IL: 31/07/2007	DOPO IL: 31/07/2007
Singola	€ 1000	€ 1100
Multipla	€ 900	€ 1000
Parziale (1° o 2° modulo)	€ 700	€ 800
Studenti (completo)	€ 500	€ 600

Per ulteriori informazioni:

ASCI: via L. Da Vinci 302 - 90135 Palermo - Tel/Fax: +39/091.302401 - Cell: +39/329.2613638 - E-mail: info@asciweb.it
Sito web: http://www.asciweb.it - Segretaria Comitato Organizzatore: Maria Grazia Croce - E-mail: segreteria@asciweb.it

La quota di iscrizione al corso oltre le 52 ore di lezione comprende: i coffee break, i pranzi, la borsa con gli accessori, il libro di testo "Il nuovo calcestruzzo 4ª edizione" di M. Collepardi, il cd-rom con tutte le lezioni, il pranzo di fine corso con consegna degli attestati di partecipazione.

Il possesso di entrambi gli attestati di frequenza del corso (1° e 2° modulo) è condizione necessaria per essere ammessi agli esami per l'ottenimento del titolo di "Tecnologo del Calcestruzzo"
La quota di iscrizione non comprende né l'eventuale quota di iscrizione al corso di recupero, né l'eventuale iscrizione agli esami finali

LA SCOPERTA DEI METALLI: MITOLOGIA E TERMODINAMICA

Mauro Cavallini
Dip. ICMA – Sapienza Università di Roma
mauro.cavallini@uniroma1.it

La suddivisione tradizionale della preistoria nelle tre età della pietra, del bronzo e del ferro fa pensare ai metalli come *conditio sine qua non* per lo sviluppo di una civiltà. Ma questa non è un'affermazione vera, perché civiltà, come quella dei Maya, ricca di conoscenze matematiche, astronomiche ed architettoniche, hanno avuto una frequentazione del tutto trascurabile con i materiali metallici. I metalli rappresentano, come tutti gli altri materiali, uno strumento, un'opportunità che è stata storicamente utilizzata da chi possedeva (o si impadroniva di) risorse materiali e capacità pratiche: sono importanti per se, ma anche in rapporto all'uso ed alla conoscenza che ne avevano le popolazioni limitrofe.

Non c'è un luogo né una data di nascita della metallurgia: la scoperta dei metalli e delle loro leghe viene tradizionalmente fatta risalire ad eventi casuali in una regione che comprende almeno l'Anatolia, la Mesopotamia, il Caucaso e la fascia montuosa che da quest'area si espande verso la Persia, l'India e la Cina. La presenza in natura di metalli allo stato metallico (metallo nativo) è stata la probabile prima occasione di scoperta da parte dell'uomo delle proprietà utili per realizzare sia oggetti di ornamento che strumenti: il riferimento è all'oro, all'argento ed al rame nativi, ma anche al ferro meteoritico. Il metallo grezzo disponibile in natura doveva essere sagomato, per ottenere la forma desiderata, con lavorazioni meccaniche elementari di taglio, martellatura, piegatura, foratura, lucidatura …o con tecniche più sofisticate di riscaldamento, di fusione e colaggio in forme. Il metallo, incrudito da ripetute martellature, diventava più duro ed era sagomabile in lame o in punte in grado di tagliare o forare con grande efficacia; un'eventuale esposizione al fuoco, ad alta temperatura, cancellava questa capacità e restituiva la duttilità: è questo il primo passo della nascita della metallurgia.

La prolungata permanenza al fuoco poteva portare alla fusione del materiale metallico, che poi veniva colato per risolidificare in forme volute: è il punto di partenza delle tecniche di fonderia applicabili tanto ad oggetti voluminosi quanto a piccoli gioielli di oreficeria. La risorsa più significativa di metalli non è però quella nativa: ad eccezione dell'oro, i sette metalli noti fin dall'antichità (oro, argento, rame, ferro, stagno, piombo e mercurio) sono presenti in forme ossidate a formare minerali distribuiti in giacimenti più o meno facilmente sfruttabili. L'estrazione del metallo dal minerale, nota come metallurgia estrattiva, rappresentava un ostacolo prima da identificare e poi da superare per avere la disponibilità di grandi quantità di metallo. Dal punto di vista chimico si tratta di ridurre il metallo da una sua forma ossidata stabile per mezzo della ossidazione del carbonio ad ossido o ad anidride carbonica, operazione da condurre ad alta temperatura tramite la combustione di legna o di carbone di legna (pirometallurgia): il carbonio proveniente da queste due fonti serve quindi contemporaneamente come reagente chimico e come combustibile. L'operazione è tanto più facile quanto meno stabile è la forma ossidata, quanto più elevata è la temperatura a cui avviene la reazione e quanto più fluidi sono i reagenti ed i prodotti finali. Il dio greco del fuoco Efesto - il suo corrispettivo romano è Vulcano – storpio e deforme lavorava i metalli nella sua officina nelle viscere dell'Etna ed esprimeva gli elementi necessari per trasformare una roccia in metallo: fuoco, fatica e abilità. L'ambiente di lavoro era tragicamente malsano e pericoloso, in grado di provocare incidenti e mutilazioni, ma era impregnato di aspetti magici che concorrevano a spiegare la trasformazione di un sasso inerte in uno strumento utile (Fig. 1).

