UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MESSINA

DOTTORATO DI RICERCA IN

INGEGNERIA E CHIMICA DEI MATERIALI E DELLE COSTRUZIONI

(XXXIII CICLO)

S.S.D. ICAR/09

CALCESTRUZZI INNOVATIVI ED ECOLOGICI ANCHE A SUPPORTO DELLA DIGITAL FABRICATION

Ing. Salvatore Francesco Quattrocchi

Tutor:
prof. Giuseppe Ricciardi

Co-tutor:
Dott. Ing. Dario De Domenico

Coordinatore:
Prof. Giovanni Neri

Messina, Settembre 2021

Sommario

L’attività di ricerca presentata in questa tesi ha avuto come scopo quello di ricercare nuove miscele cementizie utilizzabili al fine di poter essere adottate in procedimenti di costruzione innovativi tramite il *digital concrete*, ovvero di stampa 3D. Si è infatti avuto modo di progettare delle miscele che soddisfino quelli che sono i parametri richiesti per poter applicare tali malte in processi di estrusione robotizzati mantenendo una buona lavorabilità delle malte.

Tali scelte sono state comunque effettuate con l’obiettivo di realizzare malte con caratteristiche meccaniche molto elevate, con un particolare focus sulla “ecosostenibilità” della malta. Per tale motivo sono stati aggiunti nella ricetta della miscela anche materiali di scarto industriale, quale il fumo di silice e il biochar.

L’attività sperimentale ha avuto una solida base partendo dallo studio di un mix design di una malta di letteratura che presenta delle buone prestazioni in termini di resistenze meccaniche e lavorabilità, la cui miscela è stata poi adeguata ai materiali locali introducendo quattro tipologie diverse di aggregato e percentuali differenti di rapporto acqua su cemento e super-fluidificante su cemento.

In un secondo momento, utilizzando i risultati e le conoscenze ottenute durante la prima fase sperimentale, si è provveduto alla redazione di una seconda campagna di prove che invece sfruttasse altri tipi di materiali più innovativi ed ecologici, quali il fumo di silice e il biochar, studiati sia applicati alle malte singolarmente che in unione tra di loro in diverse percentuali.

Inoltre, al fine di abbracciare lo studio dell’applicabilità di tali malte a fini industriali, si è proceduto alla terza fase operativa di ricerca volta alla verifica delle condizioni di stampabilità delle malte, valutando la variazione della resistenza delle malte in base al tipo di stagionatura a cui è sottoposta, se in aria quindi senza l’applicazione di casseri, o se in umido. La casseratura infatti ha un effetto molto importante sia per lo sviluppo delle prestazioni meccaniche che per la durabilità dei manufatti, come verrà descritto più approfonditamente nel prossimo capitolo.

Infine si è proceduto alla verifica del "*carbon footprint*" delle malte, svolgendo un calcolo sul potenziale ecologico delle stesse valutato in base alla emissione di anidrite carbonica equivalente per produrre un metro cubo di malta.

Abstract

The research activity presented in this thesis was aimed at researching new cement mixtures that can be used in order to be adopted in innovative construction processes through digital concrete, or 3D printing. In fact, it was possible to design mixtures which satisfy the parameters required in order to be able to apply such mortars in robotic extrusion processes while maintaining good workability of the mortars.

However, these choices were made while maintaining the goal of making mortars with very high mechanical characteristics, with a particular focus on the "eco-sustainability" of the mortar. For this reason, industrial waste materials, such as silica fume and biochar, have also been added to the mixture recipe.

The experimental activity had a solid basis from the study of a mix design of a literature mortar that presented good performance, which was then adapted to local materials by introducing four different types of aggregate and different percentages of water-to-cement ratio and super-plasticizer on concrete.

At a later stage, exploiting the results and knowledge obtained during the first experimental phase, a second test campaign was drawn up which instead exploited other types of more innovative and ecological materials, such as silica fume and biochar, studied both applied to mortars individually and in conjunction with each other in different percentages.

Furthermore, in order to embrace the study of the applicability of these mortars for industrial purposes, we proceeded to the third operational phase of research aimed at verifying the printability conditions of the mortars, evaluating the variation in the strength of the mortars based on the type of curing to which it is subjected, if in the air then without the application of formworks, or if in wet. In fact, formwork has a very important effect both for the development of mechanical performance and for

the durability of the manufactured articles, as will be described in more detail in the next chapter.

Finally, the “carbon footprint” of the mortars was checked, carrying out a calculation of their ecological potential, assessed on the basis of the emission of equivalent carbon dioxide to produce one cubic meter of mortar.

INDICE

1 Introduzione 11

1.1 Articolazione della tesi 13

1.2 Pubblicazioni scientifiche correlate alla tesi 14

2 Evoluzione storica del calcestruzzo 16

2.1 L'origine: l'età romana 16

2.2 Criticità storica: la durabilità del calcestruzzo 21

2.3 Il calcestruzzo estruso e l'avvio della Digital Fabrication 22

2.3.1 Tecnologie di stampa 3D 25

2.3.2 Mix design 40

2.3.3 Sviluppo tecnico delle tecniche di stampa 41

3 Proprietà generali del calcestruzzo 46

3.1 Resistenza a compressione e a trazione 47

3.2 Cenni sui modelli reologici 48

3.2.1 Fluidi newtoniani 49

3.2.2 Fluidi a comportamento plastico e di Bingham 50

3.2.3 Fluidi a comportamento pseudoplastico 52

3.2.4 Fluido a comportamento dilatante 53

3.2.5 Fluidi a comportamento tissotropico 54

3.2.6 Fluidi a comportamento antitissotropico 55

3.2.7 Fluidi a comportamento reopectico 56

3.3 La reologia del calcestruzzo 57

3.3.1 Strumenti e metodi di misura 59

3.3.2 L'effetto dell'idratazione sugli impasti 65

3.3.3 Ritiro 74

3.3.4 Spiegazione grafica della viscosità e del ritiro 75
3.3.5 Principio di Mac-Henry 77
3.3.6 Legge lineare della viscosità 78
3.3.7 Funzione di rilassamento 80
3.3.8 Il modello reologico del calcestruzzo fresco 82
3.3.9 Estrusibilità 87
4 Studio ed analisi di nuove miscele 89
4.1 Introduzione ed effetto della casseratura 90
4.2 Mix design 98
4.2.1 Studi preliminari sugli aggregati 105
4.3 Miscele delle malte 113
4.3.1 Prima campagna di prove 113
4.3.2 Analisi dei risultati della prima campagna di prove 119
4.3.3 Riflessioni critiche sui risultati della prima campagna di prove 130
4.3.4 Seconda campagna di prove 131
4.3.5 Analisi dei risultati della seconda campagna di prove 135
4.3.6 Riflessioni critiche sui risultati della seconda campagna di prove 147
4.3.7 Terza campagna di prove 153
4.3.8 Analisi dei risultati della terza campagna prove con enfasi sulla casseratura 155
4.3.9 Riflessioni critiche sui risultati della terza campagna di prove 160
5 Biochar: aggiunta a basso impatto ambientale per una migliore maturazione del calcestruzzo 164
5.1 Biochar: sostituto al cemento 164
5.2 Biochar: effetto polimero super-assorbente? 167
5.3 Reologia della pasta di cemento additivata con il biochar 170

5.4 Conclusioni 177
6 L'impatto ambientale del calcestruzzo 179
6.1 Introduzione 179
6.2 Metodologia di calcolo 181
6.3 Analisi dei risultati sui provini analizzati 185
6.4 Conclusioni 186
7 Conclusioni 190
8 Bibliografia 196
9 Indice delle figure 212
10 Indice delle tabelle 221

1 Introduzione

Il calcestruzzo è un materiale molto antico, la cui scoperta viene fatta risalire ai Romani tra il I e il II secolo d.C.. Tale materiale si è dimostrato nel corso della storia, di avere delle ottime prestazioni in termini di durevolezza e caratteristiche meccaniche, qualora sapientemente sfruttate, e grazie ai progressi scientifici e alle innovazioni si cui è stato protagonista, quali l'utilizzo del cemento Portland e l'adozione di aggiunte minerali risulta, ancora oggi il materiale da costruzione più diffuso sulla Terra.

Tali scoperte e modifiche della sua ricetta originale continuano ancora oggi, basti pensare alle nuove tecniche e metodologie presenti in letteratura per la realizzazione di calcestruzzi ad alte prestazioni, calcestruzzi alleggeriti, self-compacting, ad alte resistenza con le aggiunte minerali e così via, che presentano sempre più applicazioni nel campo delle costruzioni ma anche per la realizzazione di sculture ed opere d'arte, con il pregio di innovare i processi produttivi migliorando la qualità e le prestazioni del prodotto, e spesso riducendone i costi sia in termini economici che ambientali.

Oggi siamo alle porte di una nuova rivoluzione tecnologica che ha come tecnologia principe quella della stampa 3D, grazie all'applicazione dell'additive manufacturing, che sta rinnovando il sistema produttivo in numerosi campi, dall'industria dei beni di consumi all'energia, dai trasporti alla logistica, accorciando la distanza tra quello che è la progettazione di un bene e quella che è la realizzazione dello stesso direttamente in loco, accorciando o modificando integralmente quella che era la tradizionale la catena di produzione, uso e dismissione di un bene.

Attualmente si sta cercando di applicare tali tecnologie anche nell'ambito delle civili costruzioni edilizie, modificando in maniera radicale sia le tecnologie e le macchine necessarie per la realizzazione di un bene, che le maestranze che vi prenderanno parte che i materiali adottati. Tali applicazioni comporterebbe benefici su più campi, quali la sicurezza dei lavoratori in quanto verrebbero meno molti lavori manuali, sia da un punto di vista dell'utilizzo di una minore quantità di materiali poiché di potreb-

be realizzare la parte strutturale esattamente in base alle sezioni realmente necessarie e reagenti alle sollecitazioni agenti e quindi riducendo gli sprechi dei materiali.

Solo negli ultimi anni la stampa 3D è realmente entrata nel mondo delle costruzioni e non sono ormai rari i casi di costruzioni edilizie o ponti con strutture portanti semplici realizzati con tali tecnologie. Tuttavia affinché tali prodotti siano efficienti e sicuri, è necessario adottare materiali innovativi e nuove soluzioni progettuali, rinnovando il settore dell'ingegneria civile, e tenendo conto anche di nuovi parametri di tipo ambientale, economico e sociale. Tale attenzione è giustificata dal fatto che, benché il settore delle costruzioni sia un importante pilastro economico, che produce e permette di aumentare la ricchezza, questo non lo esime dalla responsabilità nel rispetto dei parametri ambientali, che anzi hanno delle limitazioni sempre più stringenti in tale settore a causa dell'elevato impatto in termini di energia e risorse naturali utilizzate, o dovuti alla produzione di rifiuti e sfruttamento del territorio.

Questo ha comportato che nel settore delle costruzioni, i materiali vengono studiati ed adottati anche in base all'impatto ecologico che hanno sull'intero loro ciclo di vita, e proprio in tal modo i materiali più innovativi stanno riscuotendo particolare successo (basti vedere le recenti normativa sui Criteri Ambientali Minimi CAM della Legge sugli appalti pubblici). Con materiali innovativi non si intendono dei materiali di produzione recente, ma materiali che sono stati progettati e prodotti per soddisfare in maniera specifica una o più esigenze, intervenendo quindi sulla loro composizione, ciclo di produzione, prestazioni, durevolezza e qualità del prodotto finale. Una delle caratteristiche imprescindibili dei materiali nel settore dell'edilizia è quello del contenimento dei consumi energetici e delle emissioni inquinanti.

Il calcestruzzo è il materiale da costruzione più diffuso, ma è anche uno delle principali cause di emissione di anidrite carbonica nell'atmosfera, in quanto proprio alla produzione del conglomerato viene attribuito 8-9% delle emissioni di gas serra. La maggior parte delle emissioni è causata dalla produzione del cemento, perché la tecnica di produzione prevede che gli elementi base che lo compongono siano cotti in forno alla temperatura di circa 1400°C. La produzione del cemento ha quindi attirato l'attenzione di diversi studiosi, che hanno provato a sostituire parte di esso con dei materiali provenienti dai rifiuti o scarti industriali, quali cenere volante, fumo di

silice, loppa d'altoforno, ecc.. che comportano delle minori emissioni in termini ambientali e inoltre permettono di mantenere o addirittura migliorare le prestazioni meccaniche del conglomerato cementizio. Similmente, anche per gli aggregati si è pensato di sostituire una parte o del tutto gli aggregati del conglomerato con altri riciclati e magari provenienti proprio dalla demolizione di conglomerati cementizi.

Tra i calcestruzzi innovativi e che verranno trattati in questa tesi, si annoverano gli *High Performance Concrete* (HPC), ossia i calcestruzzi ad alte prestazioni che garantiscono ottime prestazioni meccaniche e di durabilità.

Proprio in tale ambito si sviluppa questa attività di ricerca che ha come obiettivo quello di sviluppare miscele cementizia di malte che possano essere compatibili con la Digital Fabrication e che abbiano un basso impatto ambientale. A tal fine si sono effettuati studi anche con aggiunte di materiale diverso, quale il biochar miscelato nell'impasto in piccole quantità, generalmente inferiore al dieci per cento in massa. La parte sperimentale ha avuto modo di spaziare su tre diverse campagne di prove per verificare l'efficacia delle malte adoperate sia allo stato fresco che le proprietà meccaniche e il comportamento a frattura, oltre a una doppia campagna di prove specifica per caratterizzare meglio il calcestruzzo additivato con il biochar, da un punto di vista prestazionale e reologico.

1.1 Articolazione della tesi

La seguente tesi è suddivisa in sei capitoli. Dopo il primo capitolo introduttivo sui generici argomenti trattati nella tesi, si è proceduto a una disgressione storica all'interno del *Capitolo 2* sull'utilizzo del calcestruzzo, partendo dalle sue origini per poi procedere a quelle che sono state le innovazioni che sono state adottate su tale materiale fino ai giorni nostri. Si è concluso il capitolo discutendo dei processi di *additive manifacturing*, avendo modo di approfondire sia le metodologie e tecniche attualmente in vigore, che il processo di estrusione delle miscele cementizie.

Nel *Capitolo 3* si è avuto modo di riportare quelli che sono le proprietà specifiche del calcestruzzo, approfondendo lo studio della sua reologia e dei vari modelli applicabili. Si è dato spazio alla definizione del comportamento allo stato fresco, e si

sono spiegati i differenti metodi per la valutazione dello stato reologico e i parametri che ne governano il comportamento.

Nel *Capitolo 4* si è dato ampio spazio alla parte sperimentale, discutendo le tre campagne di prove che sono state effettuate. Basandosi su ricerche precedenti in letteratura, si è effettuata una prima campagna di prove al fine di studiare il comportamento, le caratteristiche meccaniche e alla rottura di una serie di malte estrudibili ottenute con differenti tipologie di aggregati al fine di valutarne gli effetti. Successivamente, si è passati a una seconda campagna di prove che ha ampliato i test effettuati, includendo nelle miscele delle aggiunte minerali quali il fumo di silice e il biochar, un materiale ottenuto principalmente tramite pirolisi di materiale organico naturale quale vegetazione, rifiuti umidi urbani, scarti industriali, ecc. Grazie ai risultati della seconda campagna di prove, si è effettuata una terza e conclusiva campagna sperimentale che ha utilizzato solo le miscele migliori della seconda, eventualmente modificate ad hoc e sono stati effettuati test per verificare l'efficacia del biochar come additivo.

Nel *Capitolo 5* viene approfondito l'impatto ambientale ed ecologico dovuto alla produzione delle malte estrudibili e dei calcestruzzi, eseguendo un confronto critico e valutando come gli additivi influiscono sulle emissioni globali della miscela.

Nel Capitolo 6 sono riportate le prove sperimentali inerenti le miscele calcestruzzo-biochar, in cui però il biochar non si comporta esclusivamente come additivo, ma come sostituto del cemento all'interno della miscela mantenendo le proporzioni tra i componenti della miscela. Inoltre si è analizzato anche il comportamento reologico della pasta di cemento additivata con il biochar.

Infine del Capitolo 7 sono riportate in maniera schematica le conclusioni più rilevanti della ricerca.

1.2 Pubblicazioni scientifiche correlate alla tesi

Una parte del lavoro di questa tesi è già stato presentato in conferenze internazionali. seguito si presente il titolo del lavoro già completato:

D. Falliano, D. De Domenico, S. Quattrocchi, P. Cosenza, G. Ricciardi, L. Restuccia, G. A. Ferro, "Mechanical properties and carbon footprint of 3D-printable cement mortars with biochar additions" - 10th International Conference of Advanced Models and New Concepts in Concrete and Masonry Structures, Lublin, 2020, MATEC Web of Conferences 323(1):01017

Inoltre un altro articolo relativo ai risultati del Capitolo 6 è in fase di redazione e da pubblicare su riviste scientifiche nei prossimi mesi.

2 Evoluzione storica del calcestruzzo

2.1 L'origine: l'età romana

Il calcestruzzo è un materiale da costruzione che è stato utilizzato dal popolo Romano e grazie al sapiente uso di questo materiale, l'Impero Romano ha fondato buona parte della propria potenza commerciale e militare, in quanto ha permesso di costruire infrastrutture resistenti e facilmente praticabili. Un altro vantaggio competitivo dei Romani grazie al calcestruzzo, è stata la drastica riduzione dei tempi di realizzazione delle grandi opere. Infatti precedentemente le opere di maggiore rilevanza avevano dei lunghi tempi, a causa della movimentazione delle grandi pietre necessarie per le opere, e pertanto i tempi di realizzazione delle opere complesse precedentemente poteva essere anche nell'ordine di un secolo, mentre successivamente all'adozione del calcestruzzo come materiale di costruzione si sono ridotti in anni o decenni, come è stato per la realizzazione dell' *opus caementinium* del Pantheon per il quale furono sufficienti sette anni (118-125 d.C.)

Il termine calcestruzzo è stato utilizzato per la prima volta da Vitruvio per indicare un conglomerato composto da rottami di mattoni o pietra uniti con acqua, calce e sabbia, benché da un punto di vista etimologico, calcestruzzo significa una struttura a base di calce, *calcis-structio*.

Ma poiché per le opere idrauliche o soggette all'azione dell'acqua piovana, i romani avevano sapientemente sostituito in parte la calce con la pozzolana (*pulvis puteolana*) o coccio pesto, e il rottame di pietra veniva ulteriormente ridotto a una dimensione tale da non essere "più grosso di una mano" e chiamato *caementun*, dal latino *caedo* "tagliare a pezzi", si è così creato il calcestruzzo antico. Vitruvio fornisce ampia e dettagliata documentazione sulle modalità, materiali e tecniche adoperate per la realizzazione del calcestruzzo nei suoi 10 libri intitolati *De Archietctura,* nonché da Plinio.

Tuttavia, senza scendere troppo nei dettagli storici, si può evidenziare che la maggiore differenza tra il calcestruzzo antico e quello moderno consiste nella scelta del legante, che per i Romani era appunto calce e pozzolana o calce con impurità a ba-

se principalmente si allumina e silice, che conferivano appunto proprietà idrauliche; mentre in epoca moderna si adopera il cemento.

Anche la distribuzione granulometrica risulta assai differente, anche perché i Romani non possedevano le dovute conoscenze in merito come è possibile verificare nel grafico seguente, e quindi erano presenti delle granulometrie poco varie.

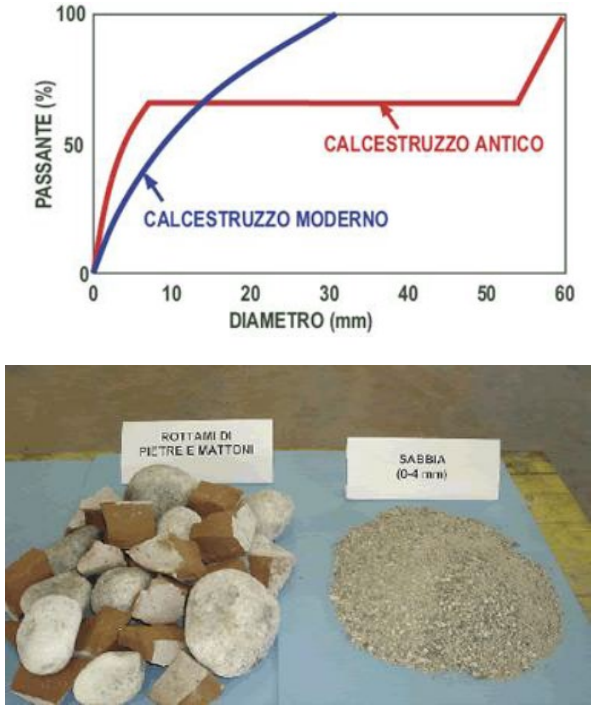


Figura 1: confronto della distribuzione granulometrica tra calcestruzzo antico e moderno

I romani non avevano delle granulometrie grossomodo continue, ma intervalli discreti composti dalla sabbia (0-5 mm) e rottami di pietra o mattoni di dimensioni compresi tra i 30-50 mm.

L'utilizzo della pozzolana al posto della calce è risultato un progresso importante per i Romani, in quanto la calce comportava una presa con di tempi maggiori e avviene solo in presenza di CO_2, che riesce a penetrare l'impasto e le casseforme con maggiore difficoltà, che anzi ne rappresentavano un ostacolo.

La pozzolana invece è principalmente costituita da silice SiO_2 e allumina Al_2O_3, allo stato amorfo o non del tutto cristallizzate. La pozzolana avvia la presa e quindi l'indurimento anche solo in presenza di acqua, che crea i silicati di calcio idrati (C-S-

H) e alluminati di calcio idrati (C-A-H). Inoltre la resistenza a compressione dei calcestruzzi a base di pozzolana risulta notevolmente maggiore, essendo tendenzialmente compresi tra i 10-20 MPa, circa cinque volte maggiore dei calcestruzzi a base di calce che hanno resistenza tra i 2-4 MPa.

Di seguito si propone una tabella comparativa di confronto tra il calcestruzzo antico e quello moderno.

Tabella 1: comparazione delle caratteristiche del calcestruzzo antico e quello moderno

	CALCESTRUZZO ANTICO	CALCESTRUZZO MODERNO
Legante	calce; calce + pozzolana; calce idraulica;	cemento Portland; cemento pozzolanico; cemento d'altoforno;
Aggregati (inerti)	sabbia e rottami grossi di pietre naturali o mattoni;	sabbia e ghiaia o pietrisco con distribuzione granulometrica continua;
Additivi	prodotti naturali (zucchero, ecc) di non ben definita funzione;	prodotti chimici: fluidificanti, superfluidificanti, aeranti, acceleranti, ritardanti, ecc;
Composizione	suggeriti rapporti tra sabbie, calce, pozzolana e rottami di pietra;	importanza del rapporto acqua/cemento;
Miscelazione	manuale;	con mezzi meccanici (betoniere);
Trasporto	solo a breve distanza;	anche a lunga distanza con autobetoniere e pompe;
Casserature	in legno o con paramenti in mattoni o pietre;	metalliche, di legno, di plastica;
Compattazione	rudimentale con mazze di ferro;	molto efficace, con mezzi meccanici (vibratori ad ago o a parete)
Stagionatura	non precisata;	protezione del getto con teli, nebulizzatori di acqua, pellicole anti-evaporanti;
Indurimento	discreto (fino a 10-15 Mpa)	ottimo ben oltre i 30 MPa

Successivamente alla caduta dell'impero romano si persero molte delle conoscenze inerenti il calcestruzzo, e numerose buone pratiche dell'epoca vennero disconosciute fino al periodo umanistico con la traduzione delle opere di Vitruvio, che in Italia avvenne nel 1511 da Giovanni Monsignori, all'epoca noto come frà Giacondo. In Francia ci fu una maggiore opera di traduzione ,anche e soprattutto di sperimentazione sui leganti adoperati dai Romani. Un notevole apporto tecnologico avvenne nel 1750 circa, grazie all'opera dell'inglese John Smeaton, che in seguito a numerosi esperimenti e ricerche sulla cottura di calcari ed impasti a base di calce idraulica, portò all'adozione del cemento Portland in sostituzione della calce pozzolanica, segnando l'avvento del calcestruzzo moderno. Il cemento inteso come legante

idraulico ha una storia ancora più recente, in quanto l'inizio della produzione la si può attribuire nel 1796 quando l'inglese J. Parker iniziò a cuocere dei calcari "speciali", producendo appunto un legante idraulico che chiamò *cemento romano*.

Tuttavia l'avvio di produzione del cemento con modalità e tecniche moderne avverrò soltanto nel 1824, quando l'inglese Joseph Aspdin brevetterà un processo industriale per la produzione del cemento, ossia di un prodotto che ridotto a polvere finissima e unito all'acqua, diventava un composto durissimo come la pietra presente nell'isola di Portland, da cui appunto deriverà il nome. Ulteriori sviluppi e processi che modernizzeranno molto la produzione si devono a Issac, Charles e Johson nel 1844, che posero attenzione alla *cottura fino alla clinkerizzazione*, focalizzandosi alla composizione chimica del cemento [1]. La scoperta della composizione chimica fu un passaggio fondamentale per lo sviluppo di massa del cemento e quindi del calcestruzzo, perché permise di replicare la produzione anche con materie prime diverse da quelle d'origine, con il vantaggio di poter realizzare gli impianti anche all'estero. Un importante sviluppo industriale del cemento lo si deve a Napoleone III, che commissionò la realizzazione di grandi parchi nelle città e permise la ricerca di nuovi forni per la produzione del cemento [2], quali il forno rotativo nel 1877 e la macinatrice a palle nel 1892 con un notevole incremento e sviluppo di cementifici e tecnica delle costruzioni in Francia, con personaggi illustri come Augustin-Louis Cauchy, Claude-Louis Navier e Adhémar-Jean-Claude Barré de Saint-Venant.

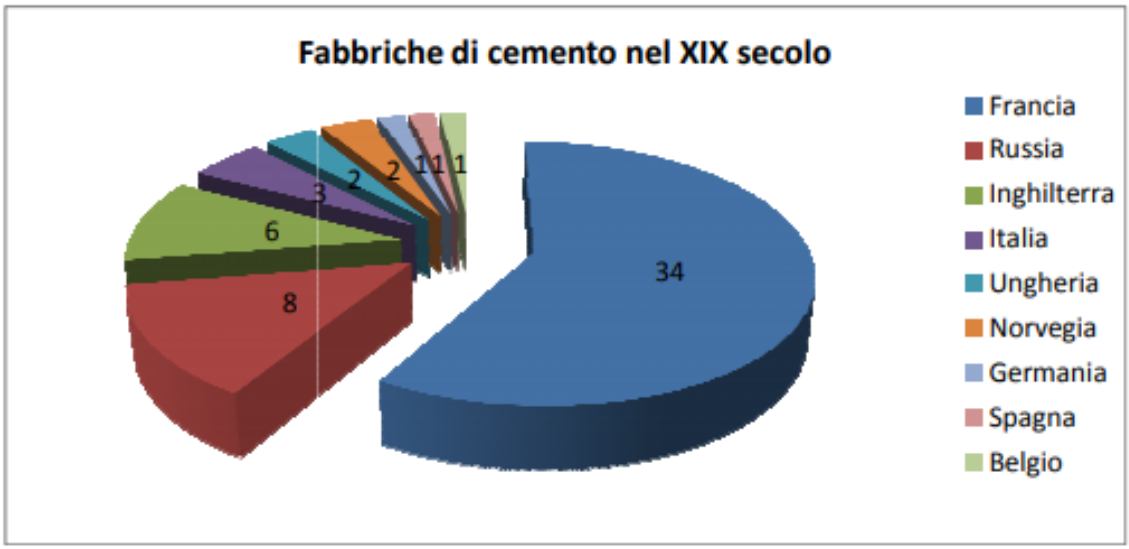


Figura 2: distribuzione delle fabbriche di cemento nel XIX secolo [3]

Francia	Angely (Yonne)		Francia	La Valentine (Marseille) Dumas e Berger, 1855
Francia	Antony (Hauts-de-Seine)		Francia	Valbonnais (Isère)
Francia	Argenteuil (Val-d'Oise) Velleret, 1846		Francia	Vassy-lès-Avallon (Yonne) Honoré Gariel e François Garnier, 1832
Francia	Avallon (Yonne)		Francia	Vif (Isère) Benoît Berthelot, 1849
Francia	Boulogne (Pas-de-Calais) Dupont e Demarle, 1846		Germania	Ulm (Wurtemberg)
Francia	Buttes-Chaumont (Paris)		Inghilterra	Londra
Francia	Cahors (Lot) Pellegrini, 1835		Inghilterra	Sheppey island (Kent) J. Parker, J. Wyatt, 1796
Francia	Champréau (Yonne)		Inghilterra	Nine Elms (Vauxhall)
Francia	Charonne (Paris)		Inghilterra	Leeds (Yorkshire)
Francia	Chouard-Angely (Yonne)		Inghilterra	Swanscombe (Kent)
Francia	Corbigny (Nièvre)		Inghilterra	Newport (Wight island)
Francia	Courterolles (Yonne)		Belgio	Niel
Francia	Fresnes (Seine-et-Marne)		Spagna	Zumaya
Francia	Gap (Hautes-Alpes)		Italia	Alzano (Bergamo)
Francia	Grenoble Porte de France (Isère) capt. Breton, J. Arnaud (1842)		Italia	Casale Monferrato
Francia	Lesquibat (Lot-et-Garonne)		Italia	Giudecca (Venezia)
Francia	Montreuil-sous-Bois (Seine-Saint-Denis)		Norvegia	Bagaas Christiana
Francia	Les Moulineaux (Seine)		Norvegia	Langoen
Francia	Narbonne (Isère)		Ungheria	Buda
Francia	La Pérelle (Isère) J. Vicat, 1875		Ungheria	D'Espérie
Francia	Pouilly-en-Auxois (Côte-d'Or) A. Lacordaire, 1827		Russia	San Pietroburgo
Francia	Provency (Yonne)		Russia	Schmidt
Francia	Rocquefort (Bouches-du-Rhône) H. de Villeneuve-Flayosc, 1836		Russia	Tscerkasoff
Francia	Saint-Bauzille (Hérault)		Russia	Podolsk
Francia	Thisy (Yonne)		Russia	Rosche
Francia	Uriage (Isère)		Russia	Liphard
Francia	Vif (Isère) Berthelot, 1849		Russia	Glouchoosersky
Francia	Vimines (Savoie)		Russia	Noworossiisk
Francia	Vitry-le-François (Marne) Rozet e Menisson, 1850			

Figura 3: sedi dei cementifici in Europa nel XIX secolo [3]

A partire da questo periodo inizieranno anche i primi sviluppi e ricerche nuovi sul cemento, aggiungendo materiali che ne migliorassero l'idraulicità e l'impermeabilità, come la pozzolana naturale o artificiale (cenere volante, loppa, fumo di silice) e ciò permise di utilizzare il calcestruzzo come materiale da costruzione, parimenti a quanto era successo nel periodo romano.

Insieme allo sviluppo scientifico sul cemento, inizieranno le prime ricerche sul conglomerato cementizio e calcestruzzi, in particolare sulle tipologie di inerti da utilizza-

re, l'assortimento granulometrico al fine di ridurre i vuoti e permettere una migliore costipazione del materiale, ottenendo quindi delle vere e proprie formulazioni matematiche su base empirica come l'equazione di Fuller o Bolomey.

La forte sperimentazione riguardava numerosi ambiti e non per ultimo proprio quello dei parchi artificiali, a cui si devono anche le prime ricerche ed applicazioni sul conglomerato cementizio armato. Infatti i primi a sperimentare tali tecniche furono Joseph Louis Lambert e Joseph Monie, giardinieri che aggiunsero all'agglomerato fibre naturali o metalliche intorno al 1866, l'anno in cui brevetta *"caisses-bassins mobiles en fer et ciment applicables à l'horticulture"*, ma anche M. Combaz nel 1867 realizza delle stalattiti in cemento, che veniva lanciato su delle armature in fil di ferro, che furono oggetto anche di deposito di un brevetto.

Tuttavia fino all'inizio del '900, non si avevano conoscenze dettagliate comportamento previsionale del calcestruzzo, ma vi erano solo delle conoscenze empiriche e le strutture si realizzavano quindi adottando coefficienti di sicurezza estremamente elevati. Basti pensare che in Italia nel 1907 era pari a 5, il che fa sì che i calcestruzzi di un secolo fa non siano comparabili con quelli moderni solo sulla scorta delle resistenze meccaniche. Infatti numerose problematiche oggigiorno attenzionate, quali la presenza di impurità nel cemento o la finezza del granulo, all'epoca non erano considerate.

2.2 Criticità storica: la durabilità del calcestruzzo

La necessità di ottenere un calcestruzzo che goda della adeguata durabilità è un problema discusso ampiamente nel mondo scientifico. A differenza del passato, ormai si conoscono molto bene i fattori che intervengono nella valutazione della durabilità, quali la compattazione e la stagionatura delle opere, ma anche un opportuno mix design, motivo per il quale sono stati definiti i livelli di aggressione ambientale e le relative prescrizioni ben sviluppate nella normativa, quali il rapporto acqua/cemento massimo, dosaggio di cemento e dimensione di copriferro minimo da adottare.

Ciononostante, nel tempo è avvenuta una diminuzione della durabilità delle strutture e un maggiore degrado delle stesse, benché le materie prime abbiano dei processi industriali e controlli di qualità ben ottemperati. La causa di ciò può essere imputata alla diminuzione della qualità della manodopera e al basso livello di meccanizzazione dei cantieri edili, le cui operazioni sono ancora oggi soggette a importanti sforzi fisici durante le numerose fasi delle lavorazioni, e ciò ha fatto sì che i lavoratori più esperti e quindi anche più anziani, pratichino lavorazioni meno faticose.

Emerge quindi la necessità sempre più evidente di garantire la prescritta durabilità delle strutture il più possibile indipendentemente della manodopera e dalle condizioni esistenti in cantiere. Per questo motivo la ricerca è sviluppata in diversi filoni, tra i quali risulta doveroso ricordare i self-compacting concrete o calcestruzzi autocompattanti e il calcestruzzo estruso.

Il calcestruzzo autocompattante risulta essere un calcestruzzo molto fluido benchè si utilizzi poca acqua di impasto, grazie all'adozione di additivi superfluidificanti con particolari caratteristiche reologiche, fisiche ed elastomeccaniche, che fanno sì che l'impasto riesca a riempire completamente le casseforme, eliminando eventuali vuoti dell'aria indipendentemente dalla compattazione meccanica o vibrazioni apportate, ma esclusivamente grazie al peso proprio. La tecnologia del calcestruzzo autocompattante permette di avere conglomerati con maggiore certezza della durabilità, ma permane l'elevata quantità di manodopera in cantiere e gli sforzi ai quali i lavoratori sono soggetti.

2.3 Il calcestruzzo estruso e l'avvio della Digital Fabrication

Il calcestruzzo estruso e gettato in opera tramite il supporto di appositi robot automatizzati sta ottenendo il consenso e l'interesse di una ampia parte di ricercatori di tutto il mondo. Si sono sviluppate numerose tecnologie rivolte a soddisfare i diversi aspetti e problemi legati al 3D-printinig per il settore delle costruzioni, diverse delle quali hanno anche avuto riscontro con dimostrazioni pratiche del loro uso e costruito degli esempi di strutture realizzabili. Oggigiorno si immagina che la stampa 3D sia un processo univoco con una tecnologia prestabilita, mentre le tecnologie presenti sul mercato sono variegate e le loro peculiarità dipendono da numerosi aspet-

ti, quali la dimensione degli oggetti che si vogliono costruire, la complessità della geometria, la tipologia e caratteristiche meccaniche dei materiali utilizzati e non ultimo l'accuratezza e precisione della stampa.

Le stampanti 3D attualmente presenti sul mercato per essere utilizzate nel settore delle costruzioni, sono ancora in una fase embrionale rispetto alle tecnologie sviluppate nel settore industriale, in quanto si sono dovuti superare problemi diversi, principalmente legati alla dimensione delle strutture e quindi delle stampanti, e alla complessità del materiale adoperato che principalmente è il calcestruzzo, il quale per poter raggiungere una adeguata resistenza strutturale è spesso additivato con fibre (vetro, acciaio, carbonio) e materiali studiati ad hoc (filler, collanti, resine). Queste miscele hanno mostrato avere buone caratteristiche meccaniche relativamente a travi e pilastri, mentre l'utilizzo di tali mix design è precluso per l'esecuzione di elementi snelli, quali piastre e rampe delle scale, in quanto il materiale ha un comportamento eccessivamente fragile.

Lo sviluppo di massa di questa metodologia costruttiva, è limitato oltre che da aspetti tecnologici, anche dalla mancanza di una attuale convenienza economica, dovuta agli elevati costi per l'acquisto dei macchinari e dalla loro limitata capacità di esecuzione delle opere. La chiave di volta che permetterebbe la convenienza economica di questa tecnologia potrebbe essere la realizzazione di un processo industriale sia per la posa del calcestruzzo che del rinforzo strutturale. In tal modo, tenendo conto del binomio costo-benefici, la tecnologia potrà essere conveniente ed adoperata nel settore delle costruzioni.

In questa tesi si eseguirà una panoramica su quello che è oggi lo stato dell'arte del calcestruzzo estruso, ponendo particolare attenzione al mix design e ai problemi produttivi che bisogna affrontare e risolvere per rendere il processo produttivo flessibile e competitivo sul mercato, quale per esempio l'estrusibilità del conglomerato cementizio ed evitare l'inceppamento della macchina.

Si evidenzieranno quali vantaggi tecnici ed economici comporterebbe l'utilizzo di questa tecnologia, come la riduzione delle maestranze e dei tempi di lavorazione dovuti all'assenza della casseratura, alla posa simultanea al getto del rinforzo strutturale e alla presenza di un minor numero di personale di cantiere ma necessaria-

mente più qualificato, oltre alla possibilità di rendere estremamente flessibile la progettazione delle opere, dando maggior possibilità di espressione ai designer (architetto, ingegnere) e la più facile ottimizzazione della sezione resistente.

Infatti seguendo un approccio progettuale molto spinto alle possibili applicazioni della stampa 3D, si potrebbe pensare di realizzare la parte resistente utilizzando il concetto delle linee di forza e pertanto di ottimizzare al massimo il consumo di materiale inserendo una struttura resistente là dove sia realmente necessaria, ovviamente con uno sguardo sempre attento alla sicurezza della struttura, sposando l'estetica con uno spirito più ecologico e sostenibile del costruire.

La stampa 3D avrebbe un impatto consistente nella diversa suddivisione dei costi per la realizzazione di strutture, che attualmente possono essere raggruppare in 4 macro-costi come riportato nel seguente diagramma a torta:

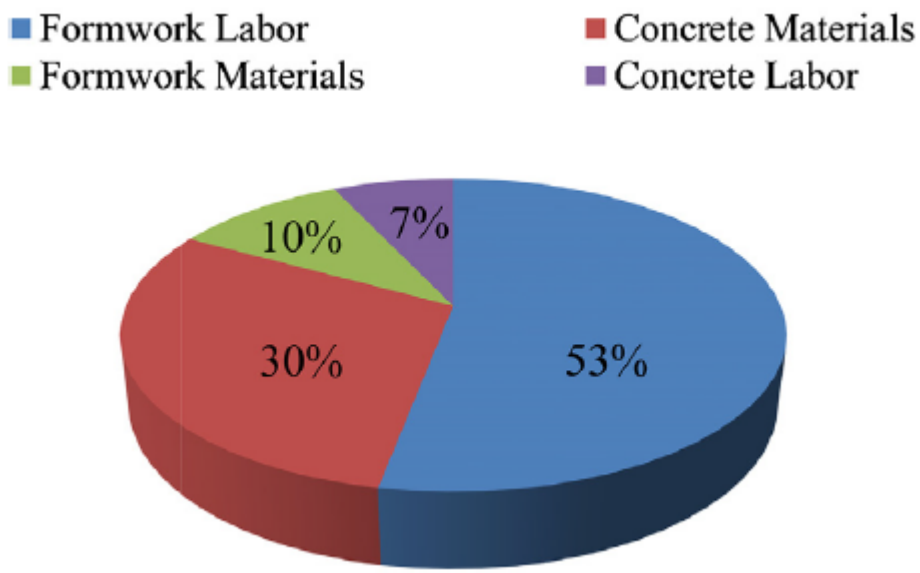


Figura 4 - distribuzione dei costi medi per la realizzazione di una nuova struttura in calcestruzzo [4]

Come è possibile verificare, oltre il 50% dei costi totali è da attribuire alla manodopera e alla realizzazione delle casseforme, costi che sarebbero notevolmente ridimensionati in caso di stampa 3D, mentre naturalmente altre voci di spesa incrementerebbero.

Questa tesi vuole investigare lo stato dell'arte delle stampe 3D, nonché proporre delle proprie miscele per l'adozione di calcestruzzi con particolari caratteristiche, quali gli alleggeriti e ad alta resistenza. Inoltre evidenzierà la reale fattibilità dell'utilizzo dei calcestruzzi proposti per la stampa 3D grazie alle sperimentazioni svolte sia all'interno dei laboratori pubblici che con il supporto privato.

2.3.1 Tecnologie di stampa 3D

La stampa 3D ha ricevuto fin da subito interesse da parte del mondo scientifico grazie alla sua flessibilità di esecuzione, possibilità di realizzare in loco elementi altrimenti difficilmente trasportabili e infinite possibilità di evoluzioni future. Oggigiorno la stampa 3D viene utilizzata con successo in numerose attività [5] – [6], quali il settore manifatturiero [7], medico [8] e preparazione del cibo [9] , ma molti altri settori stanno cercando di affacciarsi a questa nuova tecnologia in quanto si ritiene che possa cambiare la futura filiera produttiva [5] [10].

Uno dei settori che guarda con crescente interesse e ottimismo questa nuova tecnologia è il settore delle costruzioni, in quanto la stampa 3D permette di diversificare e industrializzare la produzione, nonché di poter avere un controllo delle informazioni anche da remoto ed aumentare la sicurezza per i lavoratori. L'introduzione di nuove tecnologie produttive per la realizzazione delle costruzioni, si può inquadrare in un macro-contesto globale più grande, rivolto alla riduzione e controllo delle risorse naturali utilizzate, nonché a una impronta più ecosostenibile ed ecocompatibile di produzione. Negli Stati Uniti d'America (U.S.A.) il settore delle costruzioni utilizza il 36% dell'energia totale del paese, il 30% del materiale grezzo e il 12% di acqua potabile [11] . Un altro aspetto significativo che le compagnie di costruzioni dei paesi avanzati devono fronteggiare, è dato dalla diminuzione della produttività dei lavoratori. Infatti da uno studio condotto in 20 stati ha rilevato che negli USA la produttività diminuisce a un ritmo del -0,84% l'anno [12] , ma simili risultati si sono riscontrati anche in altri paesi avanzati come Singapore [13], Hong Kong [14] e UK [15].

Nell'ultimo ventennio, le innovazioni e le nuove tecniche costruttive hanno avuto come forza motrice fondamentalmente due forme: una rivolta ai bisogni esterni,

quali quelli del rispetto di normative ambientali sempre più stringenti o le richieste della clientela; l'altra è pervenuta da industrie di altri settori per aumentare il vantaggio competitivo. Così è stato per la stampante 3D, il cui uso è stato ampliamente adottato dapprima in altri settori industriali ma adesso si sta cercando, tramite la creazione di diversi prototipi ed esperimenti abbastanza frammentati, di introdurlo anche nel settore delle costruzioni.

La tecnica più avanzata per la realizzazione di modelli 3D è il Rapid Prototyping (RP), che utilizza un modello tridimensionale per realizzare manufatti composti da strati sovrapposti di materiale tra di loro legati [5] [16]. Ci sono altre tecniche di RP simili alla stampa 3D [6], quali:

- Selective laser sinterings (SLS) [17] , che permette la posa di strati successivi di materiale e permette di realizzare forme anche complesse. SLS è stata introdotta per la prima volta nel mercato nel 1989. Il processo di consolidamento è ottenuto tramite un laser e può produrre anche metalli, e in tal caso il processo è denominato Selective Laser Melting (SLM) o Direct Laser Melting (DLM). Benché queste tecnologie riescono a fornire prodotti con elevate caratteristiche meccaniche, queste tecnologie hanno lo svantaggio di essere sensibili alla temperatura nonché di poter produrre oggetti di dimensione limitata;

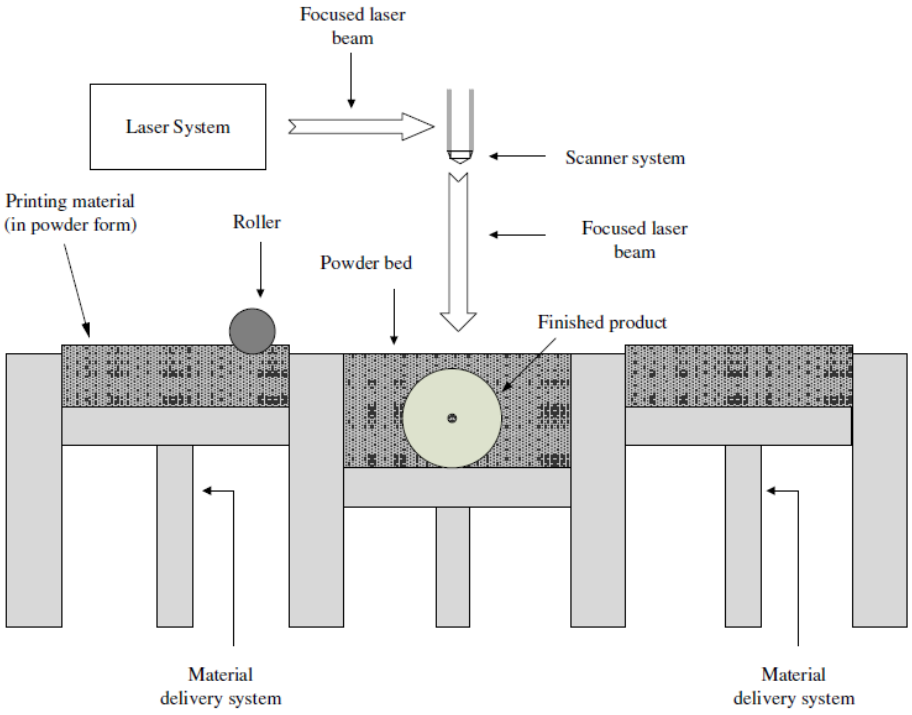


Figura 5 - illustrazione dei componenti e processi della SLS [18]

- la stereolitografia (SLS), che utilizza dei polimeri e laser, ma ha dei limiti dovuti ai costi di acquisto della resina che varia dagli 80-210 $ per litro [19] . La stereolitografia è stata la prima stampante 3D inventata da Charles Hull nel 1986 [20];

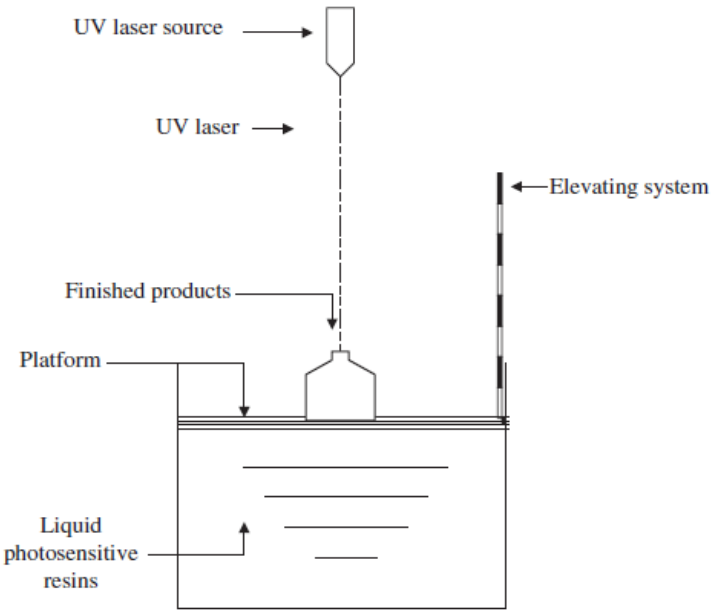


Figura 6 - illustrazione dei componenti e del processo di stereolitografia [18]

- Fused deposition modeling (FDM) [21], composto principalmente da tre componenti: una stampante dei materiali adatti ad essere stampati quali polimeri e pietre sintetiche e un materiale di supporto. Le maggiori debolezze di questa tecnologie sono la bassa resistenza dei materiali adoperati e la bassa temperatura di lavorazione;

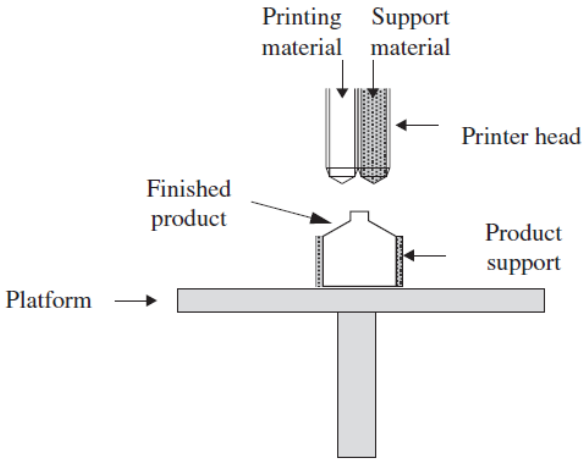


Figura 7 - Illustrazione dei componenti e processi in FDM [18]

- Digital light processing (DLP) [22] ;
- Stereo lithography (SLA) [23] .

Anche i metodi sopra riportati sopra riportati vengono comunemente chiamati stampa 3D, in quanto permettono la realizzazione di modelli tridimensionali utilizzando del materiale "potenziato", tuttavia il modello che si andrà a studiare e a prendere in esame in questa tesi tiene conto che [5] [7] [24] [25] [26]:

1. Il modello della stampa 3D è progettato innanzitutto tramite un supporto CAD;
2. Il modello CAD viene convertito in un formato standard di linguaggio triangolare (STL);
3. Il STL viene diviso in molti strati sottili;
4. Ogni strato contiene le informazioni geometriche ed è trasmesso alla stampante 3D;
5. La stampante 3D realizza strato dopo strato il modello geometrico progettato al punto 1.

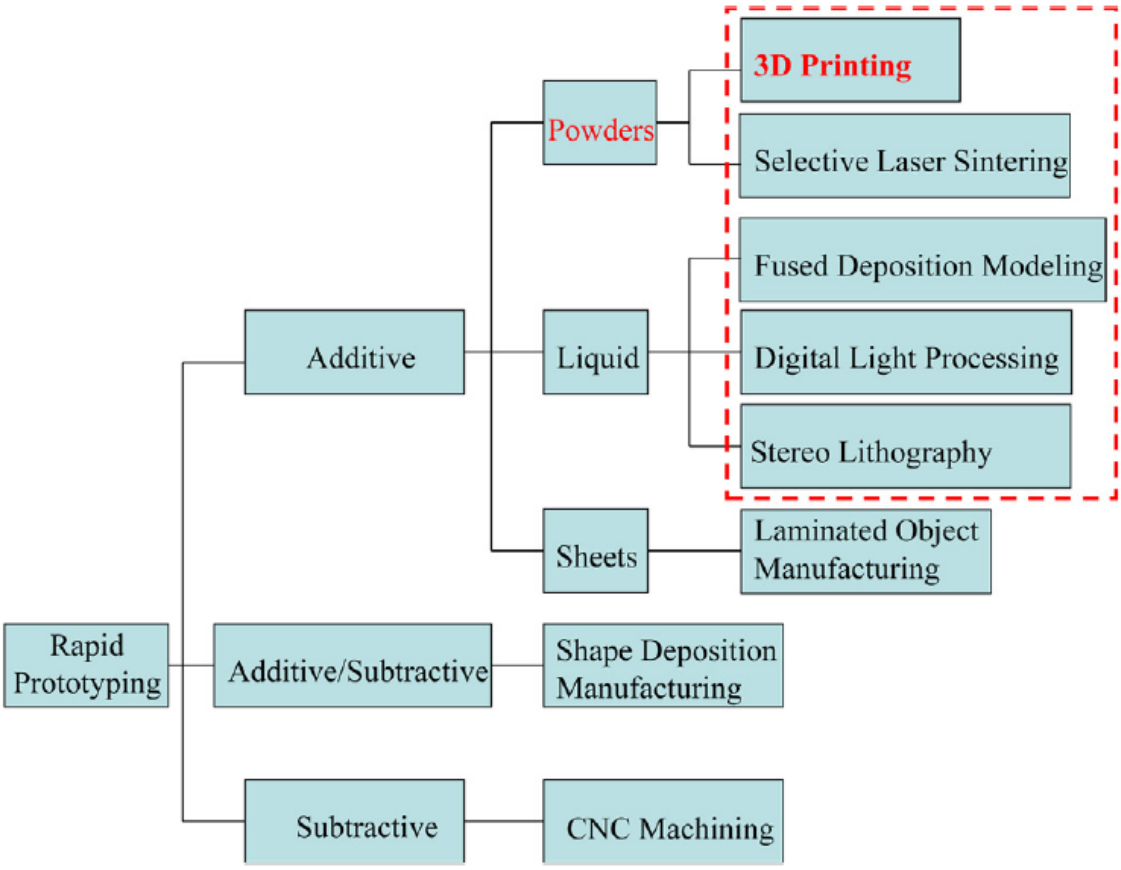


Figura 8 - classificazione delle tecnologie RP

Una tabella riassuntiva delle principali tecnologie della stampa 3D, dei loro componenti, costi e processi viene proposta da P. Wu e colleghi [18].

Tabella 2 - caratteristiche delle tecnologie per la stampa 3D [18]

3-D printing technologies	Components	The printing process	Cost index[1]	Printing time index[2]	Smallest feature[3] (μm)	Printing materials
Stereolithography	• A perforated platform • A container of a liquid UV-curable polymer • A UV laser	Using a bean of UV laser to harden the liquid polymer and lower the platform to create multiple layers.	200–400	100–120	1–366	Liquid photosensitive resins
Fused deposition modeling	• A printer head • Printing material • Support material	Printing material is fed to the printer head to deposit the material to the layers.	100	100	260–700	Acrylonitrile butadiene styrene (ABS); Elastomer; Wax; Metal
Inkjet powder printing	• A printer head • Printing material in the powder form • Binder • An oven	Printing material in the powder form is deposited. Binder is then sprayed, heated and dried. The product will be cured in an oven when completed.	40–80	20	350–500	Polymers; metal
Selective laser sintering and selective heating sintering	• Focused laser beam • Printing material in the powder form	Printing material in the poser form is deposited. It is then consolidated using a focused laser beam. The process is repeated from layer to layer.	200–400	100–120	45–100	Nylon based materials; rapid steel; sand form
Contour crafting	• A gantry system • A nozzle • Printing material • Trowels	Printing material is extruded from the nozzle and then troweled. The gantry system is computer controlled and moves with the nozzle.	N/A	4 mins/m^2	N/A	Ceramics materials; concrete

Notes:

1. The cost index is calculated based on various studies, including Ryder et al. [78]. The cost index does not provide detailed cost per unit of measurement. It provides a rough comparison of the printing cost of a single baby pushchair handle based on different 3-D printing technologies.
2. The printing time index (excluding contour crafting) does not provide detailed cost per unit of measure. It provides a rough comparison of the printing time of a single baby pushchair handle based on different 3-D printing technologies.
3. The smallest feature refers to the use of the technology in printing bone tissue as shown in Butscher et al. [14]. The smallest feature is used as a measurement of accuracy.

I processi produttivi della stampa 3D sono molteplici e dipendono dalla progettazione della macchina che si utilizza nonché dei movimenti che si vogliono far compiere alla macchina. La macchina è composta principalmente da un ugello e da un sistema di sostegno e movimentazione, grazie al quale la macchina, che viene gestita da un controllo del computer, che spruzza del materiale additivato che viene posato per strati sovrapposti. Il computer effettua un controllo affinché lo strato sia liscio e planare per poter ospitare al meglio lo strato successivo.

Infatti gli strati di sovrapposizione del materiale devono essere aderenti per far avere un comportamento monolitico alla struttura. Pertanto sono possibili almeno due metodologie per cui la macchina può essere programmata:

- Tra uno strato e l'altro si spruzza del materiale adesivo [25], tecnica maggiormente consigliata se intercorre un tempo lungo tra la posa di uno strato e l'altro,
- Si interpone direttamente uno strato sopra l'altro senza l'aggiunta di collante, consigliato specialmente se il tempo trascorso tra uno strato e l'altro è molto ridotto.

I materiali maggiormente utilizzati per la stampa 3D sono la sabbia, malta, cemento, metalli e materiali ceramici [26] [27].

Il settore delle costruzioni ha iniziato a utilizzare stampanti 3D per la realizzazione di parti architettoniche fin dagli anni 2000. Per esempio Gibsor e altri hanno utilizzato la tecnologia RP per produrre diversi tipi di modelli, da quelli semplici ad altri più complessi con operazioni sempre più veloci [28]. La prima vera tecnologia che adottasse un modello concettuale completo della stampa 3D è stato sviluppato al Massachusetts Institute of Technology (MIT), in quanto un modello del computer ha sviluppato i dettagli della realizzazione dei vari strati: si sono utilizzati materiali fini e collanti, applicati strato dopo strato e infine hanno subito un trattamento termico per la realizzazione finale [29]. Successivamente si sono ulteriormente sviluppate le tecnologie RP, migliorando l'accuratezza e precisione dei modelli, tanto da suddividere tecnologie per la realizzazione di bozze o prototipi con accuratezza di circa 0.2-0.4 mm da quelli definiti veri e proprio, con una precisione della macchina di circa 0.1-0.2 mm [30].

Tabella 3 - lo sviluppo delle stampanti 3D nel settore delle costruzioni [18]

Studies	**3D printing technology presented**	**Printed products**
Hinczewski et al. [31]	Stereolithography	Ceramin part
Khoshnevis et al. [32] [33]	Contour crafting	Plaster part Ceramin part
Ryder et al. [30]	Concept modeling	Polyester part
Lim et al. [34]	Concrete printing	Concrete part
Gibson et al. [28]	FDM e SLS	Space frame architectural model Rotunda archiitectural model
Kimitrov et al. [35]	3 DP	Plaster model
Bogue [36]	KamerMaker	Large-scale polypropylene components
Kietzmann et al. [37]	3 DP	Entire house
Liang and Liang [38]	FDM	Entire house

Lo sviluppo sempre maggiore delle stampanti 3D sta portando a un rapido sviluppo tecnologico, sia per qualità, che per dimensione e complessità dei prototipi che si

possono produrre. Uno sviluppo consistente nel settore delle costruzioni è arrivato grazie al contributo del lavoro di Dini nel 2010 [39], che ha sviluppato un nuovo modello di stampante 3D, la D-shape, basata sull'aggiunta di materiale (addictive manufatoring) che permette la costruzione di strutture irregolari, a una velocità quattro volte maggiore e un costo aumentato di una volta e mezzo rispetto alle stampanti tradizionali. La tecnologia della D-shape si basa principalmente sul materiale utilizzato per la stampa: mentre le tecniche tradizionali utilizzano dei materiali già mixati, per esempio acqua, sabbia e additivi; la D-shape catalizza il materiale in strati sottili tramite l'iniezione sabbia e resina epossidica invece del cemento [40]. Questa tecnologia è simile al contour crafting, ma utilizza la tecnica di estrudere del calcestruzzo e la resistenza del materiale a maturazione completa può raggiungere i 100-110 MPa.

Oggigiorno Dini grazie alla sua società ha realizzato numerosi progetti e sculture [41].

Figura 9 - sculture realizzate con la D-shape

Figura 10 - prototipo di casa realizzato con la D-shape

Ulteriori sviluppi si sono raggiunti grazie al robot “Stone Spay” realizzato da Novikov e colleghi, che utilizza materiali organici [42] essendo in tal modo più eco-sostenibile. Alla University of Southern California negli USA il professore Khoshnevis ha realizzato un progetto denominato “Contour Crafting”, tramite il quale ha costruito una struttura di circa 232 mq in 24 ore [43] [44] [40]. Un altro progetto parallelo si sta sviluppando nel Regno Unito grazie al contributo di Buswell e colleghi alla Loughborough University, denominato “3D Concrete Printing” [45] [46] .

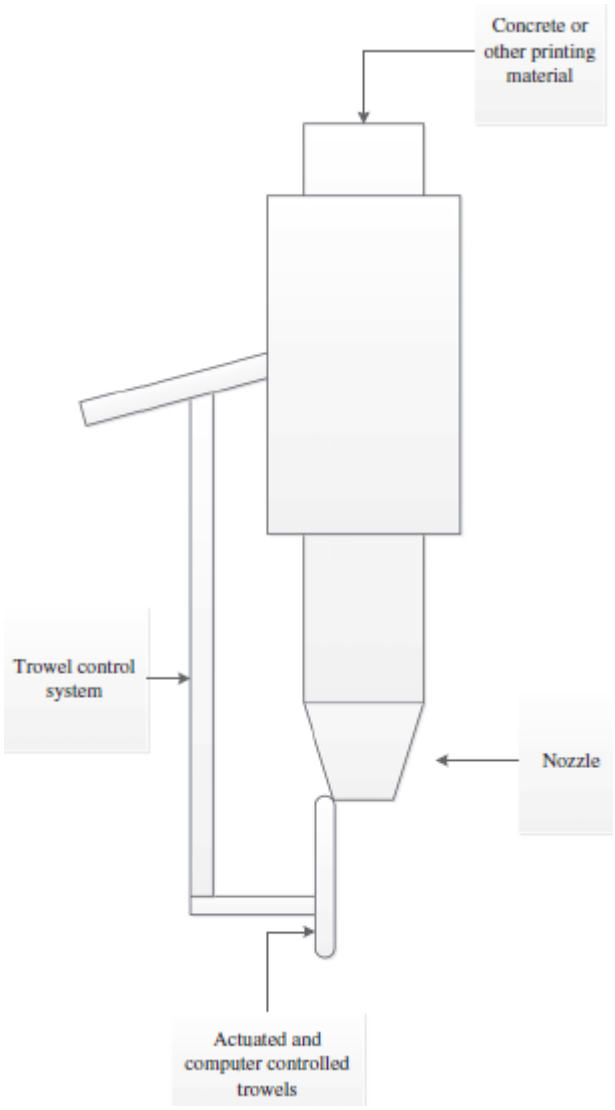


Figura 11 - illustrazione dei componenti e processi del contour crafting [18]

Altri importanti sviluppi significativi si sono ottenuti in Cina, dove la società WinSun ha realizzato un gruppo di case interamente grazie alla stampa 3D di circa 200 mq l'una a Shangai in meno di un giorno. La dimensione della stampante 3D in questo caso era di 150 m di lunghezza, 10 m di profondità e 6.6 m di altezza. I materiali utilizzati sono stati cemento e fibra di vetro [37]. Grazie all'utilizzo della fibra di vetro la resistenza strutturale si è incrementata, così come la durabilità [47] .

Tuttavia, durante la costruzione di una villa e di un appartamento di cinque piani tramite stampa 3D, la WinSun ha rilevato i seguenti problemi:

- Fragilità: il calcestruzzo realizzato con l'impasto tra cemento e fibra di vetro è risultato troppo poco duttile per poter realizzare strutture orizzontali quali pianerottoli o rampe di scale Un problema simile è stato riscontrato anche tramite l'utilizza di calcestruzzo rinforzato con fibre di carbonio [48];
- Impianti: la realizzazione dei cadevi per la posa degli impianti, quali l'impianto elettrico o di climatizzazione, avviene sulla parte strutturale della costruzione creando delle cavità che dovrebbero essere previste già in fase progettuale per non incorrere in problemi di integrità strutturale;
- Giunti e processi indiretti: la realizzazione è avvenuta in maniera similare alla realizzazione di strutture prefabbricate: le pareti sono state realizzate in fabbrica e dopo posate in opera. Tradizionalmente questa fase avrebbe dovuto prevedere dei giunti, mentre si è utilizzato il contatto diretto.

Figura 12 - impianto elettrico realizzato dalla WinSun: non è integrato all'interno del processo di stampa 3D

L'esperienza in Cina dimostra la possibilità di realizzare strutture di medie dimensioni tramite stampa 3D, seppur con le criticità sopra evidenziate. Pertanto è neces-

sario investigare maggiormente sulla tecnologia per poter costruire, in maniera sicura e certa, strutture di grosse dimensioni.

Figura 13 - vista della villa costruita mediante stampa 3D dalla WinSun in Cina

Una ulteriore applicazione della stampa 3D nel settore delle costruzioni, può essere il suo perfezionamento tramite progettazione integrata basata su modelli di Building Information Modeling (BIM) [49]. Tramite il modello BIM l'oggetto viene progettato non soltanto nelle sue forme geometriche, come avviene nella stampa tradizionale 3D, ma l'oggetto acquisisce anche caratteristiche fisiche e meccaniche, quali la resistenza, modulo elastico, densità, conduttività termica, elettrica, relazioni spaziali e note di produzione [50] [51].

Negli ultimi anni, la modellazione BIM si è dimostrata efficiente per semplificare la modellazione della stampa 3D nel settore civile, sia per la modellazione di oggetti di piccola o grande taglia. La modellazione BIM permette inoltre di creare delle strutture complesse, quali strutture cave o con cavità, che altrimenti sarebbero estremamente difficili da produrre se non impossibili adottando tecniche tradizionali [36].

La modellazione BIM è pertanto uno strumento estremamente potente, con potenzialità di sviluppo future. La modellazione BIM può essere studiata tenendo conto della vita dell'intera struttura, dal progetto di tutte le varie discipline specialistiche fino alla esecuzione, conduzione e demolizione della struttura.

Figura 14 - schema di progettazione BIM che tiene conto di tutta la vita della struttura

Una progettazione BIM spinta permette non solo di creare la geometria in maniera tridimensionale e complessiva 3D, ma a secondo della complessità del modello si può tenere in conto della evoluzione della realizzazione e utilizzo della struttura nel tempo passando a una gestione in 4D del modello. La complessità del modello si può spingere fino al livello 5D, che prende in considerazione i costi dell'opera nel tempo, comprensivi anche quelli di gestione al fine di ottenere il controllo e la gestione delle risorse, inclusa a demolizione. Il modello 6D tiene conto della sostenibilità energetica della struttura, ed è a questo fine che all'interno del modello BIM sono incluse le proprietà fisiche della struttura. Si può avviare analisi statiche e dina-

miche delle esigenze energetiche della struttura, il grado di riutilizzo di materiali riciclati, riciclabili o che siano integrati sistemi ad energia o risorse rinnovabili (solare termico, fotovoltaico, eolico, batterie per accumulo, riutilizzo dell'acqua piovana, impianto geotermico e/o a pompa di calore, ecc…). Infine esiste la progettazione BIM in 7D che analizza il Facility Management, che utilizza tutti i dati provenienti dai livelli precedenti per garantire la gestione della struttura nel tempo, incluse le azioni manutentive.

Figura 15 - campi di studio e approfondimenti della progettazione in modalità BIM

Si capisce pertanto come il modello sia estremamente complesso e ci vogliano delle figure estremamente specializzate per la gestione di un modello che possa tenere conto dell'intera vita del progetto (LCA – Life-Cycle Assessment).

Attualmente l'approccio BIM maggiormente utilizzato per la modellazione delle strutture per la stampa 3D si ferma al livello 3D in quanto si è in una fase embrionale della ricerca, ma la realizzazione di costruzioni interamente progettate in modalità BIM può essere un motore di forza per accelerare la transizione dalla progettazione tradizionale in CAD 2D o 3D a quella in BIM.

Molti produttori di software BIM per la stampa 3D hanno adottato un linguaggio comune per comunicare con la stampante [52] e collaborando con i produttori di stampanti 3D hanno realizzato delle interfacce più semplificate [53].

L'approccio BIM è estremamente moderno e permette di apportare vantaggi al settore delle costruzioni realizzate mediante stampa 3D, in quanto può ridurre i costi e migliorare il bilancio ecologico della struttura in quanto si riducono i materiali adoperati [54], il ciclo di produzione e la flessibilità architettoniche e progettuali delle opere [55], aumentare l'efficienza e la sicurezza dei lavoratori , perchè il loro numero dovrebbe diminuire e si dovrebbero specializzare in attività meno rischiose [56], nonché stampare in via preventiva dei modelli di piccola dimensione per facilitare il lavoro delle imprese di costruzione in fase esecutiva [57].

Una ulteriore metodologia che sovente si è applicata per la facilità di esecuzione alla stampa 3D è i "Design for Manufacture and Assembly (DfMA)", che è una modalità di progettazione più legata al mondo della realizzazione delle strutture prefabbricate.

Da quanto sopra esposto, si può vedere come la bibliografia sia abbastanza ricca di studi ed esperienze in merito alla stampa 3D utilizzando mix design più vari, con diversi modelli di meccanica e tecnologia della stampante 3D; mentre la ricerca è meno articolata su studi relativi alle miscele più adatte per ottenere dei livelli prestazionali adeguati per permettere una adeguata stampa 3D di materiali quali il calcestruzzo.