Fig. 1 - Dal minerale al prodotto finito.

Le forme ossidate presenti nei minerali reali sono di natura molto varia (ossidi, idrossidi, carbonati, silicati, solfuri …), con differenti livelli di ossidazione ed il metallo da estrarre difficilmente è presente da solo in un minerale puro: è probabile che l'attività mineraria primitiva fornisse un insieme di minerali polimetallici diversi, da identificare, separare ed eliminare con tecniche più o meno efficaci. Per

descrivere in modo sintetico le operazioni di metallurgia estrattiva occorre semplificare il quadro delle numerose alternative, idealizzando il minerale come se fosse un ossido puro e con un solo livello di ossidazione: dato che nel seguito si farà preferenzialmente riferimento al rame, come minerale di partenza di riferimento viene preso l'ossido di rame CuO ed il prodotto finale è rame puro.

E' possibile valutare la difficoltà per ottenere il metallo ricorrendo alla termodinamica ed alla funzione di Gibbs. La variazione dell'energia libera standard (ΔG_0) di formazione degli ossidi ne misura la stabilità: quanto più negativo è il valore, tanto più stabile è l'ossido e tanto più onerosa è l'estrazione del metallo. In Tabella 1 è riportato il valore di ΔG_0 dei sette metalli storici (più qualche estraneo), riferito alla temperatura ambiente; nella seconda colonna è riportata la temperatura di fusione (T_f) del metallo puro. Se non si raggiunge la temperatura di fusione degli ossidi e del metallo, il dato termodinamico è sempre valido, ma la reazione procede con grande lentezza. I metalli sono ordinati per valori di ΔG_0 decrescenti, cioè per stabilità dell'ossido crescente dall'oro (ΔG_0 positivo, quindi ossido instabile e metallo reperibile in natura allo stato metallico) al ferro ed allo stagno; l'ordine va di pari passo con la facilità dei metalli a deteriorarsi e consumarsi per corrosione. Nella terza colonna di Tabella 1 è riportata una temperatura di riduzione per via pirometallurgica (T_p): rappresenta una temperatura convenzionale necessaria per ridurre l'ossido con il carbonio con formazione di monossido di carbonio CO. La temperatura è legata alla stabilità dell'ossido e perde di significato man mano che ci si allontana dalle temperature più alte.

Esiodo nelle "*Opere ed i giorni*" enumera cinque età del mondo, riferite all'uso dei metalli: all'età dell'oro succede quella dell'argento, poi viene l'età del bronzo (o del rame, vista l'ambiguità nel distinguere tra il metallo e la sua lega), alla quale fa seguito l'età dei semidei e la serie si conclude con l'età del ferro. La sequenza con cui vengono individuati i 4 metalli (Au, Ag, Cu, Fe) va di pari passo con il ΔG_0 decrescente, come si vede in Tabella 1. Mercurio, piombo e stagno non sono esaminati a causa del loro minore interesse per la fabbricazione degli oggetti più diffusi nell'antichità, quelli di ornamento e gli utensili. La colonna delle temperature di fusione è meno selettiva perché oro, argento e rame ricadono in un campo omogeneo, ben praticabile con le tecniche primitive dei forni per la ceramica, mentre per il ferro occorreranno alcuni millenni di pratica prima di costruire dei forni *ad hoc* in grado di fornire ferro fuso. Che la discriminante per lo sviluppo della metallurgia del singolo metallo sia stata la "difficoltà" nell'estrarre il metallo dal minerale, è confermata dalla diffusione del rame e delle sue leghe prima di quella del ferro, nonostante una maggiore disponibilità di minerali di ferro rispetto a quelli di rame.

Per quanto riguarda il meccanismo che avrebbe favorito la nascita dei diversi processi pirometallurgici, si entra nel campo delle ipotesi scientifiche e della ricostruzione fantastica. Non è improbabile che, come suggerisce Lucrezio nel V libro del De rerum natura, una spinta iniziale provenisse da grandi incendi capaci di estrarre fortuitamente i metalli dal minerale, e nella successiva solidificazione nelle forme definite dal recipiente che li aveva accolti. In alternativa agli incendi si può pensare alla casuale presenza di minerali, ad esempio come refrattari, in forni per la cottura delle ceramiche, o negli impasti dei prodotti stessi da cuocere. E' anche ipotizzabile che la scoperta della riducibilità dei minerali metallici e la successiva messa a punto di processi di metallurgia estrattiva si siano ripetute e dimenticate più volte ed in posti diversi, per la presenza contemporanea o la scomparsa degli elementi indispensabili.

In Fig. 2 sono riportate le temperature definite in Tabella 1. Si individuano dei campi caratteristici dei processi pirometallurgici. I metalli che ricadono nella zona in basso a sinistra sono estraibili con i processi storici, accreditati di una temperatura massima di circa 1200 °C e si presentano allo stato liquido. Appartengono a questa famiglia sei dei sette metalli storici ed in più è presente lo zinco, che non era

Tabella 1 - Proprietà dei metalli e dei loro ossidi.

Metallo / ossido	ΔG_0 (kJ/ mole O_2) a T ambiente	T_f del metallo (°C)	T pirometallurgica (°C)
Au / Au_2O_3	+100	1063	---
Ag / Ag_2O	-20	961	---
Hg / HgO	-110	-38	---
Cu / CuO	-280	1083	---
Pb / PbO	-380	327	---
Ni / NiO	-430	1455	---
Fe / FeO	-520	1538	700
Sn / SnO_2	-540	231	650
Zn / ZnO	-640	420	950
Ti / TiO_2	-850	1670	1650
Al / Al2O3	-1050	660	2000

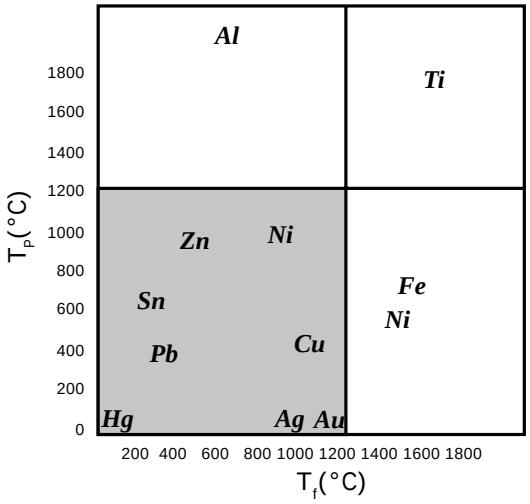


Fig. 2 - Mappa delle temperature caratteristiche per l'estrazione dei metalli con tecniche di pirometallurgia

noto in antichità come metallo a se stante perché, avendo una temperatura di ebollizione di 906 °C, si riduceva ma si disperdeva come vapore nell'ambiente del forno. Nel quadrante in basso a destra sono presenti due metalli riducibili ma non allo stato fuso: il nichel era presente in alcune leghe, ma non era conosciuto come metallo autonomo, il ferro, invece, era ben noto, anche se la sua estrazione era particolarmente gravosa perché doveva essere lavorato allo stato solido. Il quadrante in alto a sinistra è quello dell'alluminio, metallo diffusissimo sulla crosta terrestre, ma non estraibile a causa della estrema stabilità del suo ossido, mentre in alto a destra, nelle condizioni più proibitive, è presente il titanio, per la cui utilizzazione industriale si è dovuto attendere il secondo dopoguerra. Sia alluminio che titanio sono estratti con processi più sofisticati.

Con riferimento al solo rame è ipotizzabile una serie di eventi, senza definirne il dove ed il quando, che hanno portato alla nascita ed al primo sviluppo della metallurgia secondo un ordine cronologico:

1. uso di minerali di rame per ornamento (ad es.: malachite, turchese) o come pigmenti (ad es.: azzurrite);
2. raccolta e lavorazione di rame nativo;
3. ricottura del prodotto lavorato fino alla fusione per ottenere un getto;
4. raccolta, preparazione e riduzione di minerali di tipo "ossido";
5. arrostimento dei minerali di tipo "solfuro" per la produzione di ossidi;
6. lavorazione di solfuri complessi di tipo "calcopirite";
7. recupero di oro ed argento dal rame.

Le prime due fasi non richiedono l'uso del fuoco, indispensabile per le altre; l'ultima voce non deve necessariamente essere successiva a quelle precedenti. La metallurgia estrattiva nasce solo con il quarto evento: è da qui che partiremo.

In Fig. 3 è schematizzata una reazione di combustione del carbonio, contenuto in un pezzo di carbone, a formare CO (in realtà si forma anche CO_2, ma questo per il momento non ci interessa) sotto l'azione di un flusso di ossigeno. La combustione produce calore ed i gas di combustione, caldi, salgono verso l'alto.