Lo sviluppo di specifiche miscele utili al raggiungimento degli stati prestazionali richiesti dalla stampa 3D si sono evolute man mano che lo sviluppo tecnologico e le ambizioni applicative prendessero forma. Difatti all'interno del capitolo "Introduzione" si è visto come esistano diversi tipi di tecnologie di stampa 3D che adottano tecnologie di processo e materiali ben distinti. Di conseguenza, anche le ambizioni costruttive delle possibili realizzazioni per usi costruttivi si sono plasmate alle possibilità presenti e aspettative future delle diverse tecnologie, nonché in base a una accurata analisi costi-benefici. Ancora oggi non si è certi del corretto ambito di utilizzo della stampa 3D per la costruzione, in quanto si ha ancora poca esperienza sia degli studi teorici che pratici. Per esempio, specialmente in Cina si è visto

che si sono realizzate abitazioni e ville costruite tramite la stampa 3D [37] [38], ma Platt Bayd ha criticato l'utilizzo così vasto e spinto della tecnologia perché ritiene che la tecnologia sia ancora poco certa e instabile, e reclude l'utilizzo della stampa 3D alla realizzazione delle strutture di supporto per i muri [48].

Le miscele che si sono studiate in questa tesi, sono quelle rivolte alla tecnica del Contour Crafting, che utilizza come materiale di costruzione quello che comunemente viene chiamato calcestruzzo estruso, anche se spesso sarebbe più corretta la definizione di malta estrusa perchè la dimensione degli aggregati, sia per motivi di tecnologici per l'estrusione, che per motivi di raggiungimento di resistenze idonee. Per continuità e conformità rispetto alla letteratura, si continuerà ad utilizzare la dizione di calcestruzzo estruso, benché sia chiaro che talvolta questo sia improprio e sarà possibile verificarlo all'interno del mix design.

Si esclude pertanto la trattazione di materiali quali il legno, acciaio, ceramici che non abbiano un comportamento similare nell'uso a quello che calcestruzzo estruso.

2.3.2 Mix design

La miscela del calcestruzzo estruso deve essere studiata e testata al fine di mantenere le proprietà essenziali del getto, quali:

- Il calcestruzzo deve indurire rapidamente e raggiungere resistenze idonee a resistere al peso proprio senza deformarsi, in arco di tempo pari a quello che la macchina necessita per depositare lo strato superiore e valutabile in poche decine di secondi/minuti,
- Il materiale una volta gettato deve essere stabile, e non avere significativi variazione di volume tali da creare deformazioni indotte a una struttura vincolata, che ne possano precludere la stabilità,
- Il calcestruzzo sarebbe preferibile leggero, sia per motivi tecnici della pompa, che per motivi di domanda di resistenza strutturale iniziale,
- Il calcestruzzo estruso deve avere un basso creep/shrinkage, al fine di avere deformazioni elevate e/o deformazioni indotte che possano sviluppare tensioni elevate all'interno di una struttura vincolata, precludendone la stabilità.

Per venire incontro alle esigenze di cui sopra, il materiale più comunemente usato è la malta [33] [58].

Questi tipi di dati sperimentali sono stati testati solo per piccoli oggetti, mentre la letteratura è meno documentata su test su strutture di grandi dimensioni [33] [58]. Inoltre si sono testate miscele al altissima resistenza, con resistenza a compressione a 28 giorni di 107 MPa e con un sufficiente grado di estrusibilità da poter fuoriuscire dall'ugello della stampante [59] [60].

La stampa 3D utilizzata da Feng e colleghi [25] ha utilizzato un materiale composto da malta in polvere ZP 150, composto da malta, resina vinilica e carboidrati, insieme al legante ZB60 composto da umettante e acqua, con un rapporto di volume del 21.8% del legante. La densità del prodotto finito è di 1340 kg/m^3.

La società WinSun ha realizzato delle abitazioni e ville utilizzando cemento ad alta resistenza e fibre di vetro [37], che hanno dimostrato di avere resistenza e durabilità maggiori rispetto al comune cemento armato [38].

2.3.3 Sviluppo tecnico delle tecniche di stampa

Feng e colleghi [25] per i loro test hanno utilizzato la stampante Spectrum Z5 10 3D prodotta dalla Z corporation, adottando l'ugello HP 4810A 11. La stampante è composta da due contenitori, uno per riempire e l'altro per la costruzione del provino [29].

Ricerche effettuate sulla resistenza del singolo strato di calcestruzzo estruso mostrano che questo abbia una resistenza maggiore rispetto a quello gettato [61], dovuto al fatto che si forma una matrice più densa durante il processo di estrusione, che esercita una pressione sulla pasta fresca riducendo la quantità dei vuoti.

Tuttavia, per la costruzione di elementi strutturali si utilizzano molteplici strati, per cui l'effetto sopra descritto potrebbe non essere dominante rispetto ad altri fenomeni che portano a diminuire le prestazioni meccaniche, quali:

- L'effetto della forma dell'ugello;
- La complessità geometrica delle strutture da stampare;

- L’influenza dei fenomeni intrinseci della malta sul comportamento strutturale, quali il ritiro e il fluage.

Altri aspetti fondamentali da investigare per la stampa 3D sono quindi:

- “Slump” o “abbassamento del calcestruzzo fresco”;
- Tixotropia;
- Viscosità;
- Resistenza a compressione;
- Resistenza a flessione.

Queste proprietà possono variare considerevolmente anche in base alla disposizione di stampa come da figura seguente:

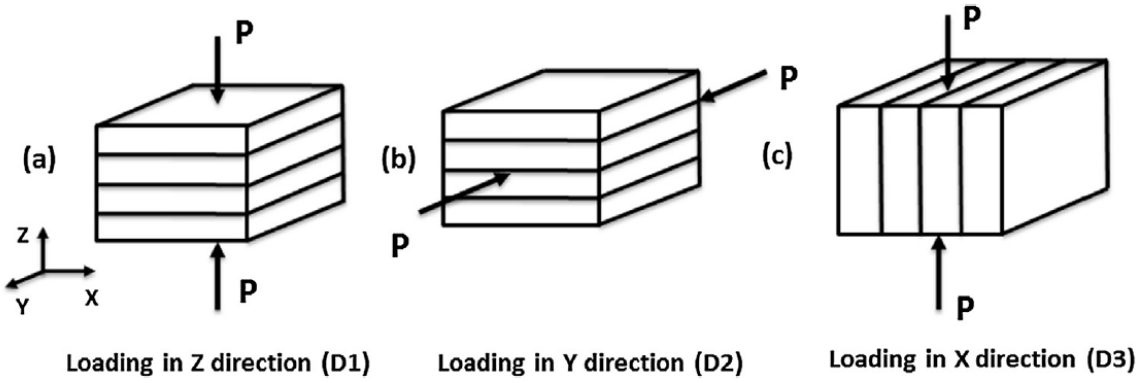


Figura 16 - diverse configurazione di applicazione del carico di compressione degli oggetti stampati 3D [62]

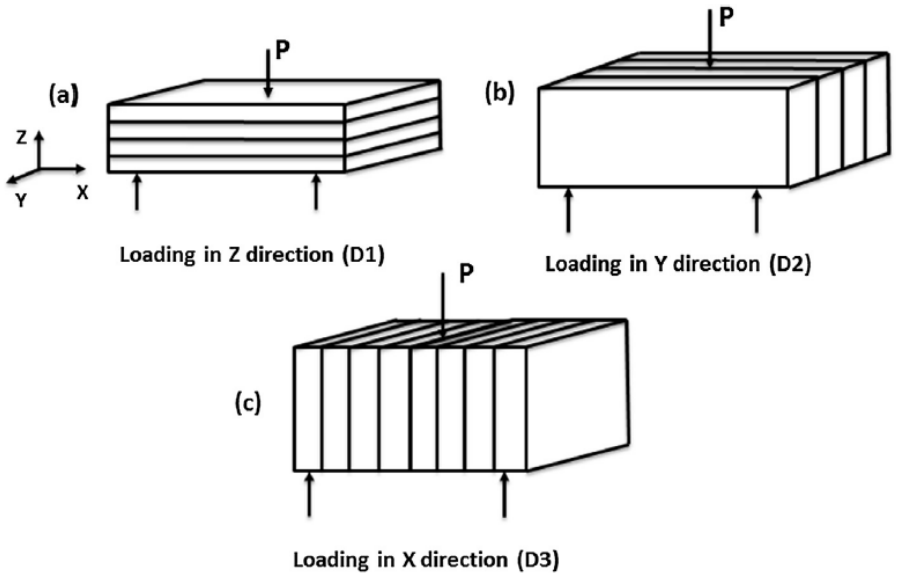


Figura 17 - diverse configurazione di applicazione della flessione degli oggetti stampati 3D [62]

Come è intuibile, la struttura di calcestruzzo stampata secondo direzioni principali sviluppa sia caratteristiche isotropiche che anisotrope a secondo della direzione che si considera, poiché il legame tra gli strati si suppone essere più forte lungo la direzione di stampa (solitamente orizzontale), piuttosto che nella direzione ortogonale (solitamente trasversale) [63]; in maniera del tutto diversa dalle caratteristiche del calcestruzzo gettato in opera che sviluppa proprietà isotropiche in tutte le direzioni.

Nella stampa 3D, il legame della gli strati successivi dipende da diversi aspetti, non ultimi della viscosità, il tempo di stampa, lo spessore degli strati e il tipo di ugello (rettangolare o circolare). In ogni caso, la risposta meccanica degli oggetti dipende dalla direzione dei carichi come riportata nella Figura 16 e Figura 17. Un fenomeno da tenere conto per esempio è la velocità di indurimento del calcestruzzo, in quanto l'idratazione dello stesso è in funzione del tempo e pertanto si deve operare entro range di tempo ben determinati, prima che il calcestruzzo non sia più sufficientemente platico e quindi pompabile, oppure che sia evaporata una quantità relativamente consistente di acqua variando considerevolmente le proprietà del calcestruzzo.

Alcuni studi sviluppati da Nerelle et al. [64], hanno comparato i risultati di prove a compressione e flessione di campioni gettati e stampati 3D, ottenendo che quelli

stampati hanno mostrato un incremento della resistenza a compressione lungo la disposizione D1 del 10% e D3 del 14%, e della resistenza a flessione del 16% lungo D1 e del 14% lungo D3. Alla medesima conclusione è arrivato lo studio di Suvash et al. [62], che riporta che la direzione D3 sia quella che mostra la maggiore resistenza, anche rispetto ai campioni di calcestruzzo gettati (quindi non estrusi) di circa il 15% a compressione; nonché un aumento della resistenza a flessione del calcestruzzo estruso comparato al calcestruzzo gettato del 6% e del 12% rispettivamente per le direzioni D1 e D2.

Similmente Feng et al. hanno rilevato che la resistenza a compressione nella configurazione Figura 16 D3 sia maggiore di quella nella D2, benché il meccanismo sia di difficile spiegazione [25], ma si deve tenere conto che sia le forze di compressione che di flessione hanno la direzione dei giunti “deboli”. Il legame di questi giunti dipende in maniera considerevole dalle condizioni di posa, quali i problemi che possono accadere durante la fase di stampa descritti prima di un calcestruzzo indurito o che presenti una minore quantità di acqua rispetto a quella di progetto dovuta alla evaporazione. Queste considerazioni possono spiegare la varietà dei risultati rilevati da Le et al. [59].

È importante mettere in risalto che Suvash et al. [62] hanno rilevato che l’utilizzo dell’ugello rettangolare porta a dei valori dei risultati più concentrati rispetto al valore medio rispetti all’utilizzo dell’ugello circolare, probabilmente dovuto al fatto che l’ugello rettangolare permette una migliore aderenza tra gli strati di getto dovuto alla forma più regolare, risente meno dell’effetto dovuto allo schiacciamento della striscia di calcestruzzo estruso dovuto alla posa dello strato di calcestruzzo successivo ed ha un minor numero di vuoti. Ciononostante l’ugello circolare è comodo nel caso di realizzazione di strutture complesse, perché a qualsiasi rotazione dell’ugello mantiene una sezione simmetrica

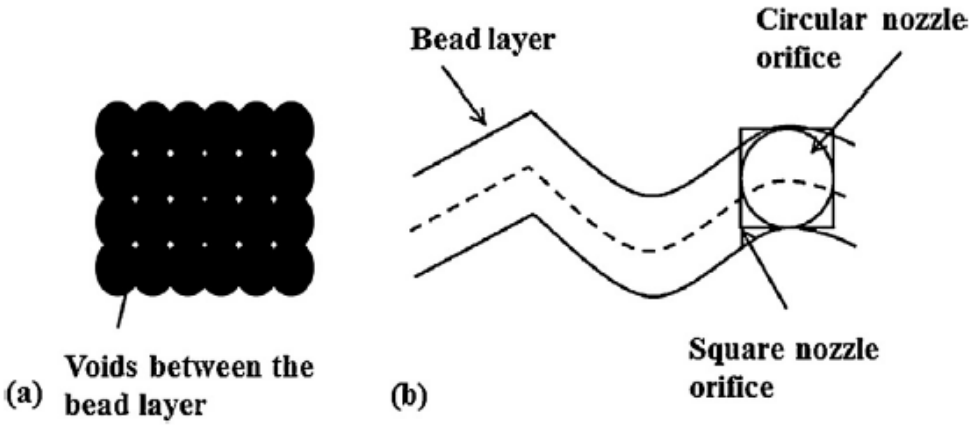


Fig. 13 – Printing problems for different nozzle orifice
(a) voids between the circular bead layers and
(b) misalignment of bead layer due to nozzle orifice.

Figura 18 - comparazione effetto dell'ugello circolare con quello rettangolare

3 Proprietà generali del calcestruzzo

Il materiale madre della storia moderna delle costruzioni è il calcestruzzo, il materiale da costruzione più diffuso al mondo. Lo sviluppo urbanistico degli ultimi 70 anni si può ascrivere proprio grazie allo sfruttamento di tale materiale, che dimostra elevate resistenze a compressione ed accoppiato con le barre di armatura in acciaio crea un composito molto resistente ed efficace in molteplici usi, inclusi la resistenza a trazione e flessione.

Ciononostante, le proprietà del calcestruzzo si sono conosciute nel dettaglio solo negli ultimi decenni, ed ancora oggi si creano composti con matrici cementizie nuove le cui proprietà vanno investigate di volta in volta.

In generale, il calcestruzzo senza l'ausilio delle barre di armatura dimostra essere un materiale fragile [65] [66].

Il calcestruzzo è un materiale viscoelastico ed ha anche delle proprietà che variano con il trascorrere del tempo, definite reologiche, quali il ritiro, il fluage e la viscosità, che hanno dei comportamenti che influiscono in maniera rilevante le strutture.

Il ritiro rappresenta la diminuzione di volume che il calcestruzzo subisce nel tempo durante le fasi di indurimento e presa, ed è un fattore che principalmente dipende dalla qualità e tipo di cemento utilizzato nell'impasto, nonché dalla tipologia e caratteristiche meccaniche degli aggregati adoperati.

La viscosità o fluage, è la caratteristica propria di un elemento in calcestruzzo ad avere un incremento delle deformazioni del tempo anche se non si apportano delle variazioni di carico. La viscosità ha un andamento non lineare e tende ad esaurirsi in un arco di tempo compreso tra i 2 e i 5 anni. La deformazione totale è funzione dell'età di messa in carico, ed è tanto più elevata quanto maggiore è la resistenza raggiunta, ed in generale le deformazioni possono essere da 1.30 a 4.15 volte maggiori rispetto a quelle elastiche in condizioni standard [67].

La viscosità avviene temporalmente in concomitanza con il ritiro, e sebbene questi due fenomeni siano indipendenti ed abbiano differenti caratteristiche peculiari, per

molti anni si sono confusi l'uno con l'altro. Oggi essendo pienamente a conoscenza delle differenze dei due principi, si riesce a differenziare gli uni dall'altro e ciò permette di applicare il principio di sovrapposizione [68].

3.1 Resistenza a compressione e a trazione

Numerosi studi si sono succeduti nel corso dei decenni per investigare appieno l'evoluzione delle resistenze del calcestruzzo durante il primo periodo di maturazione. In funzione del tempo di idratazione, tutte le proprietà meccaniche del calcestruzzo aumentano, ma a velocità differenti [EN 1992-1992, 70].

La EN 1992 propone la seguente funzione per predire il comportamento meccanico:

Resistenza alla compressione:

Compressive:

$$f_{cm}(t) = f_{cm}\left\{\exp\left[s * \left(1 - \sqrt{\frac{28}{t}}\right)\right]\right\} \quad (1)$$

Resistenza alla trazione:

$$f_{ctm}(t) = f_{ctm}\left\{\exp\left[s * \left(1 - \sqrt{\frac{28}{t}}\right)\right]\right\}^{\alpha} \quad (2)$$

Modulo di elasticità:

$$E_{cm}(t) = E_{cm}\left\{\exp\left[s * \left(1 - \sqrt{\frac{28}{t}}\right)\right.\right. \quad (3)$$

Dove f_{cm}, f_{ctm} e E_{cm} sono rispettivamente la resistenza alla compressione, trazione e modulo di Young a 28 giorni. Il codice della normativa prevede i seguenti coefficienti, purchè il calcestruzzo sia posto a maturazione alla temperatura media di 20°C:

- s=0,20 per cementi di classe CEM 42,5 R, CEM 52,5 N and CEM 52,5 R
- s=0,25 per cementi di classe CEM 32,5 R, CEM 42,5 N,
- s=0,38 per cementi di classe classes CEM 32,5.

mentre α è un parametro che vale:

- α=1 per t<28 giorni,
- α=2/3 per t>28 giorni.

Il modulo di Young invece si considera lo stesso a compressione e trazione.

3.2 Cenni sui modelli reologici

La reologia, la cui etiologia della parola deriva dal greco *ρεω* scorrere e *λογοσ* studio, è la scienza che ha come oggetto di studio la deformazione e il flusso della materia. Difatti sotto forze deformanti, la materia si deforma e la relazione tra le tensioni interne e cinematica della deformazione è l'obiettivo di studio della reologia, che tiene conto quindi dei legami meccanici, chimici e fisici.
La reologia permette di studiare il comportamento di un materiale soggetto a diverse forze e al tempo, e nell'ingegneria civile ha come sbocco naturale lo studio del calcestruzzo, che da impasto fresco deve essere lavorabile ma allo stesso tempo deve fare presa entro tempi ben precisi, ai bitumi che devono essere facilmente lavorabili prima di essere sottoposti allo sforzo dovuto al traffico.
Un primo approccio storicamente applicato è quello di definire le correlazioni tra i fluidi con delle relazioni lineari, ed è utile per definire dei materiali semplici, omogenei e solidi soggetti a piccole deformazioni, ma solitamente la natura è formata da corpi soggetti a leggi più complesse e solitamente una delle funzioni che si deve integrare all'interno della funzione è il tempo.

Difatti a secondo della capacità o meno della viscosità di cambiare in un fluido in funzione del tempo, si distinguono i materiali in fluido tempo-indipendenti e fluido

tempo-dipendenti, e in quest'ultima categoria possiamo ritrovare i materiali che abbiano un comportamento viscoelastico, tissotropico, antitissotropico e reopectici. Queste quattro categorie, non sono funzione una dell'altra e quindi possono coesistere nello stesso fluido.

Un'altra classificazione dei materiali è funzione della velocità di deformazione degli stessi, e in questo caso si individuano i fluidi newtoniani e non newtoniani, o più propriamente plastici, di Bingham, pseudoplastici e dilatanti.

3.2.1 Fluidi newtoniani

I corpi vengono classicamente caratterizzati, nella meccanica del continuo con dei modelli ideali di comportamento secondo la meccanica newtoniana, attraverso i corpi elastici e viscosi.
Hooke nel 1676 cercò per primo di modellare i corpi solidi tramite un comportamento elastico, tramite la formulazione *ut tensio sic vis* propose un modello con una relazione proporzionale tra tensione e deformazione, la cui equazione è:

$$\tau = G \cdot \gamma \qquad (4)$$

Dove $\tau = {}^{F}/_{A}$ $[\frac{N}{m2}]$ [Pa] sforzo di taglio (shear stress);

G = modulo elastico tangenziale [Pa];

γ = deformazione [ ].

Se a un fluido viscoso venisse applicata una forza tangenziale, questo non potendo resistere a tale sforzo si deformerebbe fintanto che la sollecitazione esterna continui e se la deformazione è continua, prende il nome di flusso. In tal caso, si viene a generare un attrito interno tra la parte di fluido soggetto a forza e le parti adiacenti.

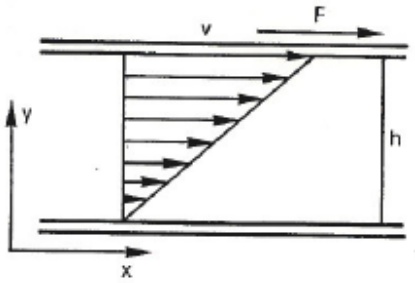


Figura 19: schema tensionale in caso di flusso a taglio

La correlazione le che lo sforzo tangenziale con la velocità di deformazione è definita come:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \tag{5}$$

Dove:

$\tau = \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{A}} \left[\frac{N}{m^2}\right]$ $[Pa]$ sforzo di taglio (shear stress);

$\dot{\gamma} = \frac{v}{h(y)}$ $[s^{-1}]$ gradiente della velocità di taglio (shear rate) con h che indica lo spessore;

$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ $[Pa \cdot s]$ viscosità.

Il rapporto tra shear stress e shear rate si mantiene costante a pressione e temperatura costante ed equivale al coefficiente angolare della relazione $\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$

(5.

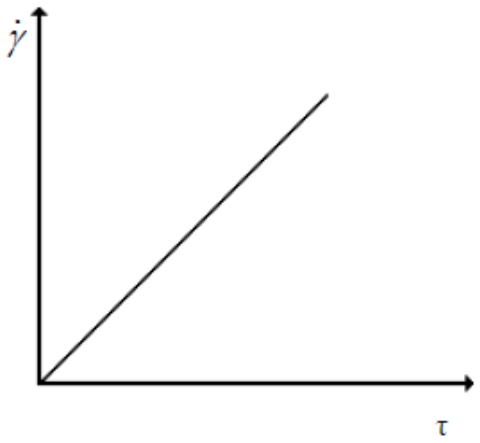


Figura 20: fluido newtoniano

3.2.2 Fluidi a comportamento plastico e di Bingham

I fluidi con comportamento plastico hanno un comportamento similare a quelli newtoniani, per cui si ha una correlazione lineare tra lo sforzo di taglio τ ed il gradiente

di velocità $\dot{\gamma}$, tuttavia affinchè il fluido inizi a muoversi deve superare una tensione di soglia τ_0, detto appunto limite di scorrimento.

Pertanto, se la tensione di taglio applicata sul fluido è inferiore al limite di soglia, il fluido si comporterà come un solido, diversamente se il taglio applicato al corpo è superiore alla soglia, il fluido si comporterà come un fluido a comportamento newtoniano al quale però gli effetti della tensione applicata sono diminuiti di un valore pari alla soglia.

L'equazione dei fluidi di Bingham è:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \cdot \dot{\gamma} \tag{6}$$

Dove:

τ = sforzo di taglio o shear stress;

τ_0 = limite di scorrimento o yield point;

μ_0 = viscosità plastica;

$\dot{\gamma}$ = gradiente della velocità di taglio (shear rate).

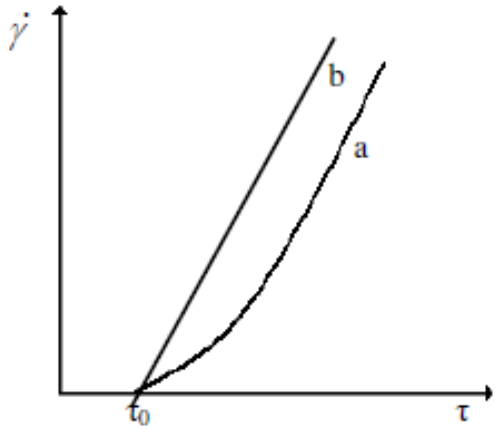


Figura 21: confronto tra un fluido plastico (curva "a") e di Bingham (curva "b")

3.2.3 Fluidi a comportamento pseudoplastico

I fluidi a comportamento pseudoplastico sono tipicamente quelli composti da molecole a catena lunga e quindi tendenzialmente di tipo organico, e che quindi a riposo la catena molecolare ha una disposizione disordinata per cui e non apporta significative resistenze agli sforzi esteri agenti, in quanto servono per allineare la catena. Qualora lo sforzo esterno continui nel tempo, la catena molecolare risulta sempre più allineata e quindi il comportamento del fluido sarà simile a quello newtoniano. Dalla Figura 22 si può vedere come il punto A corrisponda all'orientamento molecolare e che successivamente all'aumentare dello sforzo esterno il fluido avrà un comportamento lineare o con piccoli discostamenti. Se ne deduce quindi che a differenza dei fluidi newtoniani, il gradiente di velocità non è proporzionale allo shear stress, e che la viscosità apparente diminuisce all'aumentare del gradiente della velocità di taglio. Il modello reologico è ben descritto dall'equazione di Ostwald e De Waele detto anche legge di potenza:

$$\tau = k\,\dot{\gamma}^{n} \qquad (7)$$

Dove:

τ = sforzo di taglio o shear stress;

k = indice di consistenza o di viscosità del fluido;

$\dot{\gamma}$ = gradiente della velocità di taglio (shear rate);

n = indice di comportamento del fluido.

Nei fluidi pseudoplastici l'esponente n è un valore compreso tra 0 e 1, e tanto più si avvicina allo 0, tanto più pronunciato sarà il suo comportamento dissimile dai fluidi newtoniani.

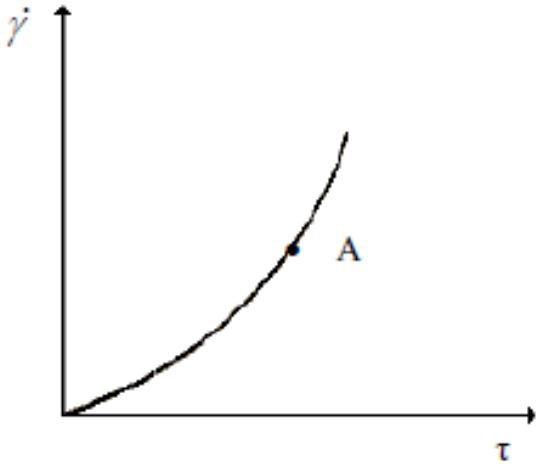


Figura 22: modello di fluido pseudoplastico

3.2.4 Fluido a comportamento dilatante

I fluidi a comportamento dilatante, similmente ai fluidi pseudoplastici scorrono per forze di taglio applicate infinitesimali, ma in maniera diametralmente opposta ai fluidi pseudoplastici, per incrementare l'agitazione del fluido bisogna fornire una forza maggiore rispetto all'incremento della viscosità, pertanto è come se diventassero più rigidi. L'equazione che ne descrive il comportamento pertanto è la medesima dei fluidi a comportamento pseudoplastico

$$\tau = k\,\dot{\gamma}^{n} \qquad (7)$$

ma con un fattore n che assume un valore maggiore di 1, e tanto maggiore sarà il suo valore, tanto più il comportamento del fluido si discosterà dai fluidi newtoniani.

In un flusso dilatante sono tendenzialmente presenti particelle non flocculate allo stato solido, quasi sempre molto concentrate (oltre il 50%) che ne caratterizzano proprio il comportamento dilatante. Infatti in quiete, tali particelle sono disposte nel fluido in maniera tale da ridurre al minimo lo spazio intercellulare, e pertanto anche il liquido compreso tra le particelle solide è appena sufficiente a lambire le superfici solide ed a lubrificarle. Proprio tale situazione permette, anche a basse velocità di taglio, di avere degli spostamenti. Diversamente, quando il fluido viene messo in moto, aumenta di viscosità perché il sistema a causa del moto aumenta di volume, e la quantità di liquido presente tra le particelle solide non risulta più sufficiente a lubrificarle, pertanto la forza di taglio oltre a permettere lo scorrimento delle particel-

le, deve anche coprire gli apporti energetici dissipativi degli attriti tra le particelle solide, che è proprio la causa dell'incremento della viscosità.

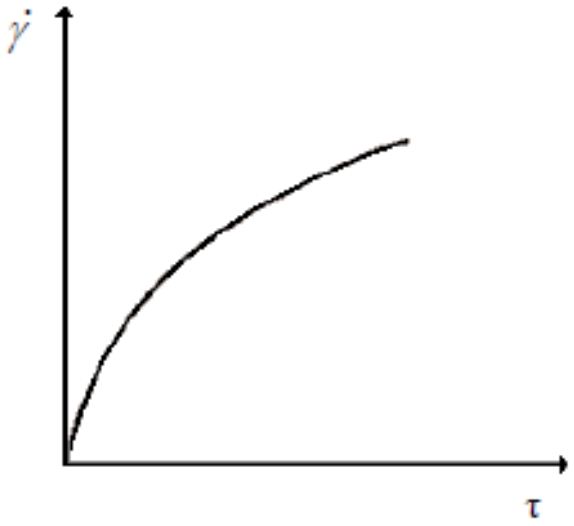


Figura 23: grafico del comportamento generico di un fluido dilatante

3.2.5 Fluidi a comportamento tissotropico

I fluidi a comportamento tissotropico hanno la peculiarità di essere dipendenti dal tempo, in quanto non hanno un comportamento del tutto reversibile nel tempo. Il grafico caratteristico è formato da un ramo ascendente, ossia rappresentativo dell'aumento della velocità all'interno del fluido; e da un ramo discendente che invece identifica il rallentamento delle velocità nel fluido.

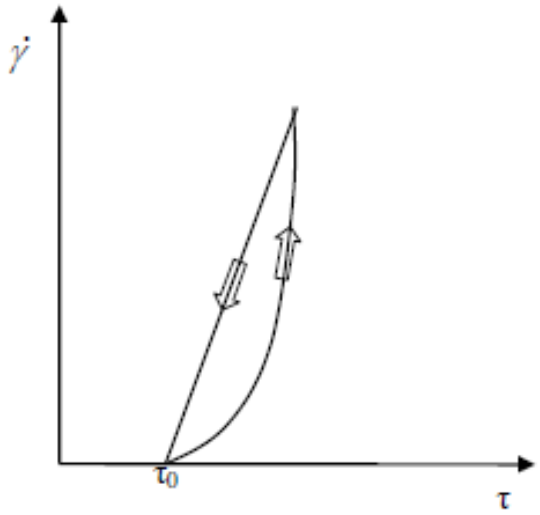


Figura 24: reogramma caratteristico di un fluido a comportamento tissotropico

Il ramo discendente ha un comportamento simil-lineare, e si trova più a sinistra rispetto al ramo ascendente. Ciò comporta che a parità di sforzo applicato, si avrà un maggiore gradiente della velocità di taglio nel ramo discendente. La curva ascendente invece è comparabile a quella di un fluido a comportamento pseudoplastico e quindi, in maniera similare, con l'aumento dell'agitazione la viscosità del fluido diminuisce e dopo riposo riacquista le medesime caratteristiche iniziali. In maniera opposta invece, il materiale passando dallo stato fluido a quello viscoso non segue il medesimo comportamento. Infatti la viscosità "apparente" è funzione sia del gradiente della velocità di taglio e del tempo di applicazione delle forze, riassumibile quindi nella storia reologica del materiale, in quanto dipende da un punto di vista fisico-chimico, dalla composizione delle particelle all'interno del fluido tra le quali avvengono dei rapporti di distruzione e creazione dei legami molecolari tra le particelle, ma non riescono ad avvenire in maniera istantanea e questo comporta tali asincronismi. Difatti la struttura molecolare tra le particelle risulta essere molto ramificata e con molti collegamenti, benché non sia molto stabile e questo in una fase di quiete conferisce stabilità al sistema. Tale stabilità viene alterata quando si sollecita il fluido, che permette di rompere i legami molecolari, che diminuisce la viscosità e modifica il fluido da uno stato di gel a uno di sol. Una volta in quiete, le ramificazioni e i legami tra le particelle si ricostituiscono a causa delle interazioni ioniche tra le particelle in sospensione.

L'area racchiusa tra la curva discendente ed ascendente rappresenta l'energia spesa per rompere i legami molecolari per unità di tempo e di volume.

3.2.6 Fluidi a comportamento antitissotropico

Il comportamento antitissotropico è presente in alcuni impasti argillosi, ed hanno un reogramma opposto al materiale tissotropico, in quanto il tratto ascendente ha un andamento quasi rettilineo e il tratto discendente simile a quello pseudoplastico.

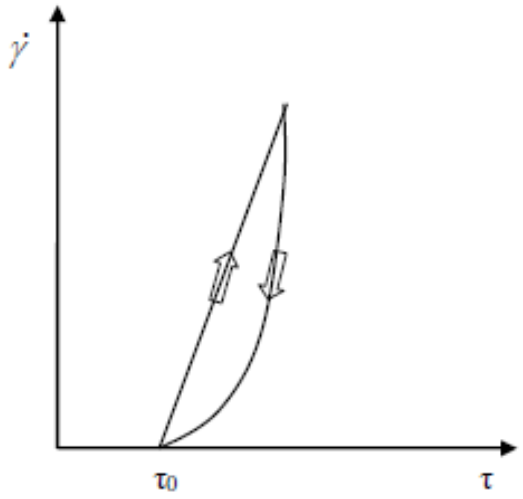


Figura 25: comportamento di un fluido antitissotropico

3.2.7 Fluidi a comportamento reopectico

I fluidi a comportamento reopectico presentano delle peculiarità che rendono il loro comportamento reologico simile a quello dei fluidi dilatanti, in quanto hanno la medesima curva nel tratto ascendente, invece nel tratto discendente la curva decresce con un andamento simil-rettilineo. Pertanto da un punto di vista prettamente fisico, una volta perturbata la situazione di quiete del fluido la viscosità andrà ad aumentare, perché l'agitazione andrà a frammentare le particelle che godono di deboli legali tensionali, andando ad aumentare la superficie di contatto tra le particelle e conseguentemente le forze di attrito tra di esse, e quindi della viscosità. Il termine reopessia si riferisce alla caratteristica per cui un fluido tissotropico liquefatto, se mosso in maniera ritmica sii trasforma più velocemente in gel.