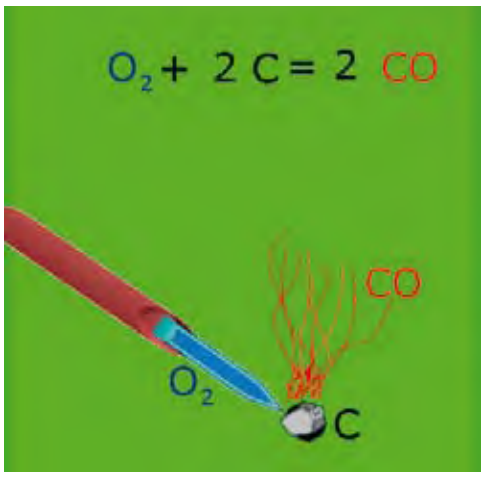


Fig. 3 - Combustione di C a CO

I minerali di rame di tipo "ossido" sono ossidi veri e propri come la cuprite Cu_2O e la tenorite CuO, ma anche carbonati idrati facilmente trasformabili in ossidi ad alta temperatura. In Fig. 4 è proposta la reazione che avviene al contatto tra un ossido di rame, schematizzato come tutto e solo CuO ed un flusso di CO. La reazione che avviene, se la temperatura è sufficientemente elevata, porta alla formazione di rame metallico, rappresentato con una goccia di metallo fuso che cola verso il basso, ed anidride carbonica calda che evolve verso l'alto.

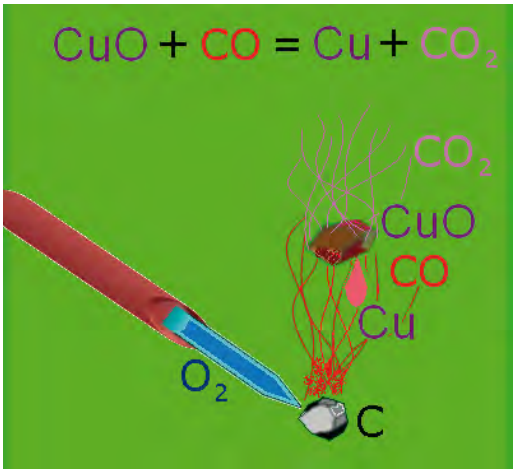


Fig. 4 - Reazione tra CO e CuO con formazione di rame metallico fuso

In presenza di altro carbone, come illustrato in Fig. 5, l'anidride carbonica si ritrasforma in ossido di carbonio CO. Sovrapponendo altro minerale ed altro carbone e soffiando dal basso, si genera un flusso di gas (ossigeno freddo che si trasforma in ossido di carbonio ed anidride carbonica caldi) dal basso verso l'alto in controcorrente con un flusso di minerale, carbone e metallo, che scendono verso il basso.

Il flusso verticale può utilmente essere trattenuto in un contenitore in grado di raccogliere reagenti e prodotti di reazione e di evitare la dispersione del calore prodotto dalla combustione e necessario per un efficace svolgimento delle reazioni: è lo schema di un forno metallurgico soffiato dal basso ed alimentato dall'alto, proposto in Fig. 6. Il forno deve essere costruito o rivestito internamente con pietre refrattarie in grado di resistere a lungo alle temperature che si raggiungono.

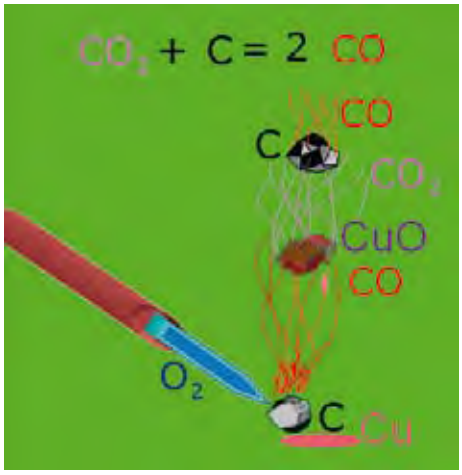


Fig. 5 - Formazione di nuovo CO disponibile per ulteriori riduzioni

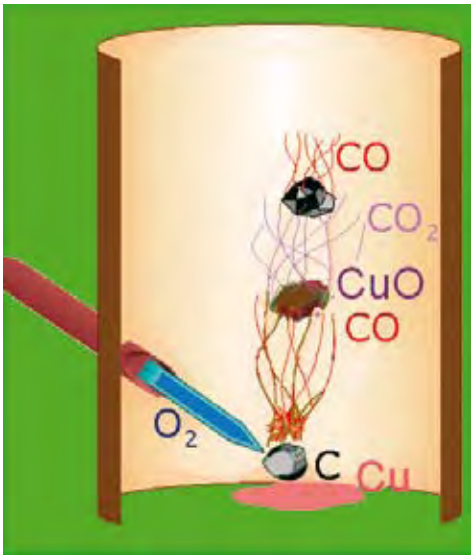


Fig. 6 - Principio di funzionamento di un forno per la pirometallurgia caricato dall'alto e soffiato dal basso

Nel caso proposto nelle figure, il carbone si trasforma completamente in gas, e l'ossido produce metallo e gas. La realtà è molto più complessa e "sporca": si soffia aria che è costituita per 4/5 di azoto e solo per 1/5 di ossigeno; il carbone trasporta umidità e prodotti organici e lascia un residuo di ceneri; il minerale non è mai puro ma contiene altri componenti che in parte possono subire reazioni di estrazione ed in parte vanno a formare le scorie, componente onnipresente ed indispensabile per ogni processo metallurgico. Il metallurgista antico, procedendo solo per via empirica, era verosimilmente in grado di trattare un tipo ben preciso di minerale, quello disponibile localmente, sul quale erano maturate le esperienze trasmesse di generazione in generazione.