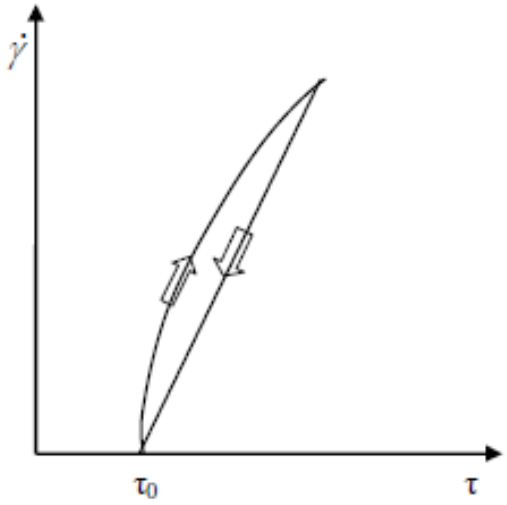


Figura 26: reogramma di un fluido reopectico

3.3 La reologia del calcestruzzo

Lo studio di nuove malte e nuovi calcestruzzi ad uso strutturale per promuovere nuovi metodi costruttivi, quali la stampa 3D, non può prescindere dalla conoscenza reologica del materiale da costruzione. Avere padronanza del comportamento del materiale, della variazione di viscosità, durezza, proprietà meccaniche, durabilità, nonché della variazione delle suddette caratteristiche con tempo è un aspetto imprescindibile non solo per poter realizzare costruzioni sicure, ma anche attrezzature adeguate per permettere di realizzare opere, quali pompe per iniettare la malta, stampanti 3D, caratteristiche degli ugelli, dimensionamento dei motori per miscelare i materiali e spostarli, ecc… Inoltre il materiale deve essere adeguato per ogni casistica possa accadere in cantiere, quindi si deve poter adattare alle diverse zone climatiche (quindi differenza di temperatura, umidità, pressione), mantenendo una buona lavorabilità e facilità di trasporto.

Ne consegue che lo studio reologico della pasta cementizia ha una grande rilevanza. Come già osservato nel capitolo precedente, le proprietà reologiche dei materiali, e quindi anche della pasta cementizia, dipendono strettamente dai legami che le molecole dell'impasto creano tra di loro e quindi è strettamente correlato dalle proprietà chimiche e morfologiche dei componenti dell'impasto.

Tuttavia la pasta di cemento risulta essere un composto particolarmente complesso, in quanto ha al suo interno materiali eterogenei, quale cemento, acqua ed eventualmente anche additivi chimici adeguati, che hanno quindi complessità chimiche differenti tra di loro. Inoltre le proprietà, sono tempo-dipendenti come ben sappiamo dall'esperienza, e sono funzione del tempo di idratazione del materiale.

Allo stato fresco, la pasta di cemento è una sospensione composta di granuli di varia dimensione, tra 1 e 200 μm dispersi nell'acqua. È durante questa fase, che precede quindi la presa della malta o calcestruzzo, che le paste devono essere sufficientemente lavorabili per poter essere pompate, trasportate e plasmate, e dipende prettamente da caratteristiche proprie dell'impasto, quali appunto la presenza di additivi, dalle condizioni climatiche, dal rapporto a/c.

A questa fase viene solitamente associato un modello reologico di Bingham, che è una semplificazione del comportamento proprio della pasta in quanto le caratteristiche variano molto in base alle caratteristiche peculiari dei materiali, ma anche alle apparecchiature adottate per i diversi tipi di prove svolte. Nel modello di Bingham per la pasta di cemento fresco, è associata l'equazione (6) dove il parametro τ_0 corrisponde al limite di scorrimento o yield point corrisponde alle forze di coesione interne tra le particelle di cemento, e quindi è inversamente proporzionale al rapporto a/c e direttamente proporzionale alla superficie specifica delle particelle di cemento, da cui dipende tendenzialmente la consistenza del miscuglio. Lo scorrimento delle paste invece è funzione di μ_0, ossia della viscosità plastica.

3.3.1 Strumenti e metodi di misura

Qualora si voglia caratterizzare una malta di cemento attraverso la definizione del suo comportamento proprio, più complesso rispetto al modello di Bingham in quanto tendenzialmente ha delle caratteristiche non newtoniane, risulta necessario eseguire delle prove sperimentali atte a definirne il flusso e le caratteristiche dinamiche e cinematiche del modello.

Le strumentazioni da utilizzare sono i viscosimetri, che sono di due tipologie:

- rotazionali a cilindri coassiali, composto da due cilindri all'interno dei quali viene versato il fluido e il cilindro interno viene fatto ruotare a velocità variabili;
- a cono e a piastra, dove il fluido viene versato appunto tra una piastra ferma e un cono rotante.

Entrambi i viscosimetri hanno una parte rotante, che serve per applicare una coppia al fluido e valutare la conseguente velocità rotante dell'elemento, dal cui studio si deduce lo sforzo tangenziale e il gradiente di deformazione. Affinchè le misurazioni siano corrette è necessario che:

- lo spazio nel quale è versato il fluido, abbia una dimensione si almeno 10-100 volte quella dei granuli;
- il moto generato dalle parti rotanti di propaghi uniformemente nel campo di misura, ed affinché ciò sia verificato si utilizzano elementi i cui diametri non abbiano dei valori molto diversi di diametro camera/diametro rotore, tendenzialmente compreso al valore di 1,2;
- non deve avvenire alcun movimento relativo tra il fluido e il cilindro rotante.

In tal modo, è possibile valutare con opportuna accuratezza i parametri caratteristici del comportamento reologico della pasta di cemento, che solitamente ha un comportamento caratteristico tissotropico (ne consegue che il comportamento di Bingham, come già detto al capitolo precedente, sia una semplificazione), e che quindi le caratteristiche cambino molto a seconda del momento che si va ad analizzare, al gradiente della velocità, alla composizione dell'impasto, alla risposta viscosa, ecc,

nonché la distribuzione granulometrica e nello spazio delle particelle del cemento, e dal loro stato di aggregazione, che viene anche influenzato dall'utilizzo di additivi e tipologia di cemento cambia la reologia della pasta, come è possibile verificare dai seguenti reogrammi [69] .

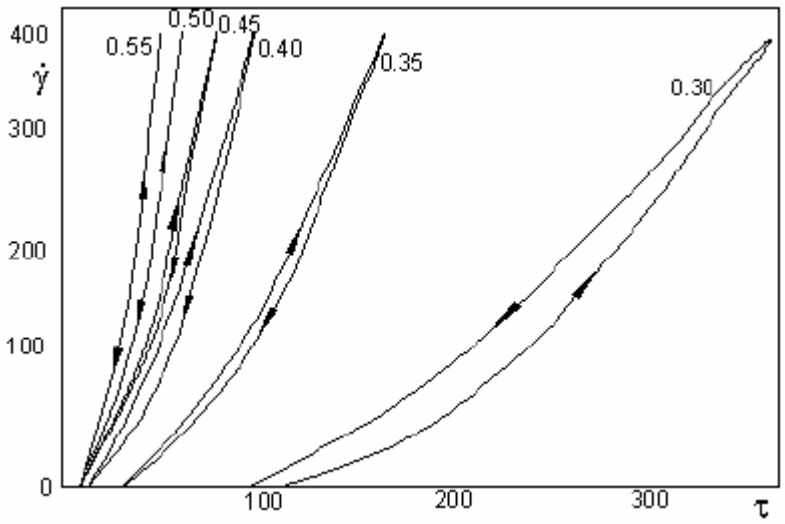


Figura 27: reogramma per diversi rapporti a/c adottando un cemento Portland [69]

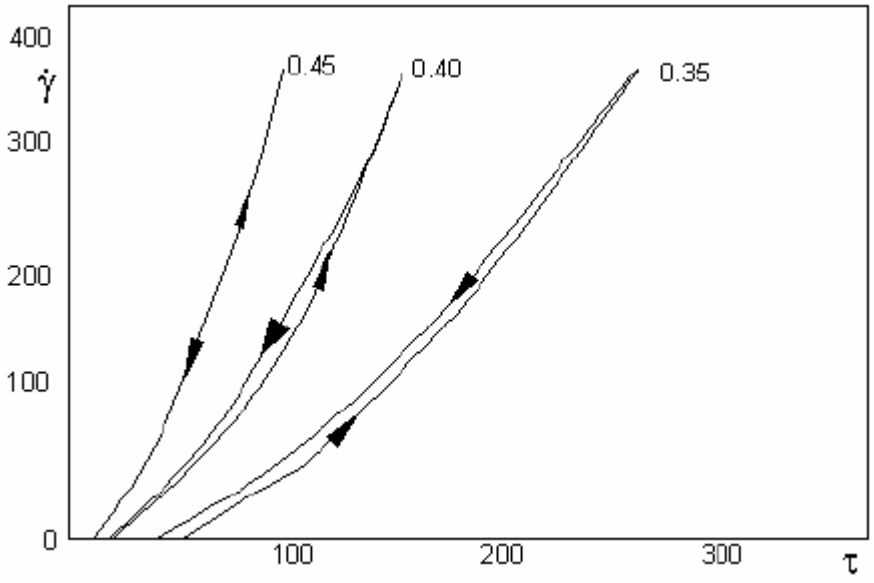


Figura 28: reogramma di pasta con aggiunta di cenere volante al 30% al cemento Portland per diversi valori di a/c

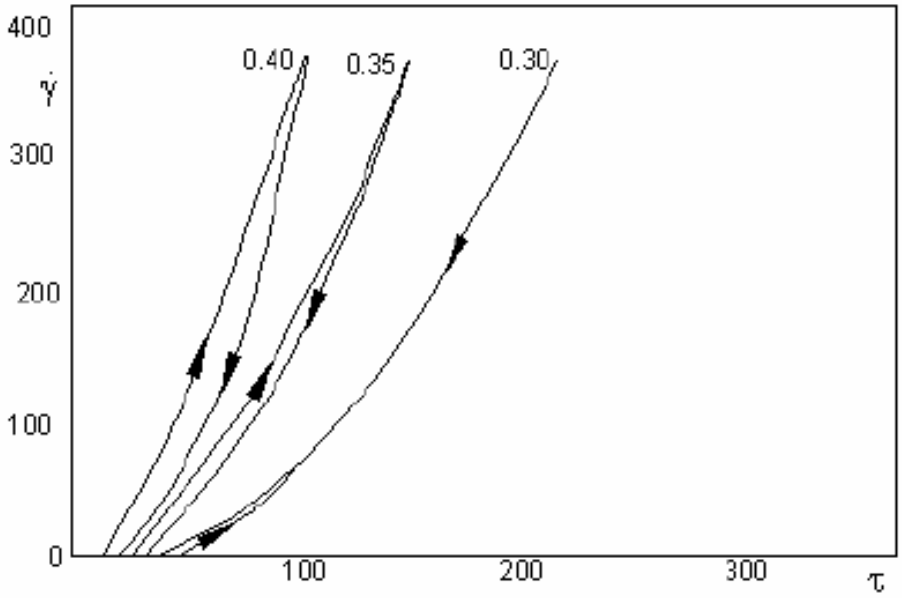


Figura 29: reogramma di pasta con aggiunta di loppa d'altoforno al 30% al cemento Portland per diversi valori di a/c

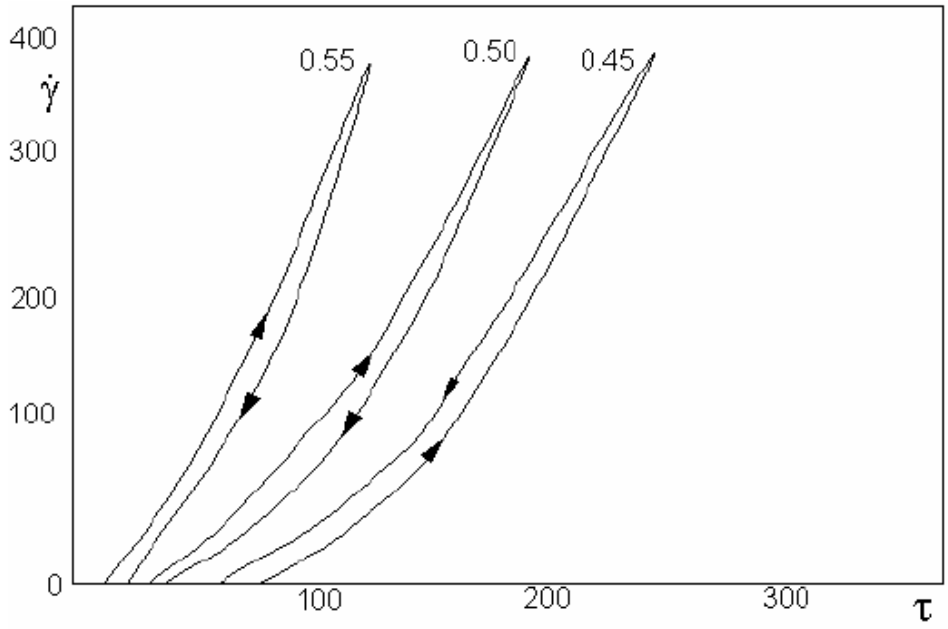


Figura 30: reogramma di pasta con aggiunta di pozzolana al 30% al cemento Portland per diversi valori di a/c

Ne consegue che vi è una elevata complessità e di fattori che entrano in gioco per la valutazione dei parametri reologici, pertanto nessun fattore deve essere trascurato durante la fase sperimentale, che potrebbe portare a livello di interpretazione dei risultati a delle anomalie nella valutazione dell'area e del ciclo di isteresi.

A tal riguardo, Bombled [70] rivela che l'area di isteresi, cambia al variare del tempo di miscelazione: nello specifico, tanto più a lungo si misceli il fluido, tanto più le particelle solide saranno disperse nel fluido e quindi si avrà una riduzione dell'area di isteresi, nonché una conseguenziale riduzione della viscosità plastica e limite di scorrimento.

Anche variando la forza di miscelazione si hanno delle modifiche dei risultati, perché la miscelazione ha la funzione di rompere i legami tra le particelle che risultano maggiormente disperse nel fluido. Di conseguenza aumenta la superficie specifica dell'impasto e di conseguenza anche la viscosità.

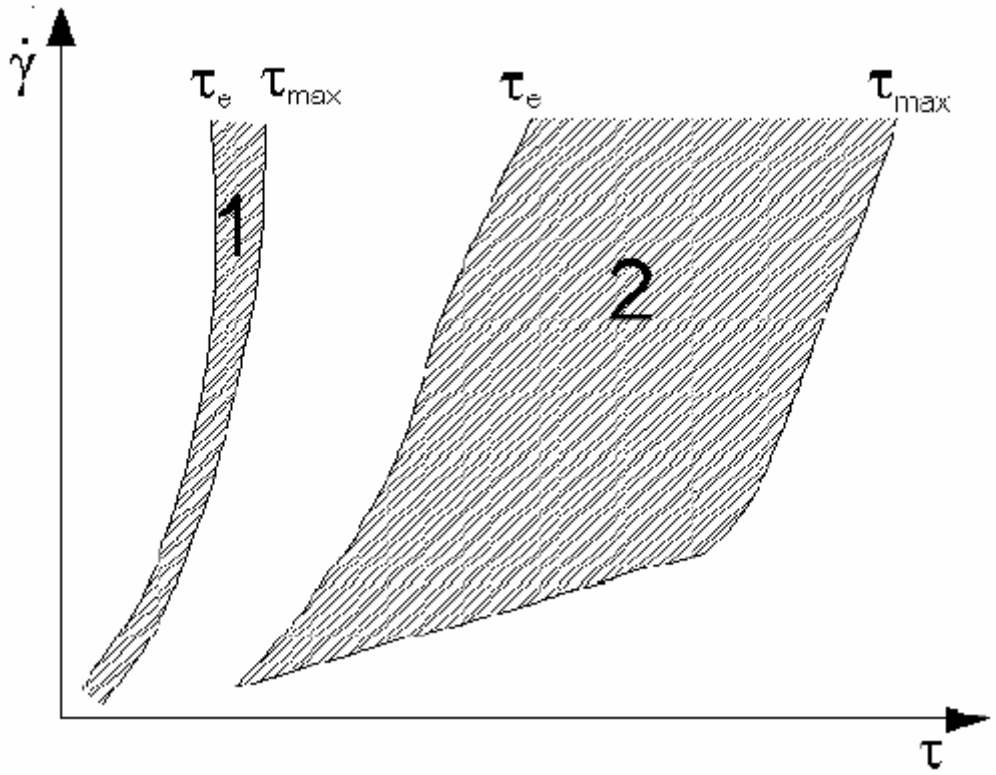


Figura 31: diversi cicli di isteresi al variare della superficie specifica S_2>S_1 [71]

Diverse sperimentazioni invece portano a una rappresentazione dell'impasto con comportamento antitissotropico, in particolare le ricerche di Roy e Asaga [72], che viene spiegata dalla sovrapposizione di effetti dovuti allo sforzo tangenziale e di idratazione.

Difatti anche il livello di idratazione è un importante fattore che modifica i risultati degli esperimenti, perché varierà la quantità di fase dispersa ne liquido. Ne consegue che il quadro generale del comportamento della pasta fresca di cemento risulta molto complesso e variegato, dominato da numerosi fattori da prendere in considerazione e può variare e passare da un comportamento tissotropico a uno antitissotropico.

Si è pure verificata l'influenza che la geometria del sistema di misura ha sui risultati, in particolare sul ciclo di isteresi grazie agli studi di Banfil e Tattersall [73], causata dalla diversa distribuzione all'interno del fluido del gradiente di velocità che può provocare delle aree di flusso dove il moto non è liminare.

Altri parametri da tenere conto sono la durata del ciclo e il gradiente massimo di velocità, perché all'incremento del tempo del test il reogramma del fluido si modifica da tissotropico ad antitissotropico a causa della prevalenza del processo di idratazione sullo sforzo tangenziale; mentre al diminuire del gradiente massimo di velocità si verifica un aumento della viscosità.

Lo studio delle caratteriste reologiche delle paste di cemento si ottiene attraverso numero passaggi:

1. confronto dei cicli di isteresi di paste realizzate con diverse modalità di preparazione
2. studio dei parametri in condizione di moto stazionario a gradiente di velocità costante nel tempo
3. misurazione della variazione dii sforzo tensionale nell'impasto.

Difatti, dall'esame della pasta a un gradiente di velocità costante è possibile verificare come vari nel tempo lo sforzo tangenziale, da un valore massimo di partenza definito proprio τ_{max} ad un valore minimo τ_e, oltre il quale si ha lieve aumento della risposta viscosa della pasta [71].

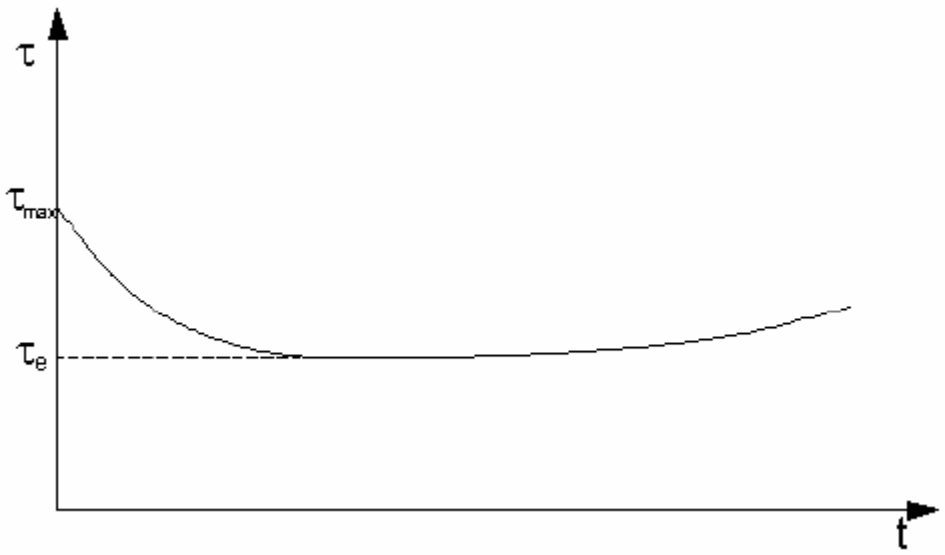


Figura 32: risposta della pasta di cemento a uno sforzo di taglio nel tempo a gradiente di velocità costante [71]

Un altro metodo per la valutazione del comportamento reologico della pasta di cemento si ottiene rilevando i valori minimi dello sforzo taglio τ_e a diversi gradienti di velocità, al fine di poter definire il comportamento in funzione dei diversi sforzi di taglio applicati (analisi shear-dipendente). Tali risultati andranno a convergere con le risposte individuate dai test di isteresi di breve durata ed elevato gradiente di velocità, quando si ha la maggior rottura di legami ed il comportamento tissotropico è maggiormente accentuato ed il comportamento shear-dipendente è di tipo plastico. Qualora si provveda ad aggiungere superfluidificanti, il comportamento è simile a quello newtoniano e per elevate concentrazioni diventa del tipo dilatante.

Ciononostante, si è soliti assimilare il comportamento shear-dipendente come plastico, perché dalle curve di flusso ottenute studiando il comportamento a taglio al

variare del gradiente della velocità di taglio si verifica la rimanenza di un valore limite di sforzo di taglio.

3.3.2 L'effetto dell'idratazione sugli impasti

L'impasto come descritto sopra, è un insieme di elementi con proprietà chimico-fisico e stato fisico del corpo molto diversi tra di loro, e questo rende complesso lo studio reologico della malta. Inoltre il processo di idratazione tra gli elementi che compongono il miscuglio rende il processo dello studio reologico una funzione che varia insieme al tempo e dipende dall'indurimento della miscela.

Infatti l'idratazione è dovuta dalla reazione dell'acqua dell'impasto con il cemento, la cui miscelazione comporta una dissoluzione molto rapida del gesso nonché la reazione tra gli alluminati e i silicati con l'acqua. L'alluminato tricalcico ha una velocità di idratazione molto rapida, che comporta un indurimento repentino del miscuglio che renderebbe il calcestruzzo non trasportabile, motivo per cui si aggiunge solitamente all'impasto una quantità di gesso compreso tra il 3-6%, è che reagendo con l'alluminato di calcio (C_3A) forma sulla superficie dei grani di clinker uno strato di ettringite ($3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$) che rallenta l'indurimento della pasta di calcestruzzo nonché un aumento del volume dell'impasto, che tuttavia si trova allo stato fresco e quindi non crea solitamente delle tensioni imposte.

I cristalli dovuti da tale reazione di idratazione, rappresentano un piccolo volume dell'imposto e quindi non ostacolano lo scorrimento delle particelle e la reologia dell'impasto. Tuttavia, con il trascorrere delle ore, i cristalli aumentano in dimensione, collegando le particelle dell'impasto e quindi avendo un effetto consistente sulla reologia dell'impasto.

Anche i silicati contenuti nel cemento reagiscono a contatto con l'acqua, ma il processo non ha una velocità lineare con il tempo, anzi risulta essere lento nella fase iniziale e acquisisce maggiore rapidità dopo circa 2-6 ore. Da questo momento inoltre, si forma e si accresce il silicato di calcio idrato (C-S-H) e quindi si dà avvio all'indurimento del calcestruzzo, facilitato non solo dall'aumento delle interconnes-

sioni particellari, ma anche alla diminuzione dell'acqua dovuto all'idratazione che viene riempito dai prodotti di reazione.

Nella Figura 33 si mostra come varia la funzione τ_0 , che coincide con la coesione C, con il tempo e con diversi rapporti a/c.

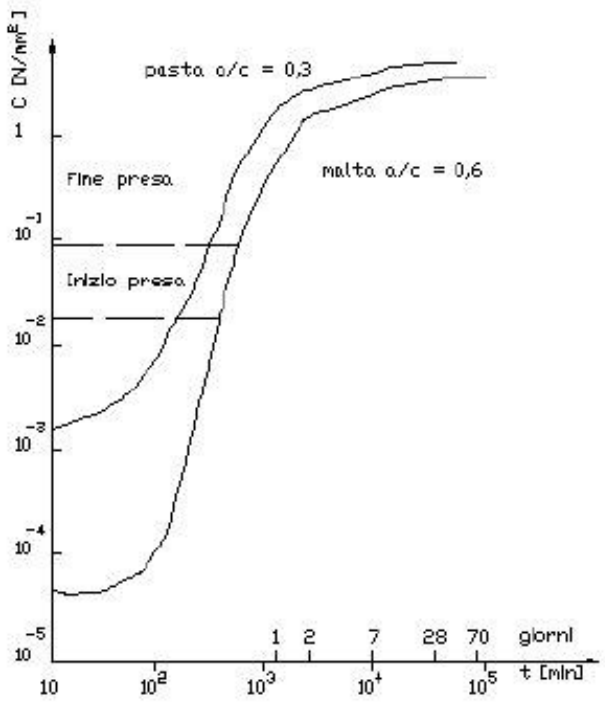


Figura 33: relazione tra la consistenza C a diversi rapporti a/c in funzione del tempo [70]

Si può verificare come durante le prime ore C aumenti in maniera poco marcata, mentre successivamente si ha una forte accelerazione dovuta alla presa della pasta di cemento, dovuti all'aumento del limite di scorrimento e di viscosità plastica. La rapidità con cui si ha l'indurimento è funzione sia di caratteristiche ambientali, quali la temperatura e l'umidità, ma anche dalla composizione chimica e dalla finezza del cemento.

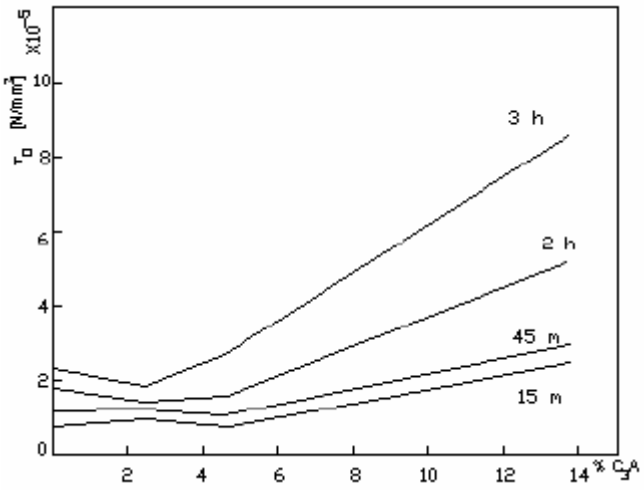


Figura 34: variazione del limite di scorrimento al variare del contenuto di C_3A [74]

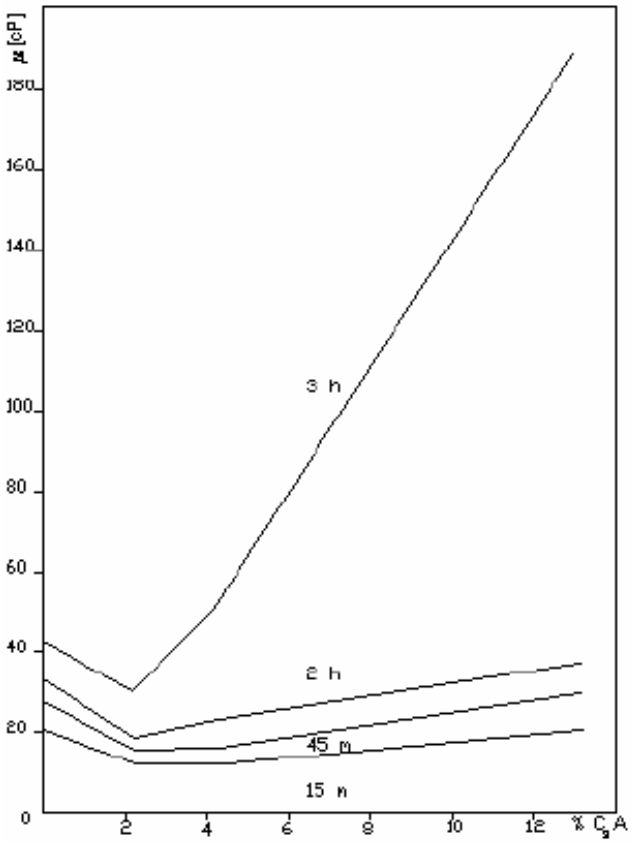


Figura 35: variazione della viscosità plastica in funzione del contenuto di C_3A [74]

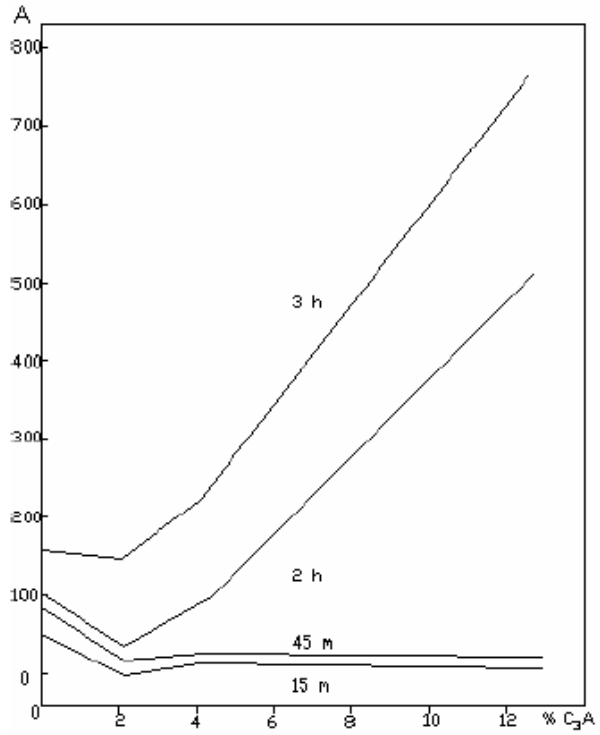


Figura 36: variazione dell'area di isteresi a seconda del quantitativo di C_3A [74]

Tendenzialmente la finezza è un fattore rilevante del determinare i parametri reologici, nello specifico si ha che sia il limite di scorrimento che la viscosità plastica aumentano con la diminuzione della dimensione del granulo di cemento, nonché della tipologia di cemento utilizzato quali cemento pozzolanico, d'altoforno e ferrico. Al contrario, l'adozione di pozzolana o loppa comportano un aumento del limite di scorrimento, ma la viscosità plastica non viene influenzata in maniera rilevante; mentre un maggiore contenuto di C_3S comporta un innalzamento del limite di scorrimento di viscosità.

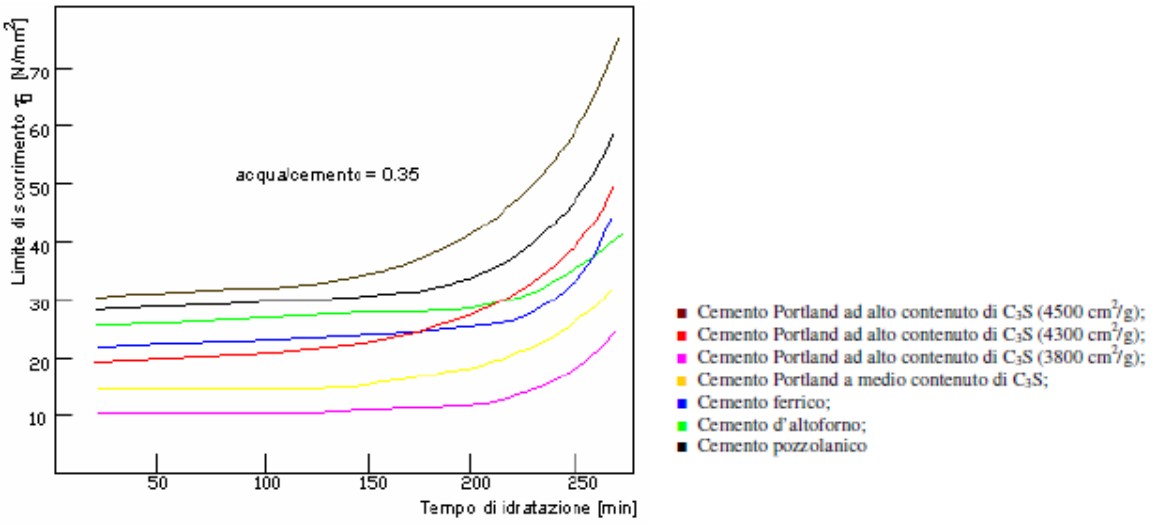


Figura 37: rapporto a/c = 0.35, limite di scorrimento in funzione del tempo di idratazione e diversi cementi [75]

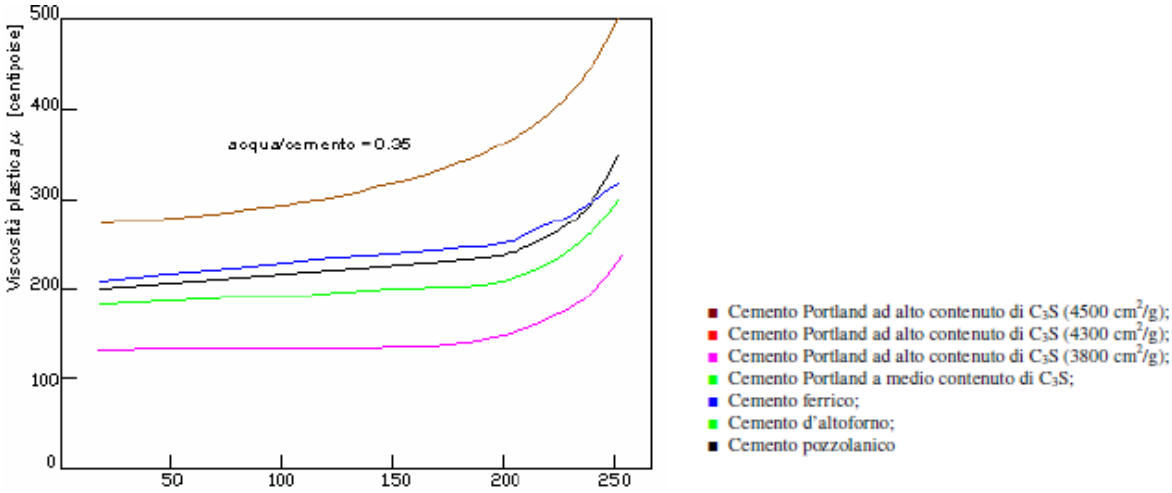


Figura 38: a/c = 0.35, viscosità plastica in funzione del tempo di idratazione per diversi cementi [75]

Se si aumentasse il rapporto a/c, si otterrà una diminuzione del limite di scorrimento e della viscosità plastica.