Lo schema proposto può giustificare la produzione di una quantità limitata di metallo, articolata nelle fasi di accensione e preriscaldo del forno, caricamento con carbone e minerale ed il successivo spegnimento del forno con l'estrazione del metallo; ma può spiegare anche un funzionamento in continuo, caricando senza interruzione dalla bocca del forno le materie prime, spillando il metallo fuso dal basso e soffiando con un mantice aria tramite una tubiera che resista alle elevate temperature dell'interno del forno. Nelle esperienze di archeometallurgia sperimentale la riduzione della malachite con carbone di legna avviene con facilità ed in tempi brevi in fornetti soffiati con mantice a mano.

I minerali di rame più diffusi non sono gli ossidi ma i solfuri, come la calcocite Cu_2S e la covellite CuS. Il forno sopra descritto funziona solo con gli ossidi: si deve quindi introdurre uno stadio preliminare, ben noto dall'antichità, detto di arrostimento dei solfuri, che trasforma i solfuri in ossidi, con produzione di anidride solforosa SO_2.

In Fig. 7 è riportato lo schema delle reazioni di arrostimento, che richiedono temperature meno elevate di quelle necessarie all'estrazione del metallo. Il solfuro è considerato come tutto e solo CuS e l'ossido prodotto è solo CuO; la reazione è esotermica e, una volta innescata, prevede un consumo di combustibili tanto minore quanto più alto è il contenuto di zolfo. La reazione ha bisogno di un forno più semplice e deve essere condotta prima delle altre perchè, se avvenisse assieme a quelle di riduzione degli ossidi, creerebbe numerosi problemi di gestione del processo, difficilmente risolvibili per i metallurgisti antichi.

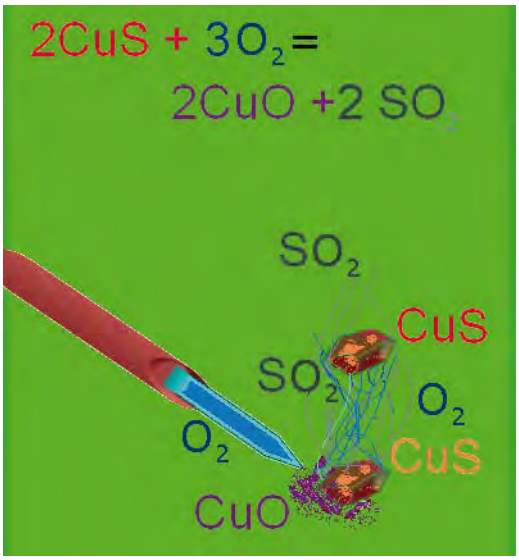


Fig. 7 - Schema di arrostimento del solfuro di rame

Appare evidente la notevole complicazione di dover inventare un nuovo stadio del processo applicato ad un minerale del tutto diverso morfologicamente: deve esser venuta in aiuto all'antico metallurgista una possibile conformazione

del giacimento di minerali di rame che prevede un cuore sotterraneo costituito da solfuri che si modificano in uno strato meno profondo costituito da ossidi che possono localmente essere ridotti in superficie a rame nativo. Sfruttando un tale giacimento, il metallurgista trovava nel tempo un materiale di partenza con caratteristiche sempre più ostiche sia dal punto di vista minerario che metallurgico, ma in grado di fornire sempre lo stesso metallo e con la garanzia che sempre di minerali di rame si trattava.

Occorre, ulteriormente, precisare che il minerale di rame più diffuso e sfruttato fin dall'antichità è un solfuro misto di rame e ferro, noto come calcopirite e riconducibile alla formula $FeCuS_2$. Partendo dalle calcopiriti il quadro dei processi pirometallurgici si complica ulteriormente perché la parte utile, quella in rame, presente nel minerale puro scende a circa 1/3 ed è pari alla componente di ferro, una zavorra da portare nel ciclo di lavorazione; prima di arrivare al solfuro di rame e ricavarne l'ossido da inviare al trattamento già visto, bisogna separare la componente ferrosa da quella rameosa con un arrostimento *ad hoc*.

In Fig. 8 è riportato lo schema delle reazioni che avvengono durante l'arrostimento di $CuFeS_2$: si forma un solfuro di rame (CuS) ed un ossido di ferro FeO che sono facilmente separabili se entrambe allo stato liquido. L'ossido di ferro, però, non è liquido alle temperature attorno ai 1200 °C tradizionalmente considerate come le massime ottenibili in forni primitivi: occorre aggiungere uno scorificante (SiO_2) che si lega a FeO per generare fayalite Fe_2SiO_4, liquida alle temperature indicate. Anche questa reazione si può essere prodotta spontaneamente a contatto del fuso con refrattari naturali a base di silice. La disponibilità di un silicato di ferro come prodotto di scarto della metallurgia del rame è stata vista da alcuni come l'occasione della nascita della siderurgia.