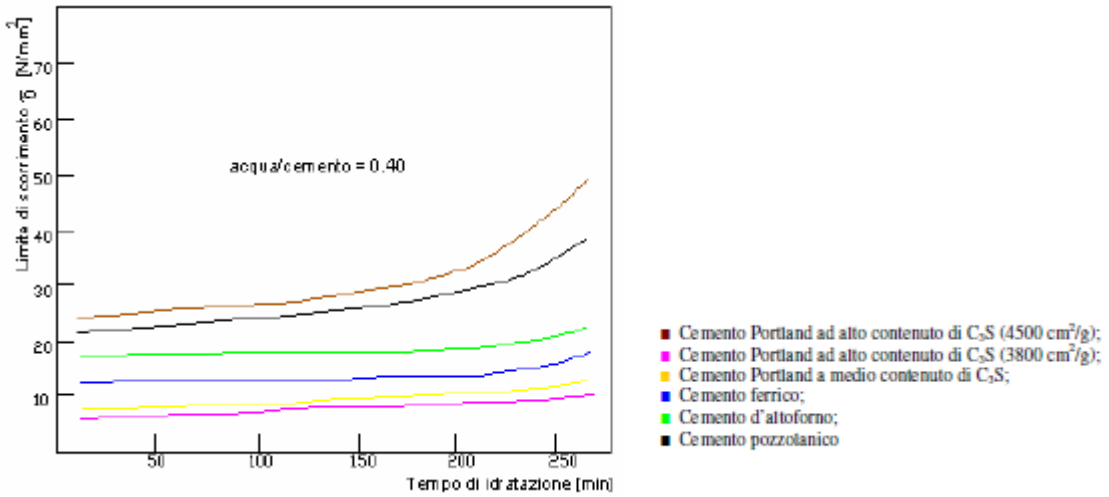


Figura 39: variazione del limite di scorrimento di paste realizzate con diversi cementi allo scorrere del tempo [75]

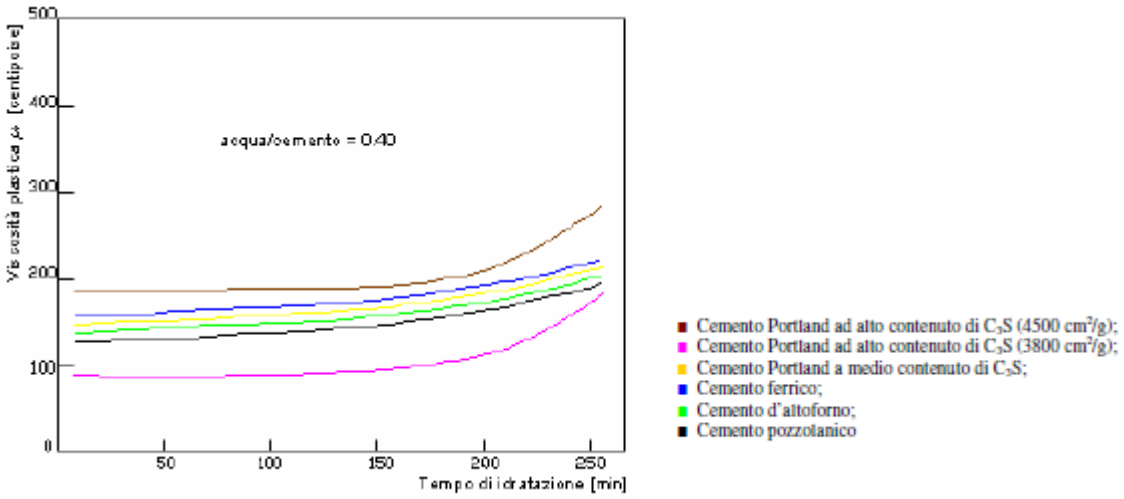


Figura 40: viscosità plastica in funzione del tempo di idratazione per impasti con diverse tipologie di cemento [75]

Si può verificare che l'area di isteresi si incrementa con il diminuire del rapporto acqua/cemento e con il procedere dell'idratazione in quanto è relazionato con il contenuto di C_3S che crea legami e ponti tra le particelle. L'aumento dei legami tra le particelle è favorito inoltre da una macinatura più fine del cemento, in quanto comporta una maggiore superficie specifica delle particelle che quindi risulta più diffuso e lega maggiormente con le particelle solide adiacenti, nonché alla diminuzione del rapporto a/c. L'aumento dei ponti tra le particelle è la causa della tixotropicità della pasta cementizia.

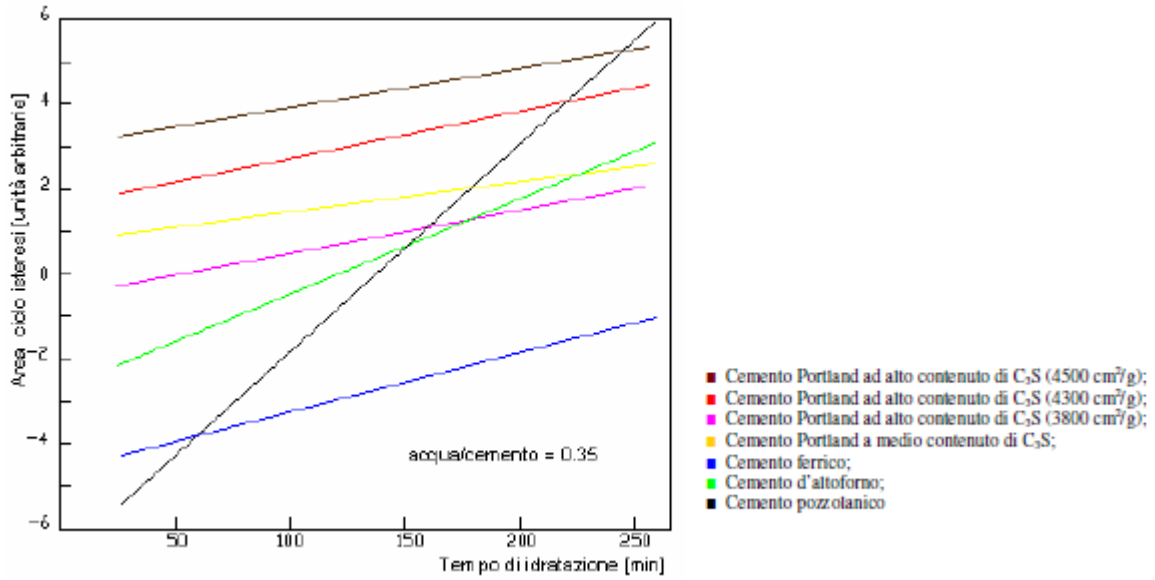


Figura 41: variazione dell'area di isteresi in funzione della tipologia di cemento adottato con il rapporto a/c = 0.35 [75]

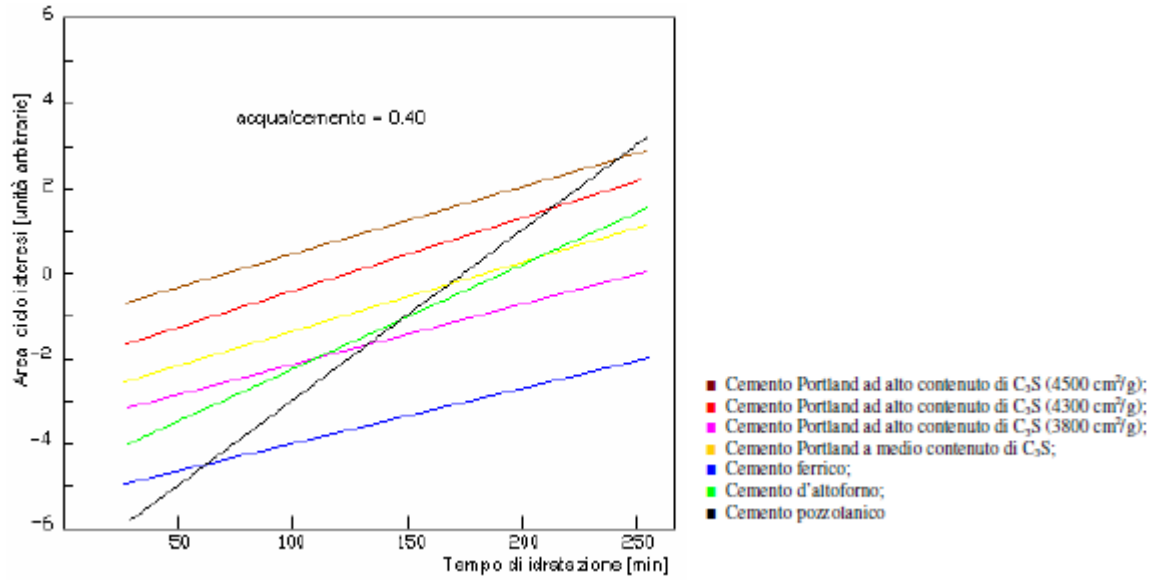


Figura 42: variazione dell'area di isteresi in funzione della tipologia di cemento adottato con il rapporto a/c = 0.40 [75]

Una particolare attenzione merita lo studio del cemento pozzolanico, che presenta delle specificità singolari. Infatti la pasta con cemento pozzolanico ha un duplice comportamento: durante le primissime fasi di idratazione assume un comportamen-

to dilatante, a cui segue il classico comportamento tixotropico. Inoltre si osserva che l'aumento dell'area di isteresi ha una maggiore rapidità rispetto agli altri tipi di cemento. La motivazione di tale comportamento è spiegata dalla struttura chimico-fisica della pozzolana e dei suoi prodotti chimici, che producono idrossito di calcio. Pertanto i cementi pozzolanici hanno una quantità di silice presente nell'impasto relativamente alto e molto maggiore rispetto a un normale cemento Portland, con un aumento della superficie di circa 100 volte e questo giustifica il comportamento dilatante che è tipico delle sospensioni di silice in acqua.

Questo particolare comportamento influisce notevolmente sui campi di applicazione di questi cementi: infatti se l'aumento della viscosità iniziale all'aumentare dell'agitazione del calcestruzzo può rappresentare un ostacolo nel caso di getti molto fluidi quali i Self Compact Concrete e quindi sarebbe preferibile l'adozione di altri tipi di cemento, tale comportamento reologico può aiutare nel caso di malte o calcestruzzi estrusi.

In maniera opposta ai cementi pozzolanici, il cemento ferrico segue dei profili reologici di tipo antitissotropico, comportamento che viene acuito da un maggior rapporto a/c, anche se con l'avanzare dell'idratazione il comportamento tende verso la tissotropia e questo viene giustificato dalla minore presenza di C_3A.

Un altro fattore da tenere in osservazione per aumentare la velocità di idratazione delle paste è, oltre alla finezza del cemento, la temperatura in quanto tanto è maggiore tanto più velocemente procederà il processo di idratazione, ma ha anche degli effetti reologici sulla variazione del limite di scorrimento e sulla viscosità plastica come è possibile verificare dalla Figura 43.

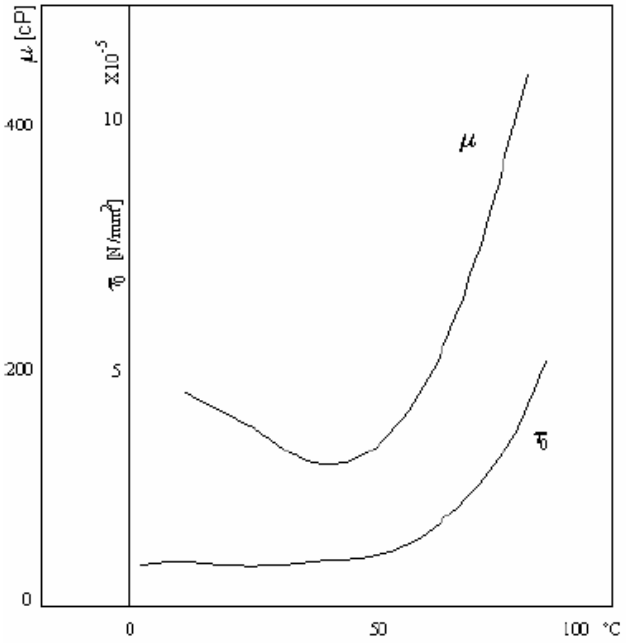


Figura 43: influenza della temperatura su τ_0 e μ [76]

Questo paragrafo ha evidenziato le numerose difficoltà, fattori e parametri da prendere in considerazione per la realizzazione di un calcestruzzo che abbia delle adeguate caratteristiche per poter essere utilizzato in cantiere. In generale, le imprese hanno la necessità di disporre dei calcestruzzi che siano il più a lungo lavorabili e quindi con dei bassi valori di limite di scorrimento e viscosità. Questo risultato deve essere ottenuto mantenendo le corrette prescrizioni tecniche sulla resistenza meccanica delle strutture e sulla porosità/durabilità, e quindi bisogna rispettare il mix design del progettista sulla base delle normative nazionali o comunitarie, e pertanto non è possibile avere dei valori elevati di rapporto a/c e quantità di cemento presente nell'impasto. Si ritiene quindi necessario l'adozione di additivi fluidificanti che vanno a ridurre il numero di collegamenti tra le particelle del cemento agendo sulle forze di coesione, nonché vibrare in maniera adeguata le strutture per aumentare la fluidità dell'impasto attraverso la forza meccanica.

Diverse considerazioni devono essere effettuate nell'adozione di calcestruzzi speciali quali i calcestruzzi estrusi. Infatti in tal caso è necessario che l'impasto sia capace di sostenere, già allo stato fresco, il proprio peso senza modificare la forma una volta uscito dall'ugello della macchina. Pertanto, si dovrà cercare di aumentare

le forze di coesione attrattive, ed avere un impasto con delle specificità reologiche opposte rispetto a quelle adottate nei calcestruzzi tradizionali.

3.3.3 Ritiro

Il calcestruzzo mostra una variazione delle deformazioni nel tempo anche nel caso in cui nessuna forza agisca e tale fenomeno è definito “ritiro”. Il ritiro come l’essudazione sono quelle deformazioni indipendenti dallo stato tensionale del calcestruzzo, che avviene invece a causa della trasmigrazione dell’umidità dall’interno del conglomerato verso l’esterno oppure dal consumo di acqua dovuto all’idratazione. Esistono cinque tipi di deformazioni dovute al ritiro [65] [77] [78] [79]:

- Ritiro plastico,
- Ritiro autogeno;
- Ritiro da essiccamento;
- Ritiro termico;
- Ritiro di carbonatazione.

Il ritiro plastico, detto anche ritiro fresco, avviene durante le prime fasi di maturazione del calcestruzzo e rappresenta il contributo maggiore del ritiro. Questo avviene a causa dell’evaporazione dell’acqua di impasto durante la prima fase plastica e prima dell’indurimento. La sua entità dipende da numero fattori, quali la temperatura, l’umidità relativa nell’ambiente e la velocità dell’aria. E’ anche funzione della quantità di cemento e del rapporto acqua/cemento [78] [67] [80].

Il ritiro autogeno è la conseguenza del processo di idratazione per l’auto essiccazione [80] [79]. In questa fase viene prelevata l’acqua dai pori capillari a causa dell’idratazione del cemento da parte delle aree non idratate. Questo comporta una riduzione del volume durante l’idratazione del cemento, perché il volume della pasta di cemento è inferiore rispetto alla somma del volume di cemento e acqua prima della reazione chimica. Inoltre appare chiaro che il ritiro autogeno è un processo che può sviluppare delle elevate tensioni interne che possono portare a delle fessure, rischio che deve essere preso in considerazione [78] [80] [79].

Il ritiro d'essiccamento è invece la conseguenza dell'evaporazione dell'acqua libera dai pori capillari dal calcestruzzo costipato in aria insatura. Tale acqua si mantiene nei pori con delle forze capillari che sono tanto maggiori quanto più piccolo è il poro, e fa sì che questo ritiro si sviluppi in maniera disomogenea all'interno del corpo in calcestruzzo, poiché di manifesta dall'esterno verso l'interno ed è quindi un fenomeno lento nel tempo. Quando il calcestruzzo è esposto per l'essiccazione, si rileva che il ritiro termico raggiunge il valore dell'1‰ [77] [80].

Il ritiro termico è dovuto alla dilatazione del calcestruzzo nelle prime fasi di presi che sono un processo esotermico. Alla fine della presa, la temperatura del calcestruzzo si abbasserà progressivamente alla temperatura ambientale, dissipando calore tramite e casseforme.

Il ritiro dovuto alla carbonatazione è proprio del processo chimico dovuto alla reazione dell'idrossido di calcio $Ca(OH)_2$ con l'anidrite carbonica CO_2, che porta alla formazione del carbonato di calcio $CaCO_3$. Questo ritiro al pari del ritiro di essiccamento non è isotropo, in quanto si manifesta dall'esterno verso l'interno con lunghi tempi di reazione [81].

3.3.4 Spiegazione grafica della viscosità e del ritiro

Le proprietà della viscosità e del ritiro possono essere facilmente spiegate con il seguente esempio. Dati due campioni in calcestruzzo che hanno la stesse geometrie, impasto e posti nelle medesime condizioni ambientali e quindi del tutto comparabili e denominati "a" e "b", non sottoposti a carichi, sforzi o sollecitazioni, sarà possibile una variazione della deformazione che rappresenta il ritiro, ε_{cs} . Posto un carico istantaneo assiale al tempo t_0 sul campione "a", sarà possibile verificare uno spostamento elastico chiamato ε_{ci} (t_0).

Se il carico è mantenuto costante nel tempo fino al tempo t1 e non fosse presente il comportamento viscoso del materiale, la forma della curva del campione "a" sarebbe parallela a quella de campione "b". Tuttavia il comportamento è diverso come si vede dalla Figura 44, perché è presente la deformazione viscosa dovuta al carico, e quindi la deformazione ε_{cc} (t).

Se successivamente al campione “a” viene tolto il carico, la deformazione elastica si dovrebbe rilasciare nella stessa quantità di quella al tempo t0. Tuttavia la deformazione elastica sarà in misura minore rispetto a quanto supposto e definita ε_c. Questo è causato dall’invecchiamento del calcestruzzo e quindi dall’aumento del modulo elastico E e quindi della rigidezza.

Pertanto, a parità di stato tensionale applicato in tempi differenti, si avrà una risposta diversa. Immediatamente dopo la deformazione elastica, può essere osservata un altro tipo di deformazione con un andamento asintotico, definita elasticità ritardata e denominata ε_d. Sembra infatti che la deformazione viscosa non sia del tutto recuperata, ma una parte definita inelasticità ritardata è persa definitivamente ε_f.

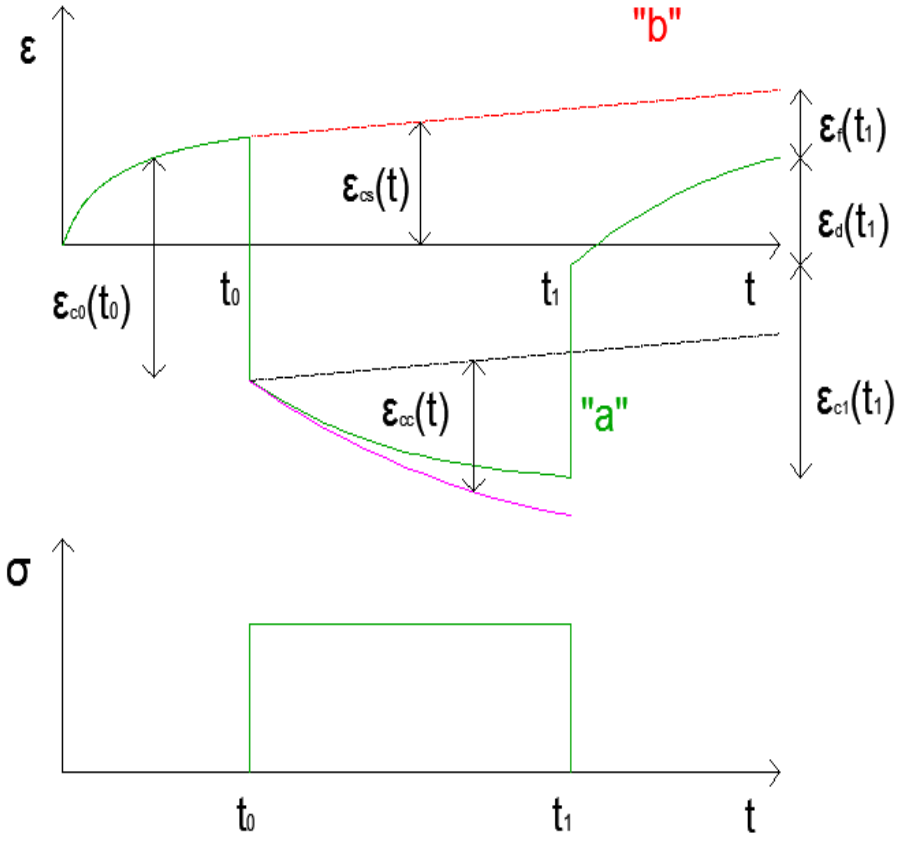


Figura 44: variazione del ritiro e della viscosità sotto carico: la linea verde è la deformazione totale reale del campione "a", mentre la linea rossa rappresenta la deformazione del campione "b" dovuta al solo ritiro. La linea tratteggiata grigia è il ritiro del campione “a” e la linea rosa è la deformazione viscosa del campione.

Tabella 4: classificazione delle deformazioni

Strain	Load-dependent		Load-indipendent
	Instantaeous	Time-depensing	Thermal dilatation and shrinkage or swelling
Reversible	Elastic ε_{ci}	Delayed elastic ε_d	
Irreversible	Inelatic ε_p (Plastic flow)	Delayed inelastic ε_f (Viscous flow)	

La norma EC 1992 definisce che se la forza compressiva assiale applicata σ è inferiore a 0.45 f_{ckj}, dove f_{ckj} rappresenta la resistenza caratteristica del calcestruzzo a "i" giorni, la deformazione elastica ε_{ci} al tempo, ossia il tempo t_o a cui è stato applicato il carico, si avrà che la deformazione $\varepsilon_{c,}$ $\varepsilon_{cc\ e}$ ε_f sono tutte proporzionali alla tensione assiale σ:

$$\sigma < 0{,}45\ f_{ckj} \rightarrow \varepsilon_{ci}, \varepsilon_c, \varepsilon_{cc}, \varepsilon_d, \varepsilon_f \propto \sigma \qquad (8)$$

In tal modo la normativa europea trascura la viscosità con delle prescrizioni che in ogni caso permettono la costruzione in sicurezza, anche se non rappresenta il vero comportamento del materiale.

Questa importante indicazione tuttavia risulta essere il cardine per descrivere il comportamento non lineare delle deformazioni del calcestruzzo tramite il principio dii sovrapposizione degli effetti di Mac-Henry [82].

3.3.5 Principio di Mac-Henry

Il principio di Mac-Henry afferma che se le tensioni e le deformazioni sono proporzionali, qualsiasi variazione di tensione sulla struttura comporta lo stesso effetto nella deformazione, indipendentemente dalla durata del tempo di carico, dall'età del campione [83] [82]. La spiegazione grafica è riportata nella Figura 45.

Dati due campioni di calcestruzzo simili, denominati "c" ed "e", sui quali si va ad esaminare esclusivamente a deformazione viscosa. Se al campione "c" viene apportato un carico al tempo t_0, si viene a generare una deformazione viscosa mentre il campione "e" ha esclusivamente delle deformazioni dovute al ritiro.

Se al tempo t_1 al campione “c” viene tolto il carico e viene posto al campione “e”, sarà possibile notare che le deformazioni viscose a qualsiasi momento successivo al tempo t1 sono uguali per il campione “c” ed il campione “e”, indipendentemente dal segno del carico, quindi $d_1=d_2$.

Pertanto, anche qualora una struttura abbia una storia complessa di carico, una analisi può essere effettuata considerando la storia tensionale avuta e sommando, passo passo, tutti gli effetti della variazione tensionale avuti ad ogni variazione di carico [82] [83].

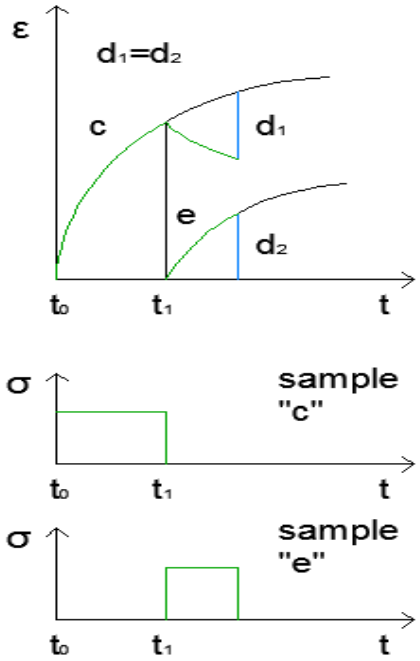


Figura 45: spiegazione grafica del principio di Mac-Henry

3.3.6 Legge lineare della viscosità

Mantenendo costante il principio che le tensioni applicate sull’elemento strutturale siano inferiori al 45% della resistenza caratteristica, il comportamento viscoelastico del calcestruzzo avrà un andamento lineare, e la legge della deformazione viscosa è:

$$\varepsilon_{cc}(t,t_0) = \frac{\sigma_c(t_0)}{E_{ci}} * \phi(t,t_0) \quad (9)$$

dove:

- $\varepsilon_{cc}(t,t_0)$ è la deformazione della viscosità dal tempo t_0 fino al tempo t,
- $\sigma_c(t_0)$ è la tensione applica al campione al tempo t_0,
- E_{ci} è il modulo di elasticità del calcestruzzo dopo la maturazione a 28 giorni senza che gli vengano applicati carichi,
- $\phi(t,t_0)$ è il coefficiente adimensionale dovuto alla viscosità.

Pertanto, la deformazione totale del campione posto a carico costante viene definita come [78] [79] [80]:

$$\varepsilon_{c\sigma}(t,t_0) = \sigma_c(t_0) * \left[\frac{1}{E_c(t_0)} + \frac{\phi(t,t_0)}{E_{ci}}\right] = \sigma_c(t_0) * J(t,t_0) \quad (10)$$

Dove la funzione $J(t,t_0)$ rappresenta la viscosità e i termini in parentesi hanno dimensione [$F^{-1}*L^2$]. Quindi la funzione della viscosità può essere vista come la deformazione che la struttura subisce perché caricata al tempo t_0 con una tensione unitaria.

Quindi, qualsiasi sia la storia di carico della struttura, è possibile individuare la tensione totale utilizzando il principio di sovrapposizione degli effetti da cui si ricava la funzione:

$$\varepsilon_c(t) = \varepsilon_{cn}(t) + \int_0^t J(t,\tau)\frac{\partial\sigma_c(\tau)}{\partial\tau}\partial\tau \quad (11)$$

Dove $\varepsilon_{cn}(t)$ è la deformazione indotta da ritiro o deformazione termica, e i termini dentro l'integrale rappresentano lo stato di variazione tensionale nel tempo generico t.

Si può assumere che se t_0 è il tempo quando il campione è caricato e qualora non sussistano delle deformazioni iniziali indotte:

$$\tau = t_0 \quad quindi \quad \sigma(\tau) = \sigma(t_0) \quad e \quad \varepsilon_{cn}(t_0) = 0$$

La deformazione totale è:

$$\varepsilon_c(t, t_0) = \sigma_c(t_0) * J(t, t_0) + \int_{t_0}^{t} J(t, \tau) \frac{\partial \sigma_c(\tau)}{\partial \tau} \partial\tau + \varepsilon_{cn}(t) \quad (12)$$

dove:

- $\sigma_c(t_0) * J(t, t_0)$ è la deformazione viscosa dovuta al primo carico,
- $\int_{t_0}^{t} J(t, \tau) \frac{\partial \sigma_c(\tau)}{\partial \tau} \partial\tau$ è il contributo dovuto alla variazione del carico nel tempo,
- $\varepsilon_{cn}(t)$ è la deformazione provocata da contributi che non sono elastici o viscosi, come la temperatura e il ritiro.

Qualora la variazione dello stato tensionale non avvenga in maniera continua ma tramite intervalli discreti, l'integrale può essere sostituito dalla sommatoria:

$$\varepsilon_c(t, t_0) = \sigma_c(t_0) * J(t, t_0) + \sum_{i=1}^{n} J(t, t_i) \Delta\sigma(t_i) + \varepsilon_{cn}(t) \quad (13)$$

Dove I è il generico indice in riferimento al numero e quindi all'istante in cui avviene la variazione di carico.

3.3.7 Funzione di rilassamento

Se si ipotizza invece una situazione duale rispetto ai casi visti sopra, ossia nel qual caso sii vogliano calcolare le tensioni a causa di deformazioni indotte o comunque presenti su una struttura, si ottiene la legge del rilassamento, la cui funzione è:

$$\sigma_c(t) = \int_{0}^{t} R(t, \tau) \frac{\partial(\varepsilon_c(\tau) - \varepsilon_{cn}(\tau))}{\partial \tau} \partial\tau \quad (14)$$

Dove $R(t,\tau)$ è la funzione di rilassamento, che ha la dimensione di una tensione ([F*L^{-2}]) e quindi rappresenta come varia la tensione a causa di una deformazione unitaria indotta al tempo t.

Come svolto nel paragrafo precedente, se si può assumere che:

$$\tau = t_0 \qquad\qquad \varepsilon_c(\tau) - \varepsilon_{cn}(\tau) = \varepsilon_c(t_0) - \varepsilon_{cn}(t_0)$$

È possibile scrivere l'integrale nella forma:

$$\sigma_c(t,t_0) = R(t,t_0)[\varepsilon_c(t_0) - \varepsilon_{cn}(t_0)] + \int_{t_0}^{t} R(t,\tau)\frac{\partial(\varepsilon_c(\tau) - \varepsilon_{cn}(\tau))}{\partial\tau}\partial$$

(15)

Tutti i differenti casi di conoscenza delle funzioni di viscosità e di rilassamento si sono riassunti nella Tabella 5.

Tabella 5 : problemi e risoluzione delle funzioni di rilassamento e viscosità

	Relaxation function R(t,τ)	Creep function J(t,τ)
History of appointed tension	$\varepsilon_c(t) =$? Integral equation of Volterra	$\varepsilon_c(t) = (19)$ Integration
History of appointed deformation	$\sigma_c(t) = (22)$ Integral equation of Volterra	$\sigma_c(t) =$? Integral equation of Volterra

In tal modo si ha la possibilità di descrivere gli stessi effetti dovuti alla viscosità in due formulazioni differenti, una riferita allo stato tensionale e l'altra allo stato deformativo. Se si vuole conoscere la correlazione che intercorre tra di oro, si può considerare il semplice esempio descritto sotto:

$$\begin{cases} t < t_0 \rightarrow \varepsilon_c(t) - \varepsilon_{cn}(t) = 0 \\ t \geq t_0 \rightarrow \varepsilon_c(t) - \varepsilon_{cn}(t) = 1 \end{cases}$$

Se in questa condizione si effettua la sostituzione della funzione (9) e (12), si ha

$$1 = J(t,t_0)E_c(t_0) + \int_{t_0}^{t} J(t,\tau)\frac{\partial R(\tau,t_0)}{\partial\tau}\partial\tau \qquad (16)$$

Nella funzione (16); sono presenti sia la funzione di viscosità, sia quella di rilassamento da cui è possibile ricavare la loro correlazione.

Questa funzione è fondamentale, perché da un punto di vista sperimentale è facile ricavare la funzione della viscosità misurando la deformazione del calcestruzzo sotto carico, mentre sperimentalmente risulta molto complesso e con maggiori margini di errore la misurazione dello stato tensionale di un campione di calcestruzzo posto sotto deformazioni imposte. Quindi questa relazione risulta di pregevole interesse accademico e pratico.

Inoltre in questo modo, è possibile ottenere la funzione di viscosità e di rilassamento da un unico test. Questa analisi è stata ricavata da Bazant sia per stati tensionali di compressione che di trazione [78] [79], che da Branson [84], Carreira e Chu [85] e Østergaard [86]. Ciononostante, alcuni moderni esperimenti hanno mostrato che la viscosità provocata da stati di trazione provochi delle deformazioni maggiori rispetto allo stato compressivo, e questo si può ascrivere alla eterogeneità del materiale, che viene amplificata sotto tensioni di trazione.

3.3.8 Il modello reologico del calcestruzzo fresco

Come puntualizzato numerose volte all'interno della tesi, la struttura del cemento fresco è estremamente eterogenea, in quanto è composta da particelle solide che di muovono all'interno del mezzo deformabile che è il fluido composto dalla pasta di cemento.

Tale composto, allo stesso momento può avere un comportamento come se fosse solido, plastico o fluido a seconda del tipo di deformazione che avrà sotto le forze applicate, e quindi il tipo di deformazione può essere elastica, plastica o di scorrimento.

Affinché il composto abbia un comportamento solido, dovrà accadere che il composto abbia una consistente quantità di materiale lapideo (quindi con elevate resistenza e solido) e che le sollecitazioni a cui è sottoposto siano basse, in maniera tale da non superare il limite di scorrimento. Questa è la condizione a cui si devono trovare i calcestruzzi estrusi.

Quando invece le tensioni sono superiori al limite di scorrimento e la matrice solida resta comunque confinata, la parte fluida del composto non risulta confinata e quindi può scorrere, risultando così avere un comportamento plastico.

Il comportamento reologico del calcestruzzo, è condizionato anche dalle forze interne presenti all'interno del composto, che sono principalmente di quattro tipologie: meccaniche, capillari, di flocculazione e non colloidali.

Le *forze meccaniche* interessano solo l'aggregato con dimensioni superiori a 1 mm, sono elementi neutri per cui non prendono parte alle forze di attrazione e repulsione ma svolgono invece un ruolo importante nelle forze di attrito.

Le *forze capillari* invece riguardano particelle con diametro equivalente inferiore, compreso tra 0,1 – 1 mm e permettono negli impasti con u basso rapporto a/c e dove è presente insufflazione di aria, una maggiore coesione dell'impasto. Queste forze di coesione sono dovuti alla presenza di menischi a causa della tensione superficiale dell'acqua e della sua adesione alla superficie dei granuli.

Le *forze di flocculazione* riguardano invece elementi con dimensioni ancora minori e comprese tra 0,1 mm e 0,2 μ che corrispondono alle dimensioni delle particelle di cemento. Tali forze sono collega alle forze elettrostatiche generate nelle particelle durante la macinazione dei granuli, e le particelle con segno uguale tenderanno ad allontanarsi tra di loro mentre le particele con segno opposto si avvicineranno formando un ammasso di pasta cementizia (flocculo) di dimensione variabile in base alla quantità di acqua e dei punti di contatto per unità di volume dell'impasto, che quindi caratterizza la distanza caratteristica tra le particelle.

Le *forze colloidali* riguardano le particelle più piccole presenti nell'impasto e comprese tra 10^{-2} – 10^{-6} mm e sono quelle più diffuse, visto che circa la metà delle particelle di cemento e i suoi prodotti di idratazione hanno questo range dimensionale. Qualora l'impasto goda di una quantità di acqua sufficiente ad impedire la flocculazione di tali particelle, queste hanno tra di loro un importante effetto repulsivo.

La forza di tipo colloidale si genera quando una particella solida incontra una soluzione ionica, poiché la particella attira dal liquido ioni di segno opposto generando

uno strato ionico stabile, seguito poi da uno strato ionico più diffuso e mobile. Questi strati sono caratterizzati da strati con un diverso e decrescente potenziale elettrico con l'allontanarsi dalla superficie di contatto della molecola solida con la soluzione ionica. La presenza di questi doppi strati, uno rigido più interno legato stabilmente alla particella solida e una più diffuso e mobile esterno alla superficie solida, costituiscono il *doppio strato elettrico*, che è importante per spiegare l'azione di tali particelle durante il loro moto all'interno dell'impasto. Infatti, il movimento della particella provoca uno scorrimento dello strato diffuso rigido interno e quello più labile esterno, generando una differenza di potenziale elettrico detto Z che provoca delle forze repulsive tanto maggiori quanto più piccolo è il diametro delle particelle che si contrastano. Le forze repulsive generate sono rilevanti all'interno dell'impasto, tanto da poter essere superiori talvolta alle forze di flocculazione e gravitazionali.

Queste quattro forze che agiscono sull'impasto o loro combinazioni hanno degli effetti macroscopici molto evidenti e influiscono in maniera consistente sul comportamento reologico e sui parametri che lo governano Tali effetti sono la coesione, la frizione e la viscosità, che se assumono dei valori considerevolmente alti comportano una bassa mobilità degli impasti.

La *coesione* è definita come la sollecitazione a taglio che si deve applicare, in assenza di forze di compressione, per deformare un corpo. È data dalla combinazione di forze capillari e di flocculazione in quanto sono le uniche che generano un effetto attrattivo tra le particelle, e sarà tanto maggiore quanto più piccolo è la dimensione delle particelle; ed avrà un valore massimo per un rapporto a/c specifico dell'impasto in quanto il quantitativo di acqua determina la distanza tra le particelle.

Nella Figura 46 si evidenzia il comportamento delle forze di coesione in funzione del quantitativo di acqua e cemento. Si può verificare che fino a quello che è definito livello di saturazione L_s, la corrispondenza tra forza di coesione e rapporto a/c è di tipo direttamente proporzionale, perché all'aumentare dell'acqua di impasto aumenta il numero dei menischi tra i granuli. Tuttavia superato il limite di saturazione, la dimensione dei menischi ed il loro raggio di curvatura si incrementa eccessivamente e comporta la loro scomparsa, con il conseguenziale annullamento delle forze capillari e quindi le forze coesive diminuiscono rapidamente fino

all'annullamento. Anche le forze dovute alla flocculazione diminuiscono perché l'avere a disposizione una "elevata" quantità di acqua comporta una maggiore segregazione delle particelle, avvantaggiata dal fatto che essendoci maggiore parte fluida e distanziamento tra le particelle, diminuiscano le forze di attrito intergranulari.

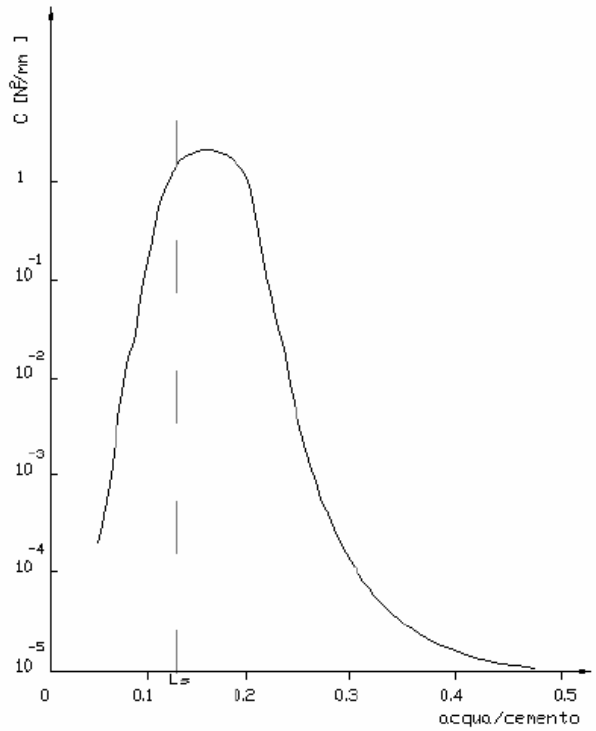


Figura 46: funzione della coesione al variare del rapporto acqua/cemento e determinazione del limite di saturazione L_s [76]

La *frizione* è definita come la forza di taglio necessaria per far muovere il materiale lungo un piano di scorrimento. È funzione delle forze di attrito intergranulari e dipende quindi dal materiale solido presente nel composto. Infatti l'angolo di scorrimento del materiale φ determina il coefficiente di attrito statico η tramite la relazione:

$$\eta = tan(\varphi) \tag{17}$$

La determinazione della tensione, a differenza delle forze di coesione, è funzione anche della tensione dovuta a forze di compressione tramite la equazione:

$$\tau_f = \sigma \; tg(\varphi) \tag{18}$$

All’aumentare del rapporto a/c, aumenta la distanza intergranulare e quindi anche la possibilità che le parti solide si scontrino tra di loro, e pertanto la forza di frizione diminuirà.

La *viscosità* invece è stata ben definita nei paragrafi precedenti e può esser vista come l’attrito interno allo scorrimento della miscela. Come già descritto, può essere determinata con prove sperimentali in quanto non segue la legge di Newton perché è una sospensione molto concentrata. La viscosità, per il calcestruzzo varia tra 5-800 Pa·s e un intervallo tanto ampio dipende dai numerosi fattori visti in precedenza [73].

I tre valori di coesione, frizione e viscosità risultano determinanti per poter valutare in maniera adeguata il modello matematico della reologia del calcestruzzo fresco. Di fatti per la valutazione del modello matematico, sarebbero necessarie almeno quattro valori, quali il limite di scorrimento, il tipo e l’entità di ciclo di isteresi, la viscosità plastica. Queste informazioni sono difficili da reperire in via preliminare anche perché l’impasto fresco ha una complessità notevole, dovuta a degli intervalli granulometrici sulla dimensione dei granuli molto ampi, e quindi anche la conseguente forza di frizione risulta avere dei valori consistenti da computare insieme alle forze di coesione e flocculazione. Avendo i tre parametri di coesione, frizione statica e viscosità plastica si può determinare l’equazione che descrive il comportamento del calcestruzzo, adottando il modello di Bingham che meglio approssima il comportamento del calcestruzzo:

$$\tau = \tau_0 + \mu_{pl} \cdot \dot{\gamma} \qquad (19)$$

Dove

$$\tau_0 = C + \tau_f \qquad (20)$$

e

$$\tau_f = \sigma \cdot tg\varphi \qquad (21)$$

Da cui si ha:

$$\tau = C + \sigma \cdot tg\varphi + \mu_{pl} \cdot \dot{\gamma} \qquad (22)$$

Dove:

- τ = sforzo di taglio (shear stress);
- C = coesione;
- σ = tensione normale;
- tg φ = coefficiente di frizione statico del calcestruzzo;
- μ_{pl} = viscosità plastica del calcestruzzo;
- $\dot{\gamma}$ = gradiente della velocità di taglio (shear rate);
- τ_0 = limite di scorriment0 (yield point);
- τ_f = sforzo di frizione.

Una simile funzione è in analogia di altri ricerche come quella di Tattersall [73], il cui comportamento reologico è stato espresso con la funzione:

$$T = g + hN \tag{23}$$

Dove:

- T = tensione di scorrimento misurata come la potenza assorbita da un mescolatore;
- N = velocità di rotazione;
- g = valore proporzionale al limite di scorrimento;
- h = valore proporzionale alla viscosità plastica.

3.3.9 Estrusibilità

Il calcestruzzo estruso deve possedere delle proprietà reologiche ben distinte da quelle del classico calcestruzzo gettato in opera, proprio in merito alla diversità di esecuzione dei lavori e della necessità di poter “estrudere” il calcestruzzo al fine di poter mantenere la forma. Ma altri parametri sono importanti da valutare, quali la pompabilità del calcestruzzo, il tempo e velocità di stampa che giocano un ruolo fondamentale sia per il calcestruzzo fresco che indurito.

La prima conseguenza fondamentale è che lo “slump” sia minimo, ma questo comporta anche una attenzione particolare alla scelta della granulometria e proprietà degli aggregati. Un’altra importante considerazione è che il calcestruzzo fresco è

un materiale con caratteristiche tixotropiche, ossia la viscosità diminuisce quando una forza di taglio viene applicata e aumenta gradualmente quando il taglio viene rimosso [87] [88] [89], che influisce considerevolmente la forza da applicare alla pompa per estrudere il materiale e quindi anche l'economia del sistema e le dimensioni della stampante 3D.

Per ogni materiale pompabile, la conoscenza degli aspetti reologici aiuta ad ottenere prodotti di buona qualità e l'ottimizzazione dei processi di pompaggio per esempio, nei calcestruzzi e nelle malte la facilità e il grado di dispersione delle particelle di cemento nell'impasto modifica in maniera sostanziale le caratteristiche fisico-meccaniche del prodotto finito, cosi come la presenza di fibre nell'impasto.

Dei test specifici per scrutinare l'effetto della reologia del calcestruzzo estruso sono stati svolti da Suvash et al. [62], che per la determinazione delle tensioni di taglio e viscosità nel calcestruzzo fresco hanno utilizzato viscomat, secondo la metodologia già applicata da Flatt et al. [90], che hanno calibrato i coefficienti ottenuti da viscomat per la determinazione della viscosità plastica e tensioni di taglio. Suvash et al. [62] hanno realizzato tre malte diverse per la determinazione dei risultati, la cui composizione è sintetizzata nella seguente Tabella 6 - Tabella di composizione calcestruzzo estruso di Suvash et al. [62] per la determinazione della viscosità:

Tabella 6 - Tabella di composizione calcestruzzo estruso di Suvash et al. [62] per la determinazione della viscosità

Mix	Materials compositions (kg/m^3)
Mix 1	Slag: 39, fly ash: 645, silica fume: 78, sand: 1168, actigel: 8, bentonite: 8, water: 47, K_2SiO_3: 250, KOH: 23
Mix 2	Cement: 290, fly-ash: 278, silica fume: 145, sand: 1211, water: 285, sodium lignosulfonate: 7
Mix 3	Cement: 289, fly-ash: 277, silica fume: 145, sand: 1209, water: 284, sodium lignosulfonate: 9, glass fiber: 13.5 (density: 2.7, tensile strength: 1.5 N/m^2, young's modulus: 74 GN/m^2, failure strain: 2%)

4 Studio ed analisi di nuove miscele

Nei paragrafi precedenti si è illustrato come la stampa 3D stia rivoluzionando il settore delle costruzioni, e come siano già presenti sul mercato tecnologie, macchinari, strumentazioni e imprese che abbiano fatto di questa innovazione un esempio concreto di attività di tipo industriale.

Al fine di poter operare, sono stati svolti numerosi studi sulle caratteristiche che i calcestruzzi debbano soddisfare, con una attenzione particolare alle prestazioni reologiche delle malte per poter operare pienamente attraverso la tecnica della *Additive Manufactoring*.

In questo capitolo si illustrerà come sia possibile progettare delle miscele adeguate alla stampa 3D partendo da miscele cementizie tradizionali ed apportando opportune modifiche e considerazioni.

Dopo una introduzione sulla caratteristica e problematica che maggiormente affligge la produzione e lo sviluppo di malte adeguate per la stampa 3D, dovuto alla stagionatura e rischio di essiccamento della pasta cementizia e della parziale o errata idratazione della stessa, si procederà alla descrizione delle miscele che sono state confezionate, utilizzando anche materiali innovativi quali il biochar.

Da un punto di vista procedurale della campagna di prove e test inerenti la parte sperimentale della ricerca, si è optato di procedere tramite tre fasi ben definite. In una prima fase preliminare, al fine di provare la lavorabilità e la prevedibilità dei risultati stimati in fase di progettazione delle malte, si sono effettuati dei mix design modificando una miscela che ha presentato dei buoni risultati già ottenuto dal Collepardi [91] con materiali “tradizionali” quali cemento, acqua, sabbia e super-fluidificante; ma introducendo quattro tipologie diverse di aggregato e percentuali differenti di rapporto acqua su cemento e super-fluidificante su cemento.

In un secondo momento, sfruttando i risultati e le conoscenze ottenute durante la prima fase sperimentale, si è provveduto alla redazione di una seconda campagna

di prove che invece sfruttasse altri tipi di materiali più innovativi ed ecologici, quali il fumo di silice e il biochar, studiati sia applicati alle malte singolarmente che in unione tra di loro in diverse percentuali.

L'introduzione dell'applicazione di materiali innovativi quali il biochar che è un sottoprodotto industriale ottenuto da processi di pirolisi e gassificazione, è stata partorita al fine di migliorare le prestazioni della malta e ridurre l'impatto ambientale per la produzione di calcestruzzi. Il biochar ha infatti una microporosità interna che si può ritenere adeguata per essere utilizzata come particella fine per avere un serbatoio d'acqua aggiuntivo che favorisca l'internal curing in maniera similare ai polimeri super-assorbenti. Inoltre il biochar è un ottimo modificatore di reologia ed avendo una dimensione della particella ridotta, può essere utilizzato nei calcestruzzi quale sostituto del fumo di silice o delle altre particelle pozzolaniche. Lo studio che si è intrapreso ha avuto come obiettivo anche quello di studiare l'effetto dell'aggiunta del biochar nella malta e valutare quindi la miscela ottimale per esaltare le caratteristiche di tale sottoprodotto industriale.

Inoltre, al fine di abbracciare lo studio dell'applicabilità di tali malte a fini industriali, si è proceduto alla terza fase operativa di ricerca volta alla verifica delle condizioni di stampabilità delle malte, valutando la variazione della resistenza delle malte in base al tipo di stagionatura a cui è sottoposta, se in aria quindi senza l'applicazione di casseri, o se in umido. La casseratura infatti ha un effetto molto importante sia per lo sviluppo delle prestazioni meccaniche che per la durabilità dei manufatti, come verrà descritto più approfonditamente nel prossimo capitolo.

4.1 Introduzione ed effetto della casseratura

Fin dalla sua origine, gli elementi portanti di tipo strutturale in calcestruzzo e calcestruzzo armato (quindi che non avessero scopi artistici o decorativi) hanno da sempre necessitato di casseforme atte a mantenere la forma e fornire un valido supporto affinché il calcestruzzo avesse il tempo e le condizioni per poter idratare e maturare adeguatamente. L'effetto della presenza delle casseforme sul risultato finale del calcestruzzo ha assunto nel tempo una caratteristica rilevante, tanto da sviluppare diverse tecnologie sia in cantiere che in fabbrica per la creazione di elementi

prefabbricati, quali casseforme flessibili, a controllo di permeabilità e pneumatiche, comportando numerosi aspetti innovativi e degli effetti sulla pasta di calcestruzzo [92].

Utilizzo di casseforme permeabili è stato oggetto di numerosi studi [93], in quanto l'adozione di casseri permeabili facilita una maturazione ottimale, che permette una corretta idratazione e stagionatura del calcestruzzo con una conseguente riduzione della porosità del conglomerato.

È stato infatti verificato che l'utilizzo delle casseforme produce uno spostamento delle particelle di acqua dal calcestruzzo verso la faccia esterna a causa di forze di adesione, mentre non interviene in tale processo altri tipi di sollecitazione, quali la vibrazione o le forze idrostatiche [94]. L'adozione di casseforme permeabili permette alle particelle di acqua che sono spostate verso l'esterno, di evaporare e il vuoto dovuto al volume mancante viene riempito dai prodotti di idratazione del cemento.

Tale fattore risulta estremamente importante per la valutazione della durabilità del conglomerato e alla resistenza dello stesso ai fattori ambientali esterni, tra i quali il più comune è la carbonatazione dovuta alla presenza anidrite carbonica e acqua. La stagionatura umida permette una maggiore compattezza del conglomerato, e quindi una maggiore durabilità della struttura nonché una ridotta velocità di penetrazione della CO_2. Si ricorda che la carbonatazione del conglomerato cementizio è un processo chimico che mina le resistenze meccaniche dell'acciaio più che del conglomerato cementizio, in quanto riduce la basicità del conglomerato cementizio che rappresenta la protezione naturale delle barre di acciaio nei confronti della corrosione. La corrosione delle barre di acciaio, comporta una riduzione della sezione utile di acciaio sia a taglio che a flessione, e quindi una notevole riduzione delle prestazioni meccaniche globali della struttura, nonché di quelle locali e quindi una minore sicurezza nei confronti delle azioni.

Per preservare quindi la struttura dai fenomeni di aggressione ambientale, è necessaria una prolungata stagionatura in ambiente favorevole allo sviluppo completo dei processi di idratazione, e pertanto la struttura dovrebbe essere mantenuta in ambiente umido non meno di 7 giorni dal getto, ma che per essere in condizioni ottimali deve permanere per 28 giorni dal getto.

Particolarmente esposte ai fenomeni di carbonatazione sono le strutture ad alte resistenza meccanica (HPM) poiché la precoce evaporazione delle particelle di acqua rappresenta la via privilegiata dall'anidrite carbonica per potersi infiltrare nel conglomerato, e quindi una corretta stagionatura umida rappresenterebbe una prescrizione imprescindibile per queste strutture per almeno 28 giorni, benché è risaputo che nelle strutture reali questo difficilmente riesce a verificarsi.

I calcestruzzi di tipo Portland, pozzolanici e d'altoforno hanno una maggiore predisposizione ad essere aggrediti dalla carbonatazione, a parità di rapporto a/c e maturazione umida, perché producono durante l'idratazione una minore quantità di idrossido di calcio.

Tali effetti spiegano l'importanza sia della corretta scelta e posa in opera dei casseri, ma anche dell'effetto rilevante che la stagionatura ha sulla durabilità delle strutture.

Ciononostante, la stampa 3D dei calcestruzzi estrusi di tipo avanzato, non ammette l'adozione di casseri, sia per motivi di abbattimento dei costi, nonché di organizzazione delle squadre di lavoro e utilizzo di manodopera, in quanto uno dei vantaggi dell'adozione della stampa 3D è proprio quello di diminuire il numero di professionalità in cantiere e riuscire ad eliminare delle fasi operative prima necessarie, riducendo costi e tempo; ma anche pratico, perché la presenza del cassero impedirebbe alla stampante 3D di potersi muovere agevolmente senza toccare il cassero, creando rotture o danni alla macchina stessa.

In tal caso quindi, non vi è la presenza del cassero ed è facile aspettarsi che il conglomerato cementizio esposto direttamente all'aria (ed in un cantiere reale, non simulato in laboratorio, anche al vento che aumenta notevolmente l'evaporazione) non essendo adeguatamente protetto dall'evaporazione dell'acqua, presenti una elevata porosità e quindi scarsa durabilità.

I ricercatori hanno pertanto vagliato differenti soluzioni per limitare i danni dovuti alla cattiva stagionatura del calcestruzzo o per limitarne gli effetti, e quelli più comunemente utilizzati sono:

- Bagnare ripetutamente i getti di calcestruzzo, operazione che può essere effettuata manualmente (anche se estremamente sconsigliata perché il calcestruzzo dovrebbe essere costantemente umido) o in maniera automatizzata con l'utilizzo di irrigatori. Il sistema per quanto molto semplice risulta efficace;
- Impermeabilizzare al vapore il calcestruzzo applicando un additivo filmogeno (*curing compound*) al fine di evitare l'evaporazione dell'acqua di impasto troppo rapidamente (*external curing*);
- Aggiungere all'interno dell'impasto un additivo super-assorbente che rilasci in maniera graduale nel tempo l'acqua dell'impasto dall'interno del conglomerato stesso, così da ottimizzare il processo di stagionatura (*internal curing*).

L'utilizzo dei polimeri super-assorbenti negli ultimi anni, sono oggetto di numerosi studi anche grazie alla loro sempre più frequente applicazione con i conglomerati ad alte prestazioni meccaniche (HPM) perché, oltre a una migliore maturazione, si verifica una riduzione del ritiro autogeno con un duplice beneficio. Numerose ricerche hanno verificato che l'efficacia dell'utilizzo dei polimeri super-assorbenti aumenti con la riduzione delle particelle del polimero. Il motivo per cui tali polimeri sono spesso utilizzati nei HPC, è che tali miscele che presentano un basso rapporto a/c sono molto suscettibili all'auto-essiccazione, ossia a esaurire l'acqua della miscela in maniera prematura e prima che si concludano tutte le fasi di idratazione del conglomerato, che comporta una diminuzione dei prodotti di cemento idratato, i quali sono responsabili della formazione di pori capillari che producono un maggior ritiro autogeno e minori prestazioni meccaniche. Gli additivi super-assorbenti invece, creano delle sacche di acqua all'interno della pasta capaci di garantire l'acqua richiesta, permettendo una idratazione omogenea e ottimale dell'intero impasto, riducendo il ritiro plastico e mantenendo l'adeguata lavorabilità fino a quando l'acqua trattenuta dall'additivo è in equilibrio con la pasta di cemento circostante. La dimensione dei singoli pori sono più voluminosi dei prodotti dell'idratazione, e pertanto quando si svuotano di acqua provocano delle sollecitazioni interne di auto-essiccazione inferiori rispetto a quelle dei calcestruzzi tradizionali [95].

Il ritiro autogeno, come già discusso, è una variazione di volume del conglomerato che aumenta al diminuire del rapporto a/c. Sussistono delle relazioni che permetto-

no di dosare il quantitativo di polimeri super-assorbenti per unità di volume di calcestruzzo su un calcestruzzo che adotti il cemento Portland:

$$M_{WLA} = \frac{C_f \cdot C_s \cdot \alpha_{max}}{S \cdot \Phi_{LWA}} \quad (24)$$

Dove:

- M_{WLA} corrisponde alla massa di polimero super-assorbente da somministrare per unità di volume di calcestruzzo;
- C_f è il fattore di cemento per miscela di calcestruzzo;
- CS corrisponde al ritiro del cemento;
- α_{max} è il grado massimo di idratazione del cemento;
- S corrisponde al grado di saturazione;
- Φ_{LWA} rappresenta la capacità di assorbimento dei polimeri super-assorbenti.

Il polimero super-assorbente riempito di acqua aggiunto nell'aggregato del calcestruzzo, durante le prime fasi della stagionatura comporta un aumento volumetrico che risulta utile per contrastare il ritiro che si manifesta nelle prime fasi di maturazione.

Qualora si somministri all'impasto un quantitativo di additivo super-assorbente inferiore rispetto al quantitativo calcolato con l'equazione 24, vi è la possibilità di ridurre o eliminare del tutto il ritiro autogeno solo della prima fase di vita del conglomerato. Qualora l'aggiunta dell'additivo sia superiore a quella prescritta, vi è allora la possibilità di ridurre ed eliminare il ritiro anche a lungo termine, in quanto l'impasto viene rifornito dell'acqua necessaria per avere una idratazione ottimale anche nel lungo termine.

Alcuni studi effettuati su campioni di calcestruzzo esposti per 24 ore in essiccazione, hanno mostrato come il processo di essiccazione abbia richiesto un elevato consumo di acqua dovuto ai processi di idratazione che hanno portato all'autoessiccazione del campione, nonché una diminuzione di acqua nell'ambiente circostante che è stata assorbita dal campione. Tale processo può essere contrastato dall'aggiunta di additivo super-assorbente, come evidenziato nella Figura 47 così come la diminuzione degli effetti dovuti al ritiro.

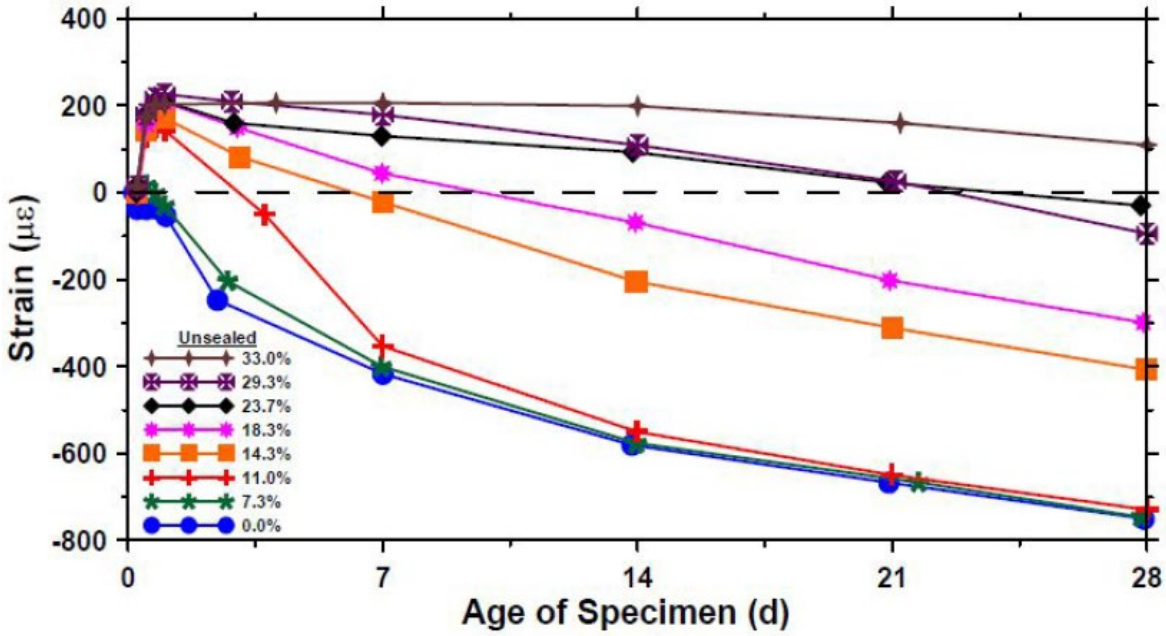


Figura 47: test della valutazione del ritiro a breve termine su diversi campioni additivati con diversa quantità di polimeri super-assorbenti

Dall'analisi dei risultati specifici di questa campagna di prove, si evidenzia come l'aggiunta di importanti quantitativi di additivo e nello specifico compresi tra il 23.7% e il 29.3% comporti il sostanziale annullamento delle deformazioni dovute al ritiro, mentre dosaggi superiori provochino invece addirittura la dilatazione del conglomerato. Questo comporta anche la riduzione o la scomparsa delle fessure dovute al ritiro, che benché non siano esteticamente gradevoli alla vista, non evidenziano preoccupazione sulla possibilità di applicare i carichi. Tuttavia tali fessure possono essere il veicolo principale per l'ingresso di agenti inquinanti o aggressivi all'interno del conglomerato, con una possibile riduzione della vita utile della struttura.

Qualora all'impasto venga aggiunto dei polimeri super-assorbenti, la fessurazione non avviene per via del rilascio progressivo dell'acqua, come dimostrato nella seguente figura esplicativa:

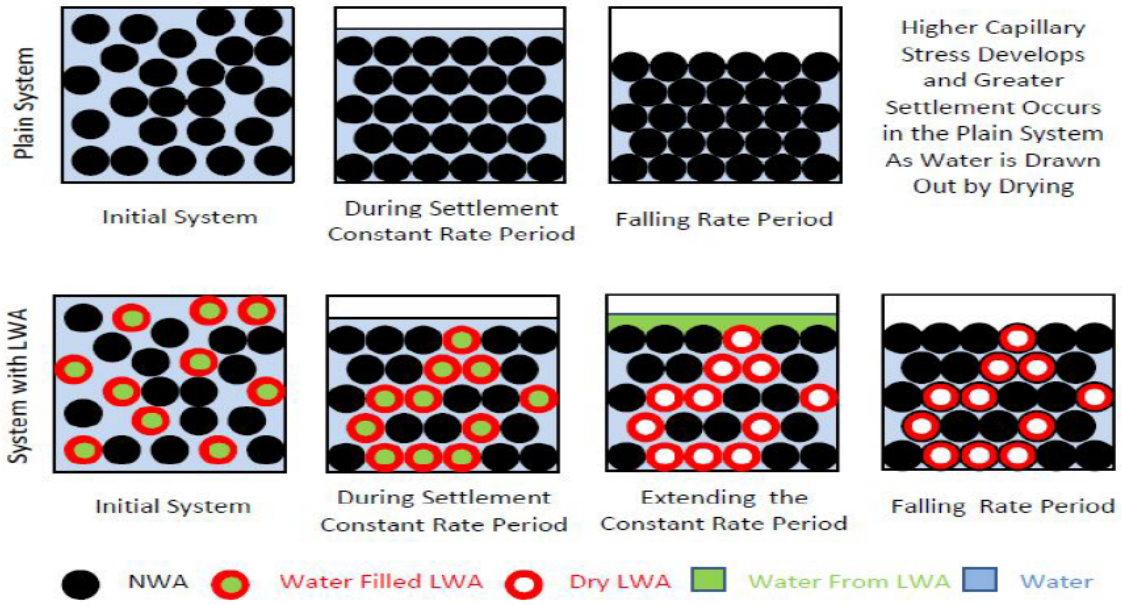


Figura 48: illustrazione concettuale dell'effetto dell'aggiunta di additivo super-assorbente ad un calcestruzzo soggetto ad auto-essiccamento

L'acqua aggiuntiva fornita dall'additivo, oltre che a permettere una idratazione completa e il pieno sviluppo delle reazioni pozzolaniche ed idrauliche di materiali cementizi supplementari quali il fumo di silice, ceneri e scorie; permettere in generale di generare una microstruttura più densa rispetto a un conglomerato cementizio normale grazie al riempimento e idratazione dei pori capillari. Questo miglior impacchettamento della microstruttura consente anche l'annullamento, parziale o totale, del cosiddetto "effetto muro", dovuto alla transizione interfacciale tra aggregato, acqua e pasta di cemento, perché permette un addensamento delle particelle interne impacchettando una microstruttura più uniforme e continua.

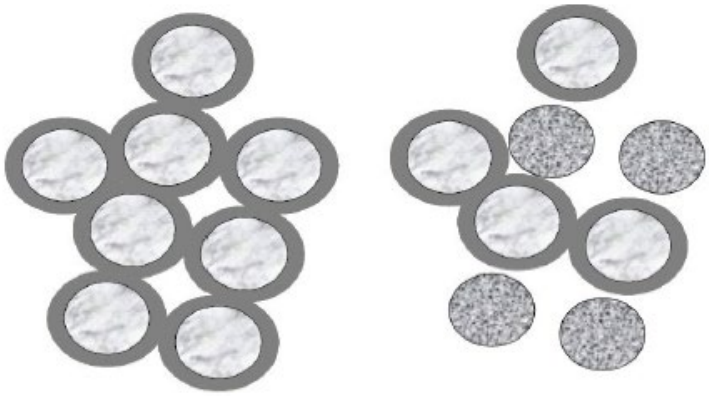


Figura 49: confronto tra malte composte esclusivamente da particelle di sabbia di peso normale (a sinistra), con quelle composte da una quantità 1:1 di sabbia-aggregato fine (a destra), con notevole riduzione di volume della pasta di cemento e percolazione

Un aspetto ancora non trattato pienamente ma che verrà sviluppato più ampliamente nei paragrafi successivi è l'aspetto della eco-sostenibilità. Infatti l'utilizzo di particelle fini permette, come ripetuto numerose volte, una idratazione completa della struttura, ed eliminando anche il ritiro autogeno, è possibile ridurre o far scomparire le fessure che classicamente sono presenti nel conglomerato, ottenendo delle strutture più durature nel tempo. L'ottenimento di condizioni ideali di stagionatura pertanto, è favorita dall'uso di cementi innovativi e più ecologicamente sostenibili, quali le ceneri volanti e le scorie. Inoltre l'eliminazione delle fessure comporta una maggiore durevolezza del conglomerato, ritardando il momento in cui si dovrà eseguire la manutenzione del calcestruzzo con una riduzione dei costi economici e dell'impatto ambientale delle lavorazioni, riducendo quindi il "carbon footprint" del settore delle costruzioni civili.

Nel prossimo capitolo si esporrà la sperimentazione che è stata svolta presso l'Università di Messina e in collaborazione con il Politecnico di Torino, riguardante la caratterizzazione di malte ad alte prestazioni, stampabili mediante stampa 3D, e delle quali si evidenzierà anche l'impatto ecologico confrontandole con malte o conglomerati standard.

Di tali malte, è stato eseguito un confronto delle prestazioni meccaniche sottoposte a diverse condizioni di maturazione, in particolare si è studiato la riduzione delle prestazioni meccaniche qualora le malte fossero stagionate in cassero per 48 ore e

poi a contatto diretto con l'aria oppure direttamente in aria, e confrontati con dei campioni standard stagionati in cassero.

La composizione delle miscele è stata studiata approfonditamente al fine di conseguire importanti obiettivi: ottenere alte prestazioni meccaniche, essere stampabili e quindi mantenere la propria forma allo stato fresco ed avere un basso impatto ambientale. Per tale motivo in alcune miscele è stato aggiunto il "biochar", un sottoprodotto industriale ottenuto da processi di pirolisi e gassificazione. Il biochar ha una microporosità interna che si può ritenere adeguata per essere utilizzata come particella fine per permettere di avere un serbatoio d'acqua aggiuntivo che favorisca l'internal curing in maniera similare ai polimeri super-assorbenti. Inoltre il biochar è un ottimo modificatore di reologia. Lo studio che si è intrapreso ha avuto come obiettivo anche quello di studiare l'effetto dell'aggiunta del biochar nella malta e valutare quindi la miscela ottimale per esaltare le caratteristiche di tale sottoprodotto industriale.

4.2 Mix design

Lo sviluppo del conglomerato cementizio, come è stato descritto all'interno del Capitolo 2, ha avuto una evoluzione storica molto complessa, grazie al succedersi di innovazioni tecnologiche che hanno arricchito la composizione del calcestruzzo.

Infatti, oltre ai materiali base per la produzione di malte quali cemento, acqua e sabbia, si ha la possibilità di integrare numerosi additivi o materiali aggiuntivi al fine di migliorare le prestazioni meccaniche, reologiche o l'impatto ambientale per la produzione e messa in opera del materiale.

Cemento

Per le prove è stato utilizzato il cemento Portland (CEM I 52.5 R) prodotto dalla ditta ColaCem.

Le proprietà chimico-fisico sono elencate elle seguenti tabelle:

Tabella 7: scheda tecnica cemento Portland (CEM I 52,5 R) utilizzato

Caratteristiche chimiche

	valor medio	requisito EN 197-1	metodo
Perdita al fuoco	**3,2 %**	≤ 5,0 %	EN 196-2
Residuo insolubile	**0,2 %**	≤ 5,0 %	EN 196-2
Solfati (SO_3)	**3,4 %**	≤ 4,0 %	EN 196-2
Cloruri (Cl^-)	**0,02 %**	≤ 0,10 %	EN 196-2

Caratteristiche fisiche

	valor medio	requisito EN 197-1	metodo
Tempo di inizio presa	**2 ore**	≥ 45 min	EN 196-3
Espansione	**0 mm**	≤ 10 mm	EN 196-3
Peso specifico	**3,05 g/cm³**	n.a.	EN 196-6
Blaine	**4500 cm²/g**	n.a.	EN 196-6
Flow	**90 %**	n.a.	UNI 7044

Resistenze meccaniche alla compressione

	valor medio	requisito EN 197-1	metodo
Resistenza a 1 giorno	**25 MPa**	n.a.	EN 196-1
Resistenza a 2 giorni	**36 MPa**	≥ 30,0 MPa	EN 196-1
Resistenza a 7 giorni	**49 MPa**	n.a.	EN 196-1
Resistenza a 28 giorni	**58 MPa**	≥ 52,5 MPa	EN 196-1

Biochar

Il biochar, la parola è un neologismo formato dal greco *bio* (vita) e *char* (in inglese significa carbone), e pertanto la parola stessa è molto esemplificativa del materiale che rappresenta ed è stata fornita per primo dall'IBI (*Internation Biochar Initiative*), indicando un materiale che potrebbe trovare molto sviluppo in campo agricolo e nella difesa dell'ambiente [96].