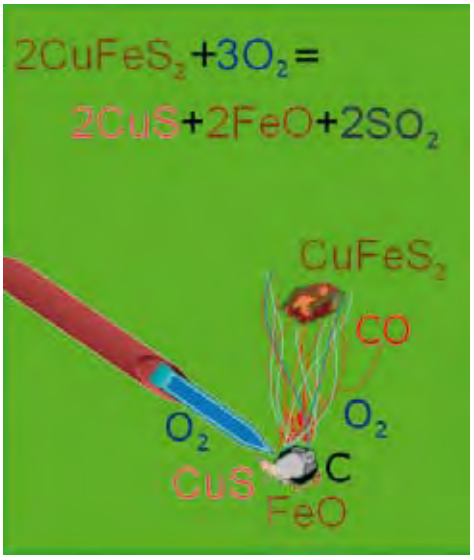


Fig. 8 - Arrostimento della calcopirite con formazione di CuS e FeO.

Una volta ottenuto il metallo grezzo, occorre passare al manufatto nella forma finita. Le abilità necessarie per raggiungere lo scopo sono diverse da quelle necessarie nella pirometallurgia estrattiva e nel corso del tempo le due figure si sono differenziate nettamente, anche se inizialmente dovevano coincidere.

Chiarite le linee essenziali della metallurgia estrattiva del rame, rimangono da spiegare alcune fondamentali scoperte della metallurgia di prodotto, prima fra tutte le migliori prestazioni delle leghe rispetto ai metalli puri. Una semplificazione, esplicitamente dichiarata, è quella di considerare i metalli puri, mentre in realtà si ha a che fare per lo più con leghe costituite da un metallo-base e da più componenti, alcuni utili, altri indifferenti ed altri dannosi. La presenza di elementi in lega può essere utile per aumentare le caratteristiche meccaniche di un utensile (ad es.: durezza) o per modificare l'aspetto ed il colore di un oggetto di ornamento, ma può essere dannosa ad esempio per fenomeni di infragilimento. Nel caso di un manufatto preistorico in rame è facile trovare in lega altri elementi come As, Sb, Sn, Pb, Zn, Fe, S, P, Ni, Co, Ag, Au …. in quantità percentuali in peso variabili da frazioni fino ad unità, legate alla regione di provenienza del minerale ed alle tecniche estrattive.

Appare probabile che le prime leghe si siano prodotte casualmente utilizzando minerali polimetallici, in particolare per le leghe composte da Cu e As, note come rame arsenicale molto diffuse nelle metallurgie primitive, e per i bronzi propriamente detti, che sono leghe di Cu e Sn. Occorre ricordare che la metallurgia consente il riciclo di manufatti non più utili, con la semplice rifusione dei rottami e permette di sperimentare empiricamente gli effetti della miscela di pezzi metallici di diversa provenienza e di diversa composizione. Una rivoluzione metallurgica dell'antichità è stata, quindi, l'identificazione dell'effetto utile di un'aggiunta e la produzione consapevole di una lega per ottenere caratteristiche ottimali dal materiale. E' consapevole l'aggiunta di rame o di argento in un bagno di oro per modificare il colore del prodotto finale; è consapevole il trattamento di rame fuso con un minerale, la calamina, in grado di produrre una lega, l'oricalco (ora noto come ottone) senza sapere che gli effetti fossero dovuti ad un metallo diverso dagli altri, lo zinco, ignoto come elemento a se stante fino al XVI secolo; sono consapevoli i trattamenti di cementazione del ferro, senza sapere, fino a tutto il XVIII secolo, che la trasformazione di ferro in acciaio fosse dovuta al carbonio o che la successiva tempra producesse una struttura di elevata durezza, oggi nota come martensite. Per millenni il mondo della metallurgia è stato il dominio del saper fare, tramandato oralmente.

La lega di rame più diffusa nell'antichità è il bronzo, costituito da aggiunte variabili di stagno in funzione dell'impiego e della tecnologia di lavorazione del pezzo. L'evoluzione dell'abilità metallurgica degli antichi artigiani si segue facilmente con i moderni mezzi analitici, che evidenziano i bronzi più antichi poveri di stagno da quelli più recenti che contengono quantità percentuali di stagno variabili da poche unità per i bronzi lavorati meccanicamente per deformazione plastica, a più del 10% per i bronzi da getto, con eventuale aggiunta di piombo per migliorarne la colabilità, a più del 20% per fabbricare specchi e, secoli più tardi, campane. Nel mondo occidentale il rame è utilizzato sin dalla fine del VI millennio a.C., sfruttando le risorse minerarie mediorienta-

li, e poi, con il diffondersi delle abilità metallurgiche verso occidente, quelle dell'Europa centrale e quelle mediterranee di Cipro, della Spagna, della Toscana e della Sardegna. Tracce della commercializzazione nel Mediterraneo orientale di metallo grezzo, sotto forma di pani o di lingotti a pelle di bue (ox-hide), risalgono alla metà del secondo millennio a.C.