Il biochar è prodotto tramite un processo di pirolisi di biomasse diverse, che produce un gas (syngas) che ha discreto potere calorifero, simile a quello del GPL, e il biochar, che è quindi il sottoprodotto. La pirolisi è un procedimento endotermico che avviene a temperature medie, solitamente comprese tra i 400-700 °C [97] e tale calore permette di rompere le molecole complesse formando dei prodotti più leggeri.

La pirolisi a seconda del tempo di trattamento dei materiali può essere classificata come:

- *Slow Pyrolysis* o carbonizzazione, la cui azione avviene in tempi prolungati e con basse temperature, intorno ai 300-500 °C, in maniera da produrre la massima quantità di parte solida,
- *Pirolisi convenzionale,* con temperature operative varie e che produce sia parte gassosa, che liquida e solida a seconda del tempo del processo,
- *Pirolisi fast o flash,* finalizzata a produrre in massima parte di composti fluidi (gassosi o liquidi o bio-olio) che possono servire all'interno dell'industria chimica.

Il procedimento più indicato per la produzione di biochar è la pirolisi lenta, tradizionalmente utilizzata per la produzione di carbone e con rese relativamente alte di biochar (circa il 35%) e catrame (circa il 25%), mentre la restante parte è composta da gas non condensabili e scarti volatili.

Un altro procedimento che dimostra di poter avere applicazione per la produzione del biochar è la torrefazione, una tecnologia che prevede un trattamento preparatorio della biomassa, che viene degradata preliminarmente in un ambiente a basso quantitativo di ossigeno e temperature di reazione più moderate rispetto alla pirolisi, di circa 200-300 °C [98]. Tale procedimento permette di rimuovere i lipidi, carboidrati e proteine contenute nella biomassa [99], migliorandone la qualità del combustibile, riducendo i costi del trasporto e stoccaggio [100], e per tale motivo sembra possa rappresentare una valida alternativa per produrre il carbone per utilizzi industriali [101].

Infine, un'ultima tecnica relativamente moderna per la produzione del biochar è la carbonizzazione idrotermale (HTC), in cui la biomassa viene trattata in acqua ad alta temperatura, dai 160 a 800 °C. Tale trattamento avviene con acqua allo stato liquido e quindi a pressioni maggiori rispetto a quella ambientale. HTC può essere raggruppato, a secondo della temperatura dell'acqua in:

- HTC ad alta temperatura, con l'acqua cha ha una temperatura compresa tra 300-800 °C;
- HTC a bassa temperatura, con l'acqua sotto i 300 °C.

Il sistema HTC a bassa temperatura ha rese pari a circa il 30-60% a seconda della materia prima [102], superiori rispetto a HTC quella ad alta temperature dove dominano i prodotti allo stato gassoso ed elevate anche rispetto alla pirolisi.

Il biochar è anche definito come “un materiale solido ottenuto dalla conversione termochimica della biomassa in un ambiente a ossigeno limitato” [103], e quindi può essere paragonato al carbone naturale ma con la differenza principale che la sua produzione può essere effettuata con scarti di tipo diverso, quali biomassa algale, fanghi di cartiera, rifiuti solidi urbani e colturali ed altro ancora [104] [105].

Figura 50: immagine del biochar

Il biochar è un materiale le cui proprietà variano a seconda delle tecnologie, materie prime e modalità di produzione [106] [107], ma è considerato quale materiale poroso, fine e leggero, la cui granulometria dipende anch’essa molto dalla materia prima adottata e tecnologia utilizzata. Avendo in generale una superficie specifica elevata, ha una elevata capacità di assorbimento dell’acqua. I composti del biochar sono chimicamente stabili nel tempo, il che fornisce una garanzia sulla possibilità di alterazione del prodotto quando è miscelato con il calcestruzzo.

Una delle caratteristiche che è maggiormente apprezzata del biochar, è che esso è un riempitivo con il quale è possibile sostituire il fumo di silice o altre aggiunte minerali di tipo pozzolanico, e che ha la funzione di ritenzione idrica. Infatti il biochar è dotato di elevata porosità che gli permette di assorbire l’acqua, con la quale tuttavia non si lega chimicamente, e quindi viene rilasciata nel tempo con la funzione simila-

re a quella dei polimeri super-assorbenti e permettendo al calcestruzzo di compiere una idratazione completa favorendo una stagionatura ottimale della malta.

Inoltre il biochar può incrementare le resistenze meccaniche e alla frattura [108] [109] [110], evitando l'uso di altre materiali che siano meno eco-sostenibili con l'ambiente.

Silice colloidale micronizzata AEROSIL 2000

Tale materiale è chimicamente composto da biossido di silicio colloidale puro (SiO_2 > 99%) e da componenti minori quali ossidi di alluminio, calcio, ferro e magnesio, nonché raramente da particelle di carbone incombusto; ed ha l'apparenza di una polvere bianca finissima, in quanto ha dimensioni comprese tra 0.2-0.3 micron, caratterizzata da una elevata superficie specifica di 200 m^2/g e un bassissimo peso specifico, pari a 50 g/lt.

Figura 51: Silice colloidale micronizzata AEROSIL 2000

La silice utilizzata per la miscelazione in conglomerati di malte o calcestruzzi, raramente viene commercializzati in polvere come quella utilizzata per le prove, mentre è più usuale che questa venga proposta come *slurry,* ossia in sospensione acquosa.

Tale silice commercialmente è anche denominata come silice pirogenica idrofila e possiede la caratteristica di assorbire e trattenere l'acqua e di comportarsi quale agente tixotropico. Questo permette di modificare la viscosità statica aumentandola, e contemporaneamente mantenere dei bassi valori di viscosità dinamica.

Un'altra proprietà che viene apprezzata e risulta utile al fine di produrre malte di elevata qualità, è la capacità di migliorare la scorrevolezza delle polveri. La silice ha quindi una azione micro-pozzolanica [111] grazie alla loro finezza che permette di riempire le cavità interstiziali e i pori capillari, nonché alla elevata attività idraulica latente che aumenta l'effetto pozzolanico del legante. È noto che il fumo di silice aumenta la richiesta di acqua dell'impasto a causa della elevata superficie specifica del materiale [112], ma tale fenomeno può essere generalmente contrastato con l'aggiunta di additivi super fluidificanti, permettendo l'adozione di rapporti a/c bassi.

Una caratteristica negativa per la stampa 3D è data dall'allungamento dei tempi di presa del calcestruzzo, che però ha il pregio di permettere una idratazione più omogenea e ridurre il fenomeno del ritiro. Calcestruzzi con elevate quantità di fumo di silice hanno la peculiarità di presentare una consistenza più "mobile" e delle caratteristiche viscose maggiori rispetto ai calcestruzzi tradizionali, e tale proprietà si evidenzia specialmente quando l'aggiunta del fumo di silice è maggiore del 10% rispetto al cemento.

Le caratteristiche tecniche della silice colloidale micronizzata sono le seguenti:

Tabella 8: caratteristiche tecniche della silice colloidale micronizzata AEROSIL 2000

Composizione	$SIO_2 > 99$ %
Aspetto	Polvere finissima bianca
Peso specifico	0,05 = 50 g/lt
Granulometria	0,2-0,3 microns
Superficie specifica	200 m^2/g

La produzione della silice avviene come sottoprodotto del processo di fusione del silicio amorfo applicato per la fusione di produzione di silicio metallico e leghe di ferro-silicio [113].

Aggregati

Gli aggregati utilizzati spaziano tra diverse tipologie di materiali naturali, quali il basalto, l'azolo, una sabbia standard e una sabbia vulcanica. Il basalto è una roccia dura di origine vulcanica, di colore nerastro o scuro, utilizzata soventemente per le pavimentazioni stradali. Il basalto ha un basso contenuto di silice (SiO_2), solitamente compreso entro il 52% in peso. Nella sperimentazione sono stati utilizzati aggregati caratterizzati da due diverse curve granulometriche:

- Un materiale passante per il vaglio da 1 mm e denominato (D1),
- Un materiale passante per il vaglio da 3 mm e denominato (D3).

Filler

Per la produzione delle malte è stato utilizzato anche un filler ottenuto dalla frantumazione della sabbia basaltica, al fine di incrementare la resistenza della miscela riempendo i pori della pasta cementizia.

Superfuidificante MasterEase 7000

Al fine di limitare l'aggiunta di acqua, ottenendo quindi un impasto meno poroso e con maggiori resistenze è stato adottato il super-fluidificante MasterEase 7000 a base di polimeri (policarbosssilati eteri) di nuova generazione, appositamente studiati per limitare la flocculazione del calcestruzzo. Il principale vantaggio, oltre ad avere dei bassi contenuti di acqua, è il mantenimento nel tempo di una buona lavorabilità e il miglioramento della reologia. Le caratteriste tecniche sono riportate nella seguente tabella:

Tabella 9: caratteristiche tecniche MasterEase 7000

Caratteristiche essenziali	Prestazione	Specifica tecnica armonizzata
Contenuto di cloruri	<= 0,1% in massa	EN 934-2: 2012
Contenuto di alcali	<= 3%	
Comportamento alla corrosione	Contiene nitrati (componenti inclusi in Appendice A.2 della EN934-1-2008)	
Resistenza alla compressione	Pari consistenza: 24h >= 140% 28 gg >= 115% Pari rapporto a/c: 28 gg >= 90%	
Contenuto di aria	Pari consistenza: <= 2% Pari rapporto a/c: <= 2%	
Contenuto di aria (aria inglobata)	NPD	
Caratteristiche dei vuoti di aria	NPD	
Riduzione di acqua	>= 12%	
Essudazione	NPD	
Tempo di presa	NPD	
Tempo di indurimento/sviluppo della resistenza	NPD	
Assorbimento capillare	NPD	
Consistenza	Aumento: >= 120% Mantenimento: conforme 3.2(2)	
Sostanze pericolose	Vedi SDS	
Resistenza alla segregazione	NPD	

4.2.1 Studi preliminari sugli aggregati

La conoscenza approfondita della tipologia e proprietà dei materiali adoperati per la realizzazione degli impasti rappresenta una pietra miliare per svolgere una adeguata previsione e successiva valutazione dei risultati ottenuti sui provini.

Inoltre, la tipologia di materiale adottato è importante anche per valutare opportunamente il comportamento reologico e le proprietà meccaniche, specialmente per le malte ad alte prestazione dove il controllo dei materiali risulta ancora più influente che nei calcestruzzi tradizionali.

Per tale motivo, presso i laboratori di Geotecnica del Dipartimento di Ingegneria dell'Università degli Studi di Messina, si è proceduto alla caratterizzazione dei materiali al fine di determinare il peso specifico e la curva granulometrica sia degli aggregati che delle aggiunte minerali (biochar e fumo di silice), secondo la norma UNI ASTM D 854-BS 1377 Test 6B e BS, AFNOR, benché tale normativa di riferimento abbia come oggetto di indagine lo studio delle terre. Tuttavia il biochar possiede delle caratteristiche che lo rendono adattabile a tale procedura, al contrario del fumo di silice per il quale è stato possibile solo ottenere il peso specifico.

Peso Specifico

Il peso specifico dell'aggregato fino non fermato dal vaglio di 0.063 mm è valutato attraverso opportuna strumentazione chiamata picnometri, grazie a il quale è possibile calcolare il valore medio del peso unitario delle particelle che lo compongono. Il peso specifico viene calcolato con l'equazione:

$$G_{S,T} = \frac{P_1 - P_2}{P_4 + P_1 - P_2 - P_3}$$

(25)

Dove:

P_1: peso del picnometro vuoto completo di tappo;

P_2: peso del picnometro completo di tappo, contenente il campione secco;

P_3: peso del picnometro completo di tappo pieno di acqua distillata e del campione saturo alla temperatura di prova T;

P_4: peso del picnometro completo di tappo, pieno di acqua distillata alla temperatura di prova T, ottenuto dalla curva di taratura.

Una volta determinato il $G_{S,T}$ è possibile calcolare il peso specifico nota la densità dell'acqua γ_w alla temperatura di prova T, ossia

$$\gamma_S = G_{S,T} * \gamma_W$$

(26)

Nel caso in oggetto, ossia la valutazione dei parametri del biochar che non è una terra tradizionale, si è ritenuto opportuno effettuare diverse prove di sedimentazione al fine di valutare quello che sarebbe potuto essere un campione rappresentativo del materiale.

Una procedura similare è stata effettuata anche per il fumo di silice, ma in questo caso non vi è stata una convergenza di valori che tra l'altro risultavano grossolanamente difformi rispetto a quelli che si trovano in letteratura, e quindi è stato valutato solo il peso specifico.

Tabella 10; pesi specifici dei materiali utilizzati per le malte

Materiale/densità	Sabbie basaltiche	Sabbie Standard	Sabbie Vulcaniche	Sabbie di Azolo	Biochar	Fumo di silice
Pesi specifico [g/cm^3]	2,91	2,58	2,71	2,61	2,45	2,03

Curve granulometriche

La curva granulometrica è stata definita tramite due modalità, a seconda della dimensione dell'elemento da valutare

- Tramite setacciatura qualora l'elemento abbia una dimensione maggiore di 0,063 mm;
- Tramite prove di sedimentazione (quindi con una modalità indiretta) per dimensione dell'elemento inferiore a 0,063 mm. Il diametro è stato valutato tramite l'applicazione della legge di Stokes, tramite la relazione:

$$D = \sqrt{\frac{1800 * \eta_l}{\gamma_s - \gamma_l}} * V \qquad (27)$$

Dove:

- D = diametro della sfera (mm)
- η_L =viscosità dinamica del liquido (g*sec/cm^2)
- γ_S =peso specifico della particella (g/cm^3)
- γ_L =densità del liquido (g/cm^3)

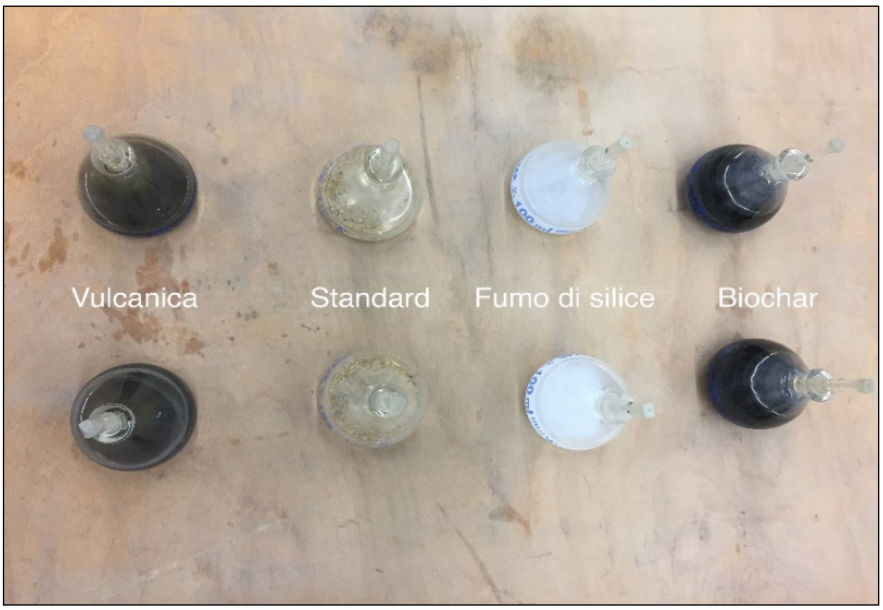


Figura 52: picnometri con rappresentate alcuni materiali oggetto di studio, quali la sabbia vulcanica, la sabbia standard, il fumo di silice e il biochar

Inoltre si è svolto un confronto tra la distribuzione granulometrica delle miscele includendo anche le parti fini con la distribuzione granulometrica di letteratura di Fuller e Bolomey, applicando la relazione di Fuller e Thompson che è:

$$P = 100\left(\frac{d}{D}\right)^{1/2} \quad (28)$$

Dove:

- P = percentuale di materiale passante al relativo diametro d;
- d = diametro del passante del setaccio che si sta investigando;
- D = diametro massimo dell'aggregato.

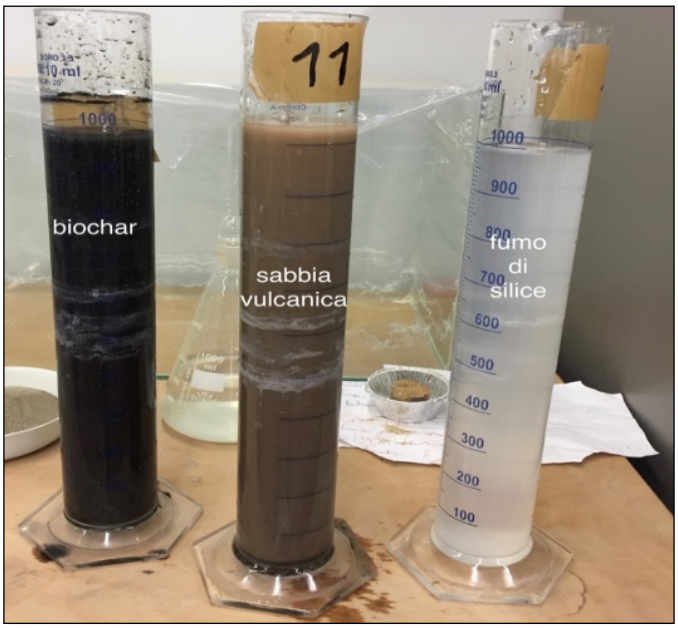


Figura 53: cilindri di sedimentazione per la verifica del biochar, sabbia vulcanica e fumo di silice

Tale relazione risulta semplice ed agevole da applicare, tuttavia è stato rilevato che la lavorabilità delle miscele così definite è bassa e pertanto si richiede in cantiere delle modalità di compattazione del calcestruzzo più energiche, pertanto Bolomey ha modificato la precedente relazione con la seguente:

$$P = A + (100 - A) * \left(\frac{d}{Dmax}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

Dove:

- P = percentuale di materiale passante al diametro d;
- d = diametro del vaglio che si tiene in considerazione;
- D_{max} = diametro massimo dell'aggregato;
- A = parametro che può variare da 8 a 14 a seconda della tipologia di materiale, come specificato nella seguente tabella:

Tabella 11: definizione del parametro A dell'equazione di Bolomey

Tipo di aggregati	Valore di A per calcestruzzi con consistenza di:		
	terra umida	plastica simifluida	fluida superfluida
Alluvianali	8	10	12
Frantumati	10	12	14

Nelle seguenti figure si visualizzano dei grafici relativi alla distribuzione granulometrica della sabbia basaltica confrontalo con i valori teorici di Fuller e Bolomey con valore di A=12, corrispondente alla lavorabilità di una terra umida.

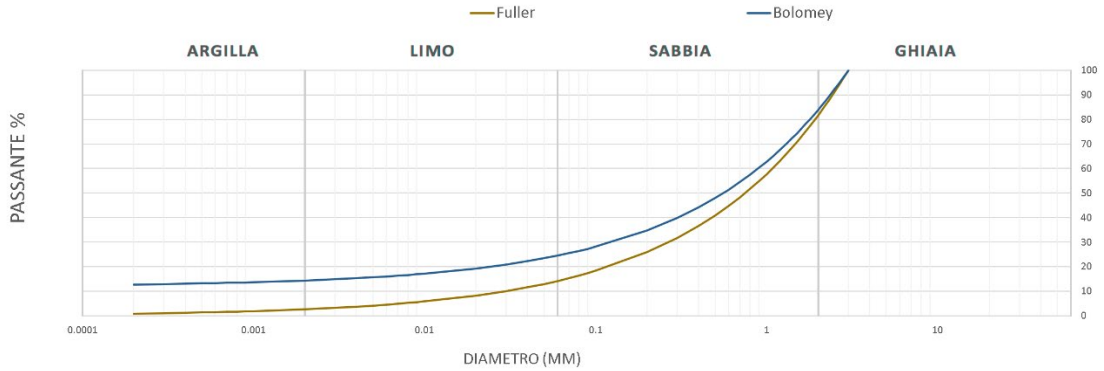


Figura 54: immagine base delle curve granulometriche di Fuller e Bolomey con A = 12

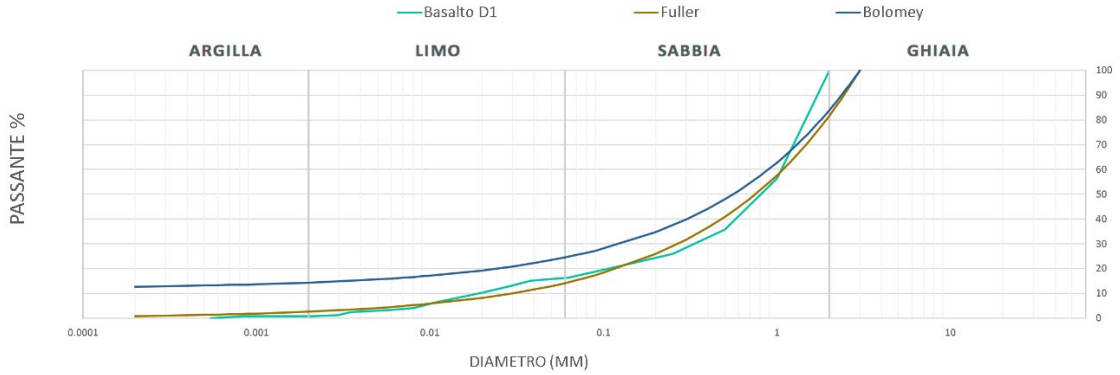


Figura 55: curva di distribuzione granulometrica per l'aggregato D1 (passante al vaglio 1 mm)

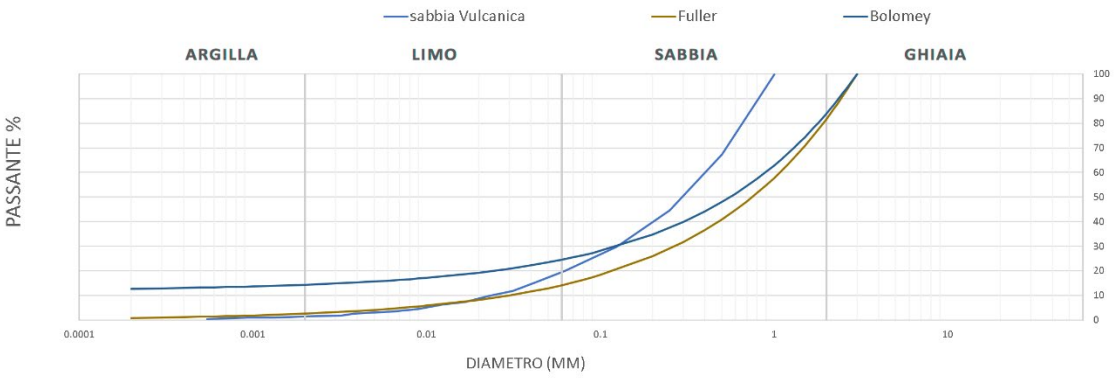


Figura 56: curva granulometrico della sabbia vulcanica con le curve teoriche

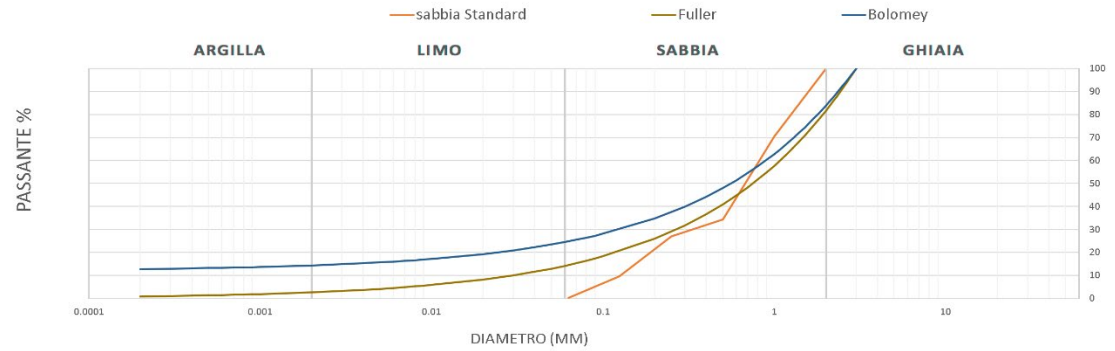


Figura 57: curva granulometrica della sabbia standard con le curve teoriche

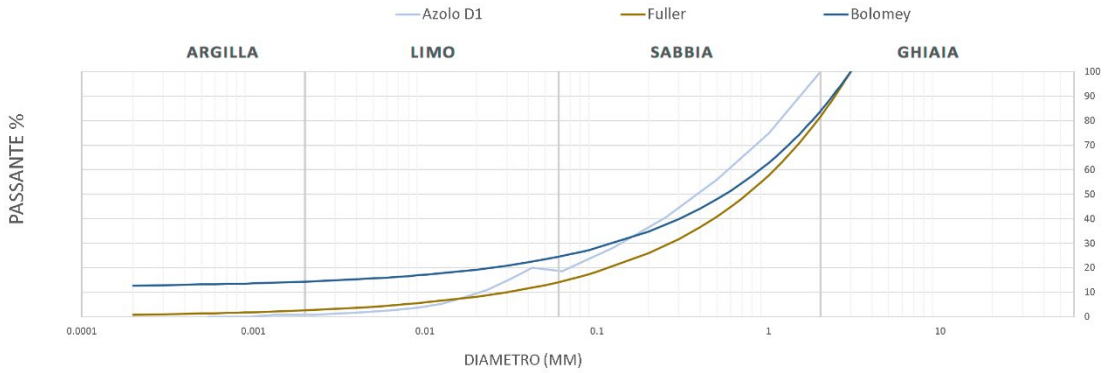


Figura 58: curva granulometrica della sabbia azolo D1 con le curve teoriche

Dalla Figura 55 è possibile verificare come la curva granulometrica della sabbia basaltica D1 con un parametro A pari a 12, ha una distribuzione granulometrica simile alla distribuzione teorica di Bolomey fino a una dimensione di circa 0,9 mm e solamente nella curva finale assume un comportamento similare a quello di Fuller.

Da evidenziare anche i risultati rilevati sulle prove di sedimentazione dei materiali fini. Difatti tali prove non hanno fornito un riscontro accettabile per il fumo di silice, mentre per il biochar ha evidenziato che la quantità di materiale necessario per poter essere considerato rappresentativo è pari a 40 mm, similmente alla quantità di terreno necessaria per tale test in accordo alle prove standardizzate, mentre i test effettuati con 4 e 8 grammi non hanno fornito prove accettabili. Di seguito la rappresentazione dell'esito dei risultati.

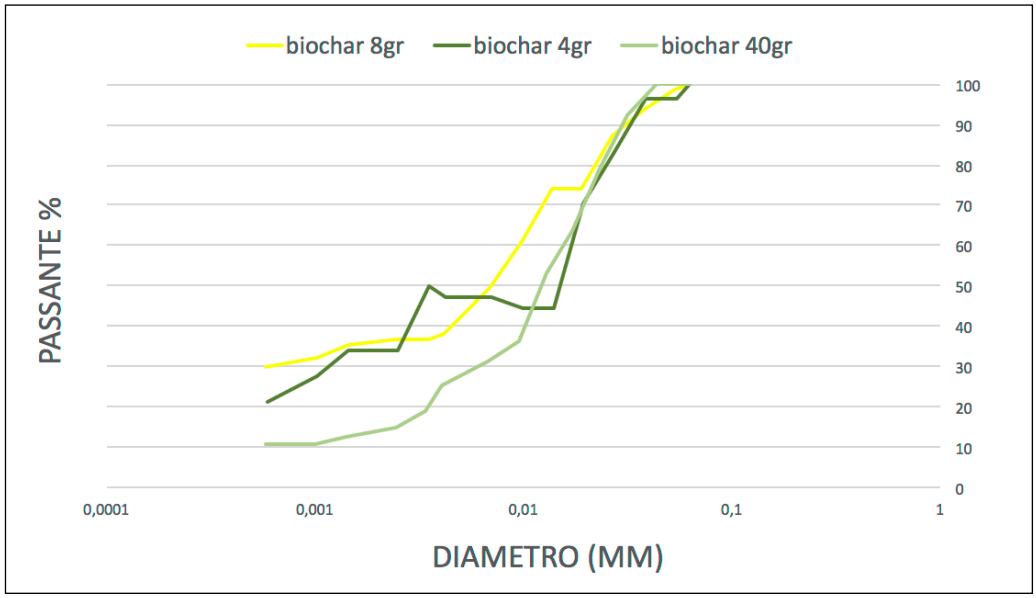


Figura 59: curve granulometriche del biochar con le quantità di 4,8, 40 grammi

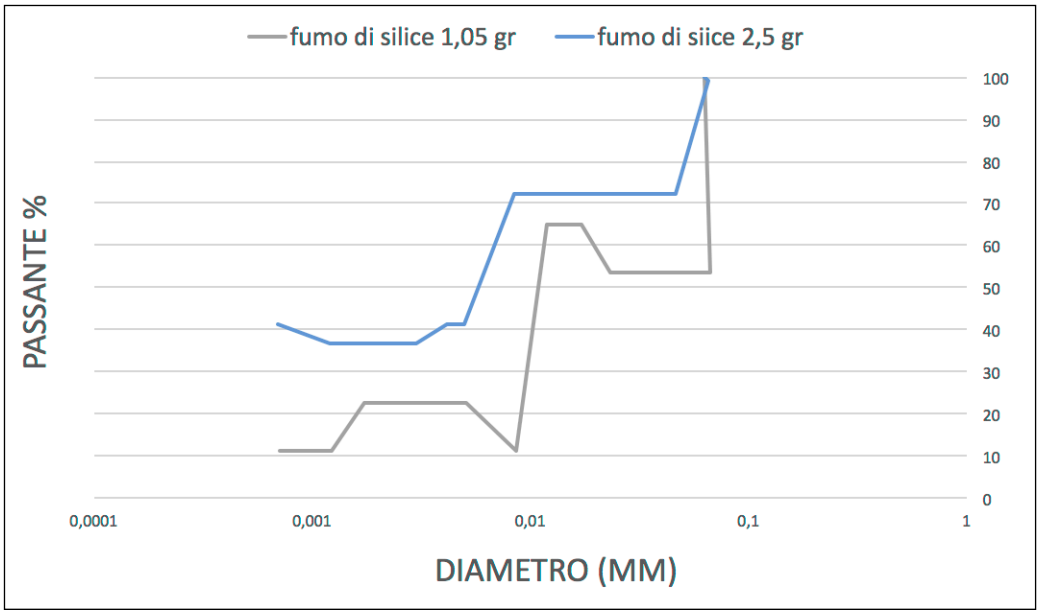


Figura 60: curve granulometrica del fumo di silice per 1.05 e 2.5 grammi di materiale

4.3 Miscele delle malte

Come definito in numerosi paragrafi di questa tesi, il focus del lavoro è stato incentrato sullo studio e sperimentazione di malte estrudibili ad alte resistente e basso impatto ambientale, prodotte tramite l'introduzione nella miscela di materiali ecosostenibili come il biochar.

Si è sviluppata la campagna prove attraverso un doppio procedimento in modo da affinare la tipologia di prove e test da effettuare.

4.3.1 Prima campagna di prove

In un primo momento, si sono effettuati dei mix design modificando una miscela che ha presentato dei buoni risultati già ottenuto dal Collepardi [91], andando a valutare quelli che sono ii volumi dei componenti dei materiali dalla formula [114]:

$$V_i = V_{cls} - V_c - V_a - V_a' - V_{sp} \tag{30}$$

Dove:

- V_i=volume aggregato
- V_{cls}=volume complessivo del conglomerato (assunto pari 1 m3)
- V_c=volume cemento
- V_a=volume acqua
- V_a'=volume aria
- V_{sp}=volume super-fluidificante

Tabella 12: mix design della miscela base studiata da Collepardi

Collepardi	kg/m^3
CEM I 42,5 R	400
Quarzite (0-1 mm)	140
Quarzite (1-4 mm)	570
Granito di frantumazione (4-15 mm)	1155
Acqua	100
Superfluidificante	34
Fumo di silice	130
----------	----------
a/c	25,00%
aggregato/cemento	466,25%
additivo s.f./cemento	8,50%
fumo di silice/cemento	32,50%

Sulla scorta dell'esperienza maturata da Collepardi, sono state confezionate le malte riportate nella seguente tabella tenendo conto degli scopi che si vogliono raggiungere, ossia:

- Ottenere delle elevate resistenze anche qualora non si faccia maturare la miscela in cassero, e quindi accettando una possibile riduzione anche in maniera consistente delle stesse;
- Volendo ottenere una bassa porosità;
- Avere delle malte estrudibili e quindi che mantengano la forma anche dopo essere state poste in opera e con lievi carichi applicati.

Tabella 13: riepilogo delle miscele adoperate per la prima campagna di prove con in rosso le malte non lavorabili adeguatamente

Materiale/sigla	HPCnBCnS F+S 21-02	HPCnBCnS F+S 21-02	HPC 127 S no SF	HPC 127	HPC 127	HPC 127	HPC 127 (2)
CEM I 52,5 R	256,5	256,5	256,5	322	256,6	256,5	256,5
Sabba Basalto (D1)						327,5	327,5
Sabbia Basalto (D3)							
Sabbia Vulcanica (D1)	349,55	349,55					
Sabbia Standard			327,5	409			
Sabbia Azolo (D1)					327,5		
Sabbia Azolo (D3)							
Acqua	69,25	69,25	69,2	87,5	87,5	69,2	69,2
Superfluidificante	5,13	5,13		6,44	5,1	2,56	3,4
---							
a/c	27,00%	27,00%	26,98%	27,17%	34,10%	26,98%	26,98%
aggregato/cemento	136,28%	136,28%	127,68%	127,02%	127,63%	127,68%	127,68%
additivo s.f./cemento	2,00%	2,00%	0,00%	2,00%	1,99%	1,00%	1,33%

Materiale/sigla	HPC1 89	HPC1 89	HPC1 89	HPC 89	HPCnBC3 19-022	HPC 89
CEM I 52,5 R	322	322	322	322	322	322
Sabba Basalto (D1)					289	289
Sabbia Basalto (D3)				289		
Sabbia Vulcanica (D1)						
Sabbia Standard	289					
Sabbia Azolo (D1)		289				
Sabbia Azolo (D3)			289			
Acqua	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5	69,2
Superfluidificante	6,44	6,44	6,44	3,2	21,25	3,2
---						
a/c	27,17%	27,17%	27,17%	27,17%	27,17%	21,49%
aggregato/cemento	89,75%	89,75%	89,75%	89,75%	89,75%	89,75%
additivo s.f./cemento	2,00%	2,00%	2,00%	0,99%	6,60%	0,99%

I campioni sono stati realizzati tramite provini prismatici, di dimensioni 4 x 4 x 16 cm in conformità alla UNI EN 196-1, il cui impasto è stato realizzato tramite l'utilizzo del miscelatore Mixatic Matest per 80 giri al minuto per i primi 60 secondi, aumentano poi la velocità a 210 giri al minuto per i successivi 120 secondi. Successivamente la malta è stata versata e costipata all'interno dei casseri, che sono stati lasciati a ma-

turare nel cassero in acciaio per 24 ore, dopodiché si è proceduto con la sformatura e la successiva fase di maturazione per 7 giorni o 28 giorni in aria alla temperatura di 25°C e umidità relativa di circa il 75%.