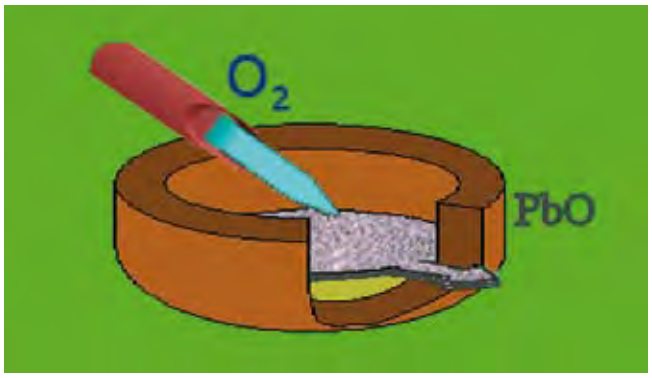


Fig. 9 - Schema di funzionamento della coppellazione del piombo.

Molto più complesso è il flusso di minerali e di lingotti di stagno, indispensabili per la produzione di bronzi: le scarse risorse dell'area mediterranea dovevano essere alimentate da un commercio sostenuto di provenienza caucasica, mediorientale, spagnola e, successivamente, dalla Cornovaglia. Lingotti di stagno e di rame di possibile provenienza cipriota sono stati trovati nei relitti di navi dell'età del bronzo naufragate presso Uluburun e Capo Gelidonya, sulle coste della Turchia meridionale.

E' noto che i metalli di interesse archeologico non lasciano tracce utili per la datazione dei reperti. Si cerca, però con alterno successo, di ricavare informazioni sulla provenienza del minerale utilizzato nella prima estrazione analizzando la presenza di elementi secondari che seguono la sorte metallurgica del rame o degli elementi di lega primari. Gli archeometri sfruttano la proprietà degli isotopi del piombo (204, 206, 207 e 208) di essere presenti in un rapporto che è caratteristico del giacimento e che rimane sostanzialmente inalterato durante le operazioni di metallurgia estrattiva, le successive lavorazioni ed i processi di corrosione e di degrado. L'analisi isotopica di un reperto permette di individuare con buona attendibilità il o i giacimenti da cui può provenire il metallo confrontando i rapporti 208/206, 207/206 e 204/206 con quelli disponibili in letteratura, perché non si uniscano minerali o rottami di varia provenienza. Per quanto riguarda i getti, invece è possibile "datare" le terre di fusione, rimaste incluse, con il metodo della termoluminescenza.

La metallurgia estrattiva del rame ha ancora un aspetto storico di notevole interesse, strettamente connesso alle metallurgie di oro, argento e piombo. Per recuperare oro ed argento eventualmente presenti nel minerale di partenza e trasferiti nel rame fuso, si aggiungono elevate quantità di piombo così da ottenere un unico bagno di metallo fuso. Durante il successivo lento raffreddamento piombo e rame diventano insolubili e si separano per un fenomeno detto di liquazione; i due metalli preziosi, inizialmente in lega con il rame, si spostano alla lega con il piombo per un fenomeno detto di segregazione. Si ottiene così un piombo che sequestra l'oro e l'argento inizialmente contenuti nel minerale ed un rame quasi del tutto puro. Tale tecnica è descritta in testi rinascimentali, ma era forse già praticata nell'antichità. E' opportuno, comunque, ricordare che non è questa la provenienza principale dei due metalli preziosi.

Il recupero di oro ed argento dal piombo (tipico è il trattamento delle galene argentifere) si ottiene con la coppellazione, tecnica che consiste nella riossidazione del metallo fuso, cioè nel percorrere esattamente al contrario il processo di metallurgia estrattiva: il piombo, che ha un'energia libera standard (ΔG_0) di formazione degli ossidi più negativa di quella di argento ed oro, viene ossidato a litargirio (PbO) da parte di un flusso di aria. Il litargirio (Fig. 9) è eliminato dal bagno metallico, mentre i due metalli preziosi, sempre più concentrati, rimangono sul fondo della coppella, che è il contenitore nel quale avviene il processo. L'ossido di piombo, che può fornire la materia prima per produrre nuovamente un piombo metallico, differisce da quello iniziale per l'assoluta mancanza di oro e di argento: l'analisi sistematica dei reperti archeologici ha permesso di individuare manufatti prodotti con questo piombo di recupero. La coppellazione era probabilmente nota sin dal IV millennio a.C. e sicuramente praticata dai metallurgisti greci.

Le scoperte e le invenzioni della metallurgia preistorica verranno perfezionate, per quanto riguarda il mondo occidentale, da popoli metallurgici come i greci e, in Italia, gli etruschi e le popolazioni nuragiche della Sardegna. In epoca romana la metallurgia, lavoro manuale e servile per eccellenza, forniva materiale utile per la guerra, per il lavoro o per l'arte, ma non ha avuto stimoli a progredire; solo alla fine del medioevo e con il rinascimento sarebbero avvenute le innovazioni epocali, come l'utilizzazione della forza motrice idraulica o la produzione della ghisa e la successiva conversione in ferro ed in acciaio, prima di raggiungere la moderna conoscenza dei processi e dei prodotti che solo la rivoluzione scientifica ha permesso di raggiungere.

Bibliografia

- R.F.Tylecote " A history of metallurgy " 2nd Ed.. The Institute of Materials, London, 1992.
- F.Habashi "A History of Metallurgy" Métallurgie extractive du Québec, Enr., 1994.
- R.J.Forbes "Studies in ancient technology" E.J.Brill, Leiden (N), vari voll.
- C.Giardino "I metalli nel mondo antico" Editori Laterza, Bari, 2002.
- M.Cavallini "Fortuitum & sordidum opus. Appunti di storia della metallurgia" CRACE, Perugia, 2005

colabeton

il futuro del calcestruzzo

servizio tempestivo

assistenza in cantiere

sistema qualità

ricerca e sviluppo

Ampliamento del G.R.A._Roma

L'ArteGrafica

Direzione Generale
via della Vittorina 60, Gubbio (Pg)
t.+39 075 92401
f.+39 075 9273965

Numero Verde
800-102102

www.colabeton.it
info@colabeton.it

Colabeton progetta, realizza e distribuisce calcestruzzi durabili a prestazione garantita e una vasta gamma di prodotti speciali.

Oltre 150 impianti di betonaggio completamente informatizzati distribuiti su tutto il territorio nazionale.

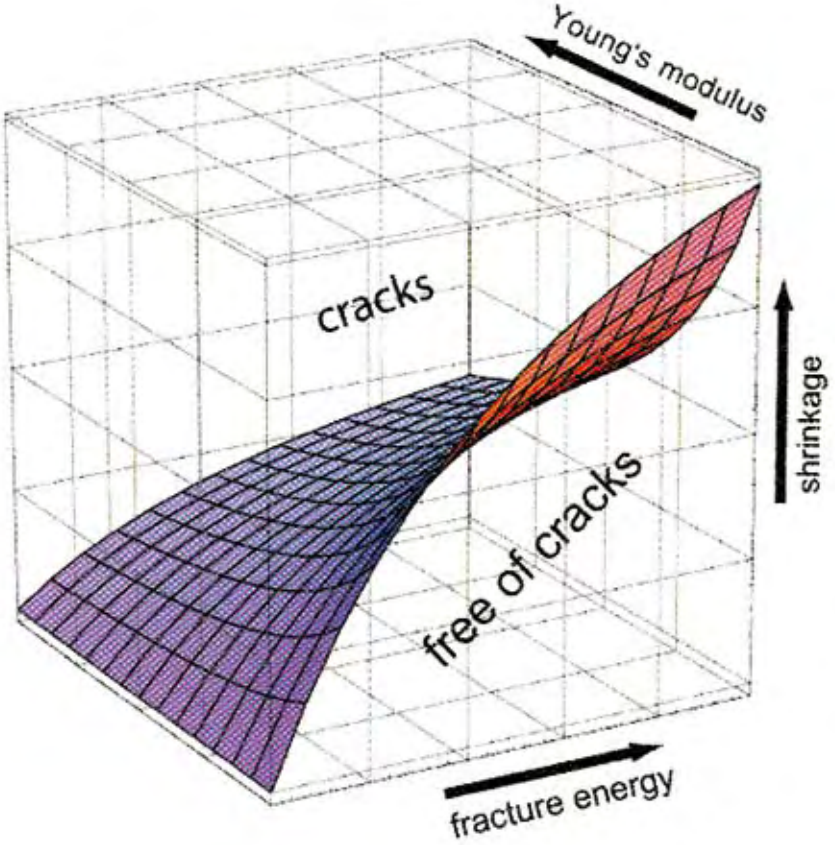
Una capillare rete commerciale integrata dai laboratori di area per la ricerca e lo sviluppo dei prodotti con un servizio tecnologico centrale che è punta avanzata e base dell'innovazione tecnologica.

Tra i leader del calcestruzzo in Italia c'è Colabeton.

SHRINKO-tec®

Tecnologie e prodotti per la riduzione od eliminazione del ritiro di malte e calcestruzzi

technology



TECNOCHEM ITALIANA SpA
TECNO ECO LOGIC CHEM

Via Sorte 2/4 - 24030 Barzana (BG) Italy
Tel. +39 035 554811 - Fax +39 035 554816
info@tecnochem.it - www.tecnochem.it