Figura 61: sversamento e costipamento delle malte all'interno dei casseri 4x4x16 cm

Trascorso il tempo di maturazione, i campioni sono stati portati a rottura mediante prove di trazione per flessione su tre punti e prove di compressione sui monconi scaturiti dalla prima prova di trazione per flessione secondo la norma UNI EN 196-1, e tali prove sono state effettuate presso il laboratorio dell'Università di Messina. Si rileva che non tutte le malte si sono rilevate avere una lavorabilità sufficiente per essere estrudibili, e pertanto sono state scartate per le fasi di test successive, e tali malte sono riportate in rosso alla Tabella 13. La bassa lavorabilità è stata valutata sia tramite una osservazione visiva, ma anche eseguendo una prova di tenuta dimensionale nel green state (extrusion test).

Figura 62: confronto tra una malta stampabile (a sinistra) e non stampabile (a destra)

Preliminarmente all'esecuzione dei test vengono valutati il peso e le dimensioni geometriche dei campioni che verranno successivamente posizionati negli appositi telai per le rotture come raffigurato in Figura 63, realizzati con le malte progettate.

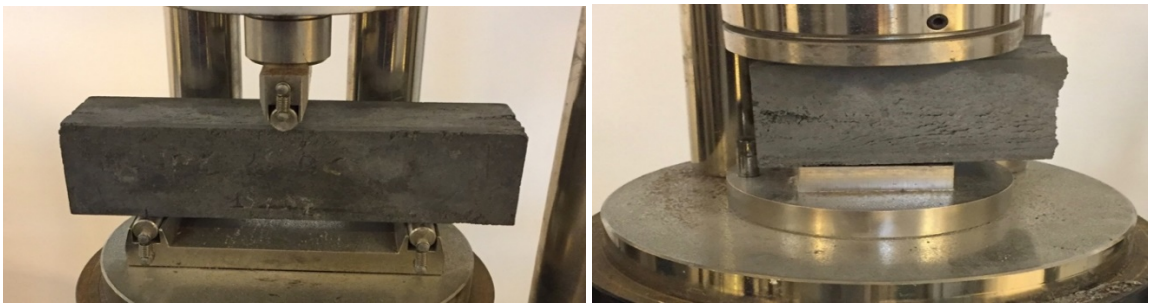


Figura 63: prove a flessione (a sinistra) prove a compressione (a destra)

Le miscele più interessanti sono state utilizzate per confezionare dei nuovi provini prismatici di dimensioni 4 x 4 x 16 cm al fine di valutarne il comportamento a frattura mediante prove di flessione a tre a punti a controllo di apertura della fessura, eseguite presso i laboratori del Di.C.E.A. del Politecnico di Torino (Figura 54-55). Si tratta di una semplice prova di trazione per flessione ma a differenza di quella, prima descritta, nella fase preliminare, eseguita in ottemperanza alla UNI EN 196-1, in questo secondo caso viene effettuato un intaglio, nella mezzeria del travetto, di profondità di circa ¼ dell'altezza totale del provino, così da innescare la frattura proprio in quella sezione, in accordo alla norma JCI-S-001-2003. La differenza sostan-

ziale tra le due prove, per la valutazione della flessione, è legata al fatto che mentre la prima funziona a controlla di forza, cioè la forza viene gradualmente aumentata dalla macchina fino a scatenare la rottura del provino, la seconda è condotta a controllo di spostamento, ossia la macchina regola di volta in volta la forza per far sì che l'apertura della fessura cresca costantemente nel tempo. I provini che sono stati riproposti comprendono le seguenti malte:

- HPC 127 (Standard D1);
- HPC127 (Azolo D1);
- HPC 89 (Basalto D1);
- HPC 127 (Basalto D1).

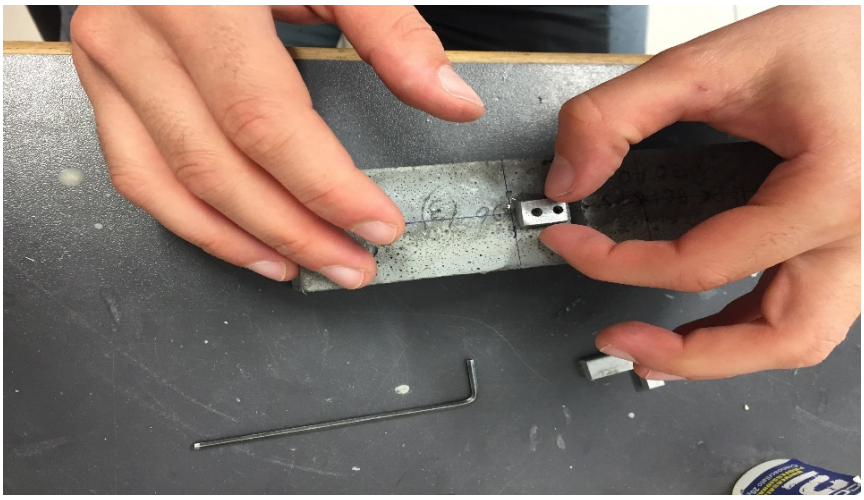


Figura 64: posizionamento dei coltelli per l'esecuzione della prova a flessione

Figura 65: prova a flessione a controllo di apertura della fessura

La scelta di riproporre solo la tipologia di malte, sopra elencate, è dovuta al voler indagare, durante questa campagna di studio, l'influenza che una diversa percentuale di aggregato e una diversa tipologia di sabbia porta sulle resistenze meccaniche.

4.3.2 Analisi dei risultati della prima campagna di prove

Nelle figure che vanno dalla Figura 66 alla Figura 68, sono riportati i risultati delle prove eseguite secondo la norma UNI EN 196-1 sui campioni HPC 89 (Vulcanica D1), HPCnBCnSF1 21-02 (Vulcanica D1), HPCnBCnSF+S 21-02 (Vulcanica D1), HPC 89 (Standard D1), HPC 127nSP (Standard D1), HPC 127 (Standard D1), HPC 89 (Azolo D1) e HPC 89 (AzoloD3). Tali sperimentazioni sono risultate utili per individuare l'influenza della quantità di sabbia (in termini di rapporto aggregato/cemento) e della dimensione massima dell'aggregato impiegato sul comportamento meccanico dei conglomerati con consistenza tale da poter essere estrusi.

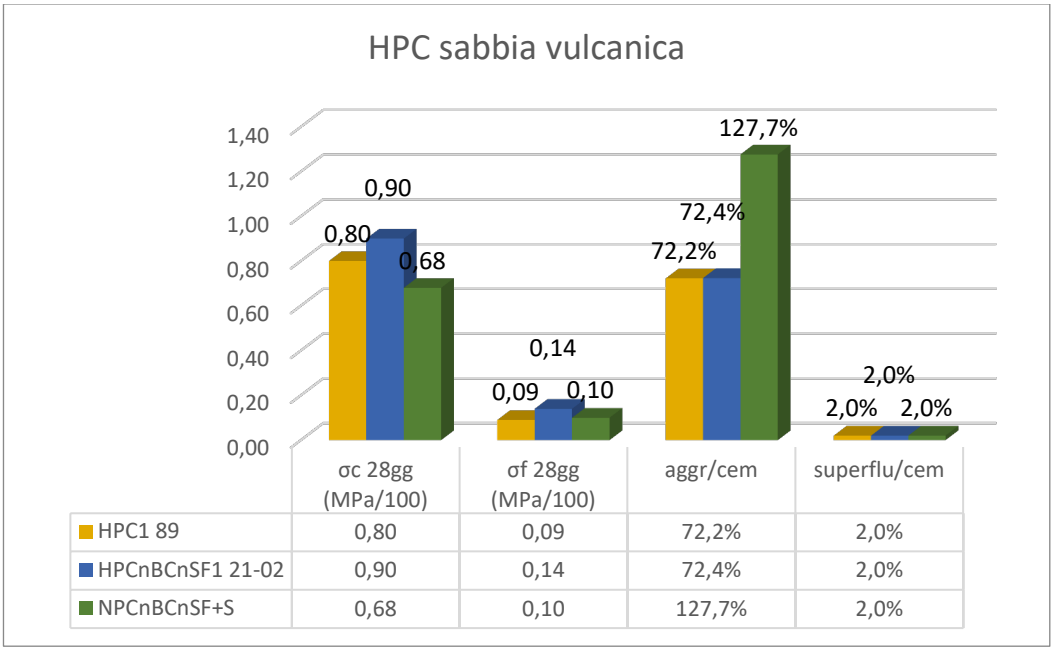


Figura 66: confronto σ_c le σ_f per malte realizzate con sabbia Vulcanica D1, con un diverso rapporto di: aggregato/cemento e additivo super-fluidificante/ cemento per un tempo di maturazione di 28 giorni

Analizzando la Figura 66 si può desumere che, per la sabbia vulcanica con tempo di maturazione di 28 giorni, un incremento del quantitativo della sabbia dall'89 al

127% rispetto al cemento, dà luogo ad un decremento resistenza alla flessione e alla compressione, rispettivamente del 28,6% e del 24,7%. Tale risultato viene confermato anche nella Figura 67 in cui si vanno a confrontare le caratteristiche meccaniche, valutate a 7 giorni, di malte contenenti sabbia standard. Infatti si nota che passando da una percentuale di rapporto aggregato/cemento pari all'89% ad un rapporto pari al 127%, la σ_c diminuisce mentre la σ_f rimane pressoché costante. Questo comportamento è giustificato dal fatto che all'aumentare della quantità di aggregato la rottura avviene a causa della rottura dell'aggregato, mentre con una percentuale di aggregato più bassa, pari rispettivamente all'89% rispetto al cemento, si ha che la rottura della malta viene causata, proprio, dalla perdita di resistenza nella zona di transizione.

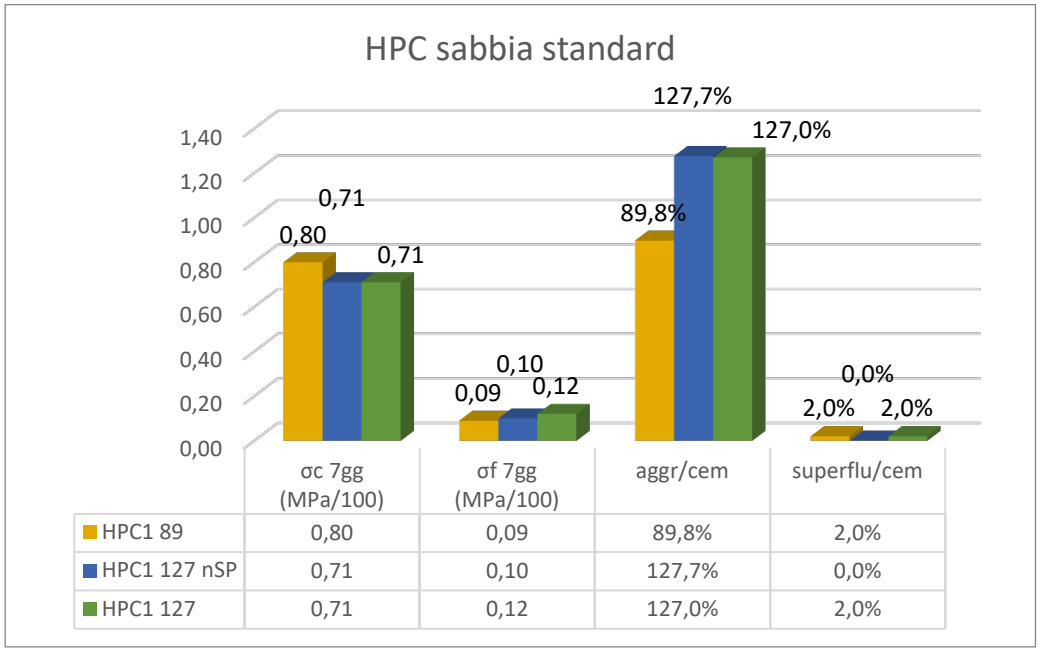


Figura 67: confronto σ_c le σ_f per malte realizzate con sabbia Vulcanica D1, con un diverso rapporto di: aggregato/cemento e additivo super-fluidificante / cemento per un tempo di maturazione di 7 giorni

A 7 giorni come riportato nella Figura 67 si può notare un'ulteriore variabile, cioè l'influenza del diametro massimo. Dal confronto delle resitenze, infatti, per la sabbia Azolo con due diversi diametri massimi, rispettivamente 1 mm e 3 mm, si evince che l'aumento del diametro massimo conduce ad una perdita di resitenza a flessione e, contestualmente, ad un incremento di quella a compressione. Questo

comportamento è legato alla formazione di micro fessure che si accumulano in una zona di transizione più ristretta.

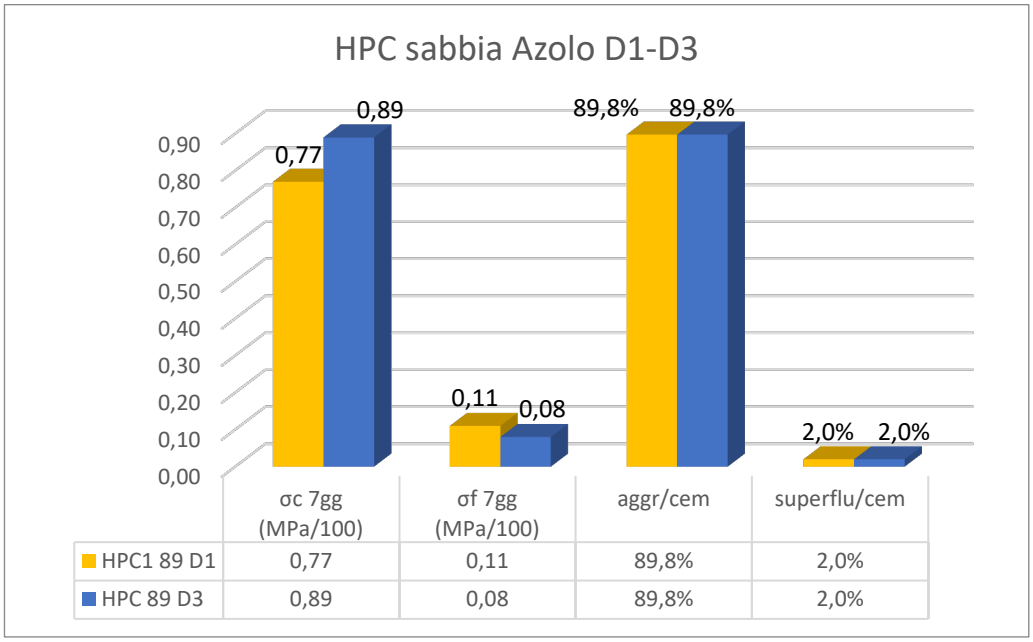


Figura 68: confronto σ_c le σ_f per malte realizzate con sabbia di Azolo D1 con quella D3 per un tempo di maturazione di 7 giorni

Appurata la possibilità di raggiungere tutti gli obiettivi prefissati (stampabilità, resistenze meccaniche) con gli HPM qui riportati, sono stati confezionati dei nuovi provini dalle dimensioni 4 x 4 x 16 cm con gli stessi mix design, così da studiarne il comportamento a frattura presso i laboratori del Politecnico di Torino. Gli stessi provini, in seconda battuta, sono stati sottoposti a prove di compressione, nella medesima sede. Per l'esecuzione di tali prove, con lo stesso mix design, sono stati realizzati tre provini e, in modo da ottenere una ripetibilità più accurata della prova, i campioni sono stati confezionati uno alla volta ripetendo tutte le fasi, dal peso dei materiali al confezionamento nei casseri.

Nelle figure che vanno dalla Figura 69 alla Figura 73 sono esposti i risultati relativi alla valutazione dell'energia di frattura dei campioni stagionati 28 giorni in aria a temperatura di 25°C e U.R. circa pari al 75%.

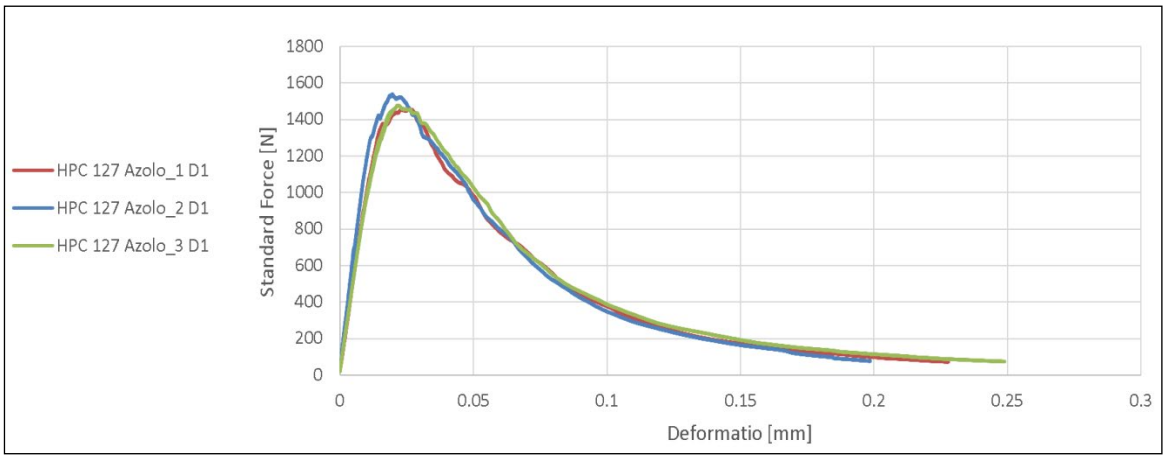


Figura 69: andamento della forza in N al variare dell'apertura della fessura in mm per i tre campioni denominati HPC 127 Azolo D1

Dalla Figura 70, in cui si riporta l'andamento della forza in N al variare dell'apertura della fessura in mm per i tre campioni denominati HPC 127 Azolo D1, è possibile notare l'ottima ripetibilità della prova: l'area sottesa per le tre curve è pressoché identica. Tale area rappresenta proprio l'energia di rottura che ciascun provino è in grado di esplicare. Si può dunque concludere affermando che i tre provini presentano la stessa capacità dissipativa. La stessa congruità tra i risultati dei diversi provini è stata riscontrata anche per gli altri provini sottoposti al test, dei quali, per ragioni di brevità si riporta solo una curva rappresentativa nella Figura 71 al fine di poter effettuare un confronto circa l'influenza della tipologia di aggregato (azolo, sabbia standard e basalto) sull'energia di frattura a parità di rapporto aggregato/cemento e di diametro massimo (1 mm).

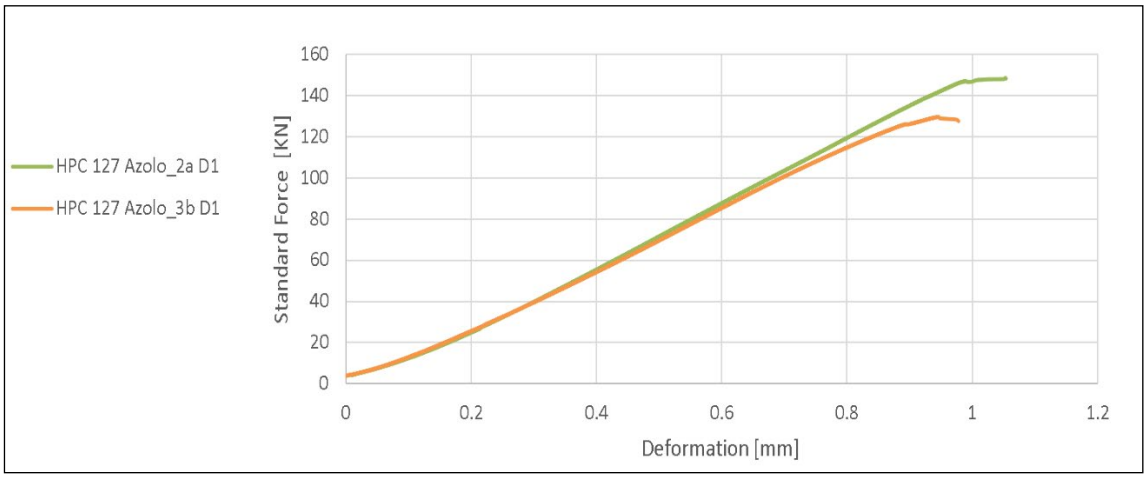


Figura 70: andamento dei risultati di prove di compressione per due campioni denominati HPC 127 Azolo D1

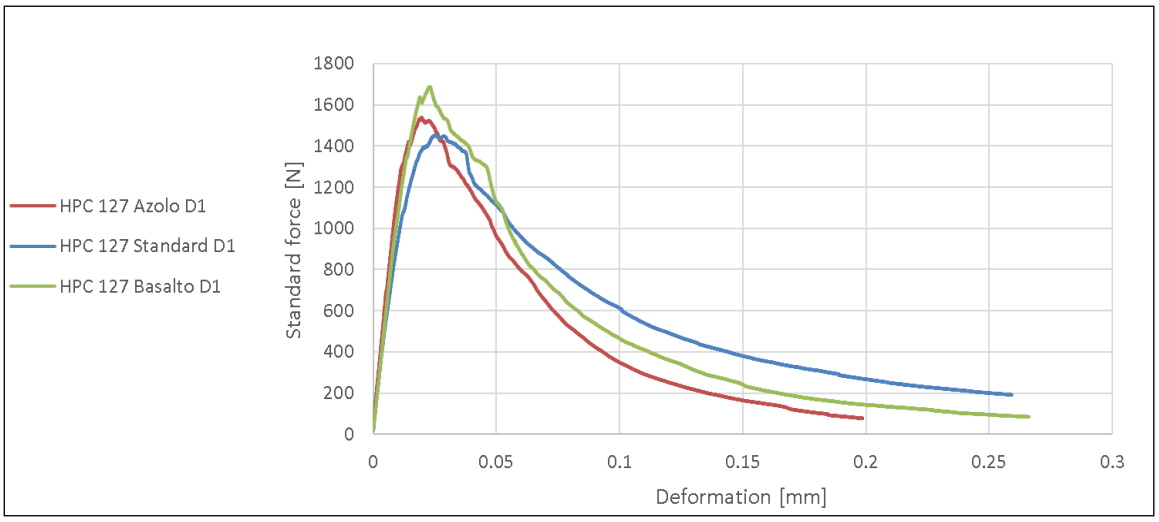
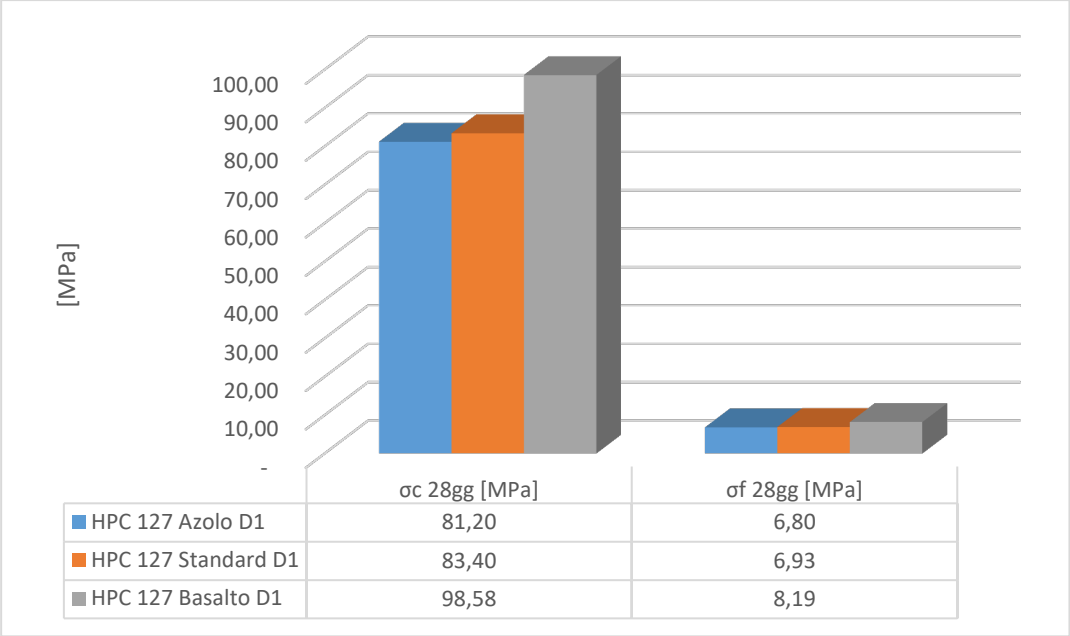


Figura 71: Andamento della forza in N al variare dell'apertura della fessura in mm per 3 campione denominati HPC 127 Azolo D1, HPC 127 Standard D1 e HPC 127 Basalto D1

A tal proposito, si nota che i provini confezionati con la sabbia prodotta dal processo di frantumazione di rocce basaltiche, presentano la migliore resistenza a trazione per flessione; tuttavia, a causa del diverso comportamento post-picco, i provini che manifestano la più alta energia di frattura risultano essere quelli confezionati con sabbia standard, come meglio evidenziato nella Figura 73. Inoltre, come si evince dalla Figura 72, i provini confezionati con sabbia basaltica sono caratterizzati anche dalla più alta resistenza a compressione, mentre le altre due tipologie di aggregato danno luogo a resistenze a compressione ed a trazione per flessione confrontabili. Questo miglior comportamento meccanico dei provini confezionati con sabbia basaltica è giustificato dai risultati ottenuti in termini di curve granulometriche. Infatti, come precedentemente esposto, la curva granulometrica dell'aggregato basaltico risulta essere molto prossima alla curva generata dall'equazione di teorica di Bolomey, curva quest'ultima in grado di conferire alla miscela il miglior assortimento granulometrico combinato con una buona lavorabilità.

In definitiva l'impiego dell'aggregato basaltico, a parità di altre condizioni di mix design permette di ottenere un incremento del 21.4% rispetto ai provini confezionati con Azolo e del 17.86% rispetto ai provini confezionati con sabbia Standard in termini di resistenza a compressione, e del 20.44% e del 18.18% in termini di resistenza a trazione per flessione. D'altro canto, la fase post picco manifestata dai

provini confezionati con sabbia standard dà luogo ad un'energia di frattura superiore del 8.24% rispetto al Basalto e del 28% rispetto all' Azolo che, dunque, risulta essere in assoluto l'aggregato di qualità più scadente sia in relazione alle resistenze meccaniche che alla dissipazione di energia.



	σc 28gg [MPa]	σf 28gg [MPa]
HPC 127 Azolo D1	81,20	6,80
HPC 127 Standard D1	83,40	6,93
HPC 127 Basalto D1	98,58	8,19

Figura 72: risultati delle σc le delle σf per malte denominate HPC 127Azolo D1, HPC127 Standard D1 e HPC 127 Basalto D1 per un tempo di maturazione di 28 giorni

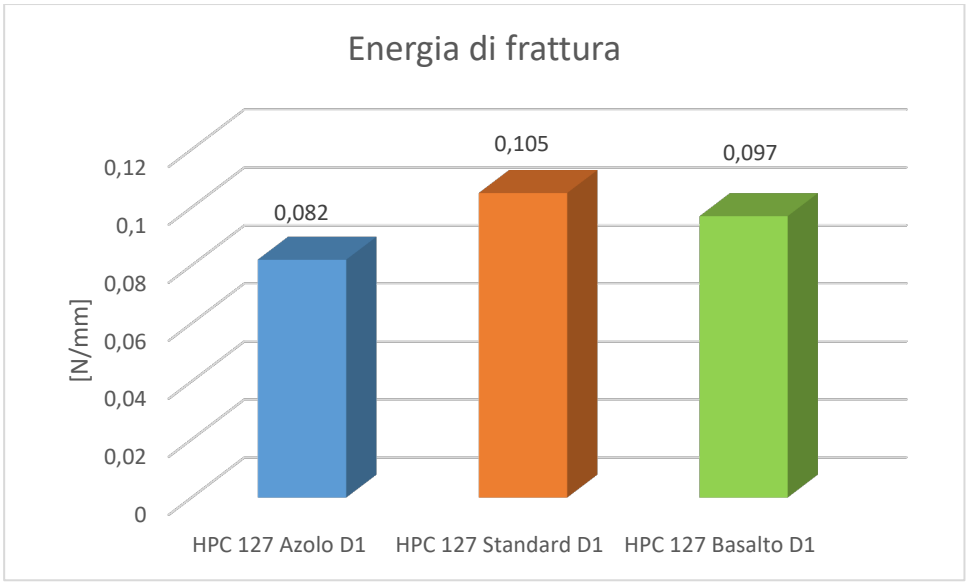


Figura 73: risultati della GF per malte denominate HPC 127Azolo D1, HPC127 Standard D1 e HPC 127 Basalto D1

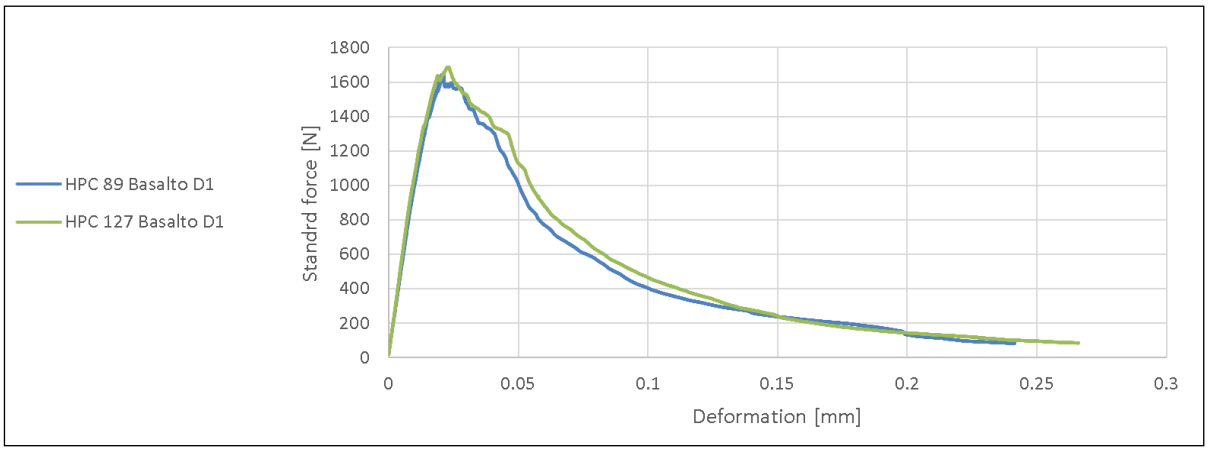


Figura 74: andamento della forza in N al variare dell'apertura della fessura in mm per 2 campioni rappresentativi di malte denominate HPC 89 Basalto D1 e HPC 127 Basalto D1

Al fine di determinare l'influenza della quantità di sabbia sulle caratteristiche meccaniche e sul comportamento a frattura, nelle Figura 72, Figura 73, Figura 74 vengono riportate le risultanze sperimentali relative ai provini HPC 89 Basalto D1 e HPC 127 Basalto D1. In termini di energia di frattura si può notare che un incremento di sabbia nella miscela, produce un aumento di energia. La presenza di un aggregato di ottima qualità come il basalto, infatti, dà luogo a percorsi di frattura più tortuosi rispetto al caso con minor quantità di aggregato, conducendo ad una maggiore dissipazione di energia. Per quanto concerne le resistenze a compressione ed a flessione, l'incremento della quantità di aggregato non provoca una sostanziale differenza, come evidenziato nella Figura 75: in particolare si nota un leggero incremento delle due resistenze del 1.7% a compressione e del 7% a trazione per flessione nel caso di rapporto aggregato/cemento più alto proprio per via dell'ottima qualità dell'aggregato stesso. Quest'ultima, infatti, non consente un cambiamento della modalità di rottura all'incrementarsi della quantità di aggregato (come invece notato nel caso di aggregato di scarsa qualità mostrato precedentemente); la rottura, infatti, continua a manifestarsi in corrispondenza della zona di transizione.

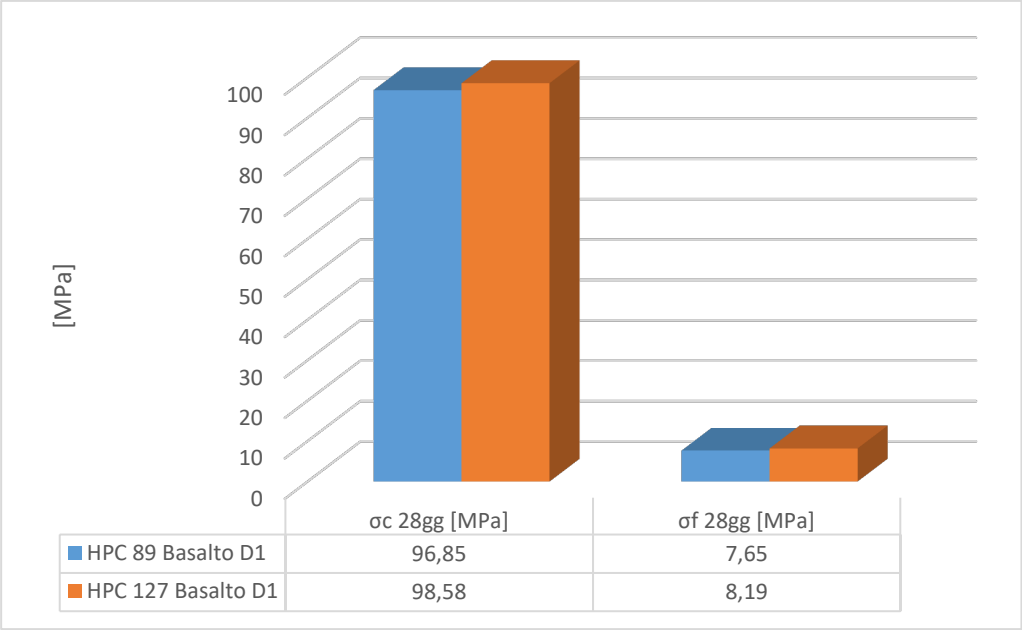


Figura 75: risultati delle σc e delle σf per malte denominate HPC 89 Basalto D1 e HPC 127 Basalto D1 per un tempo di maturazione di 28 giorni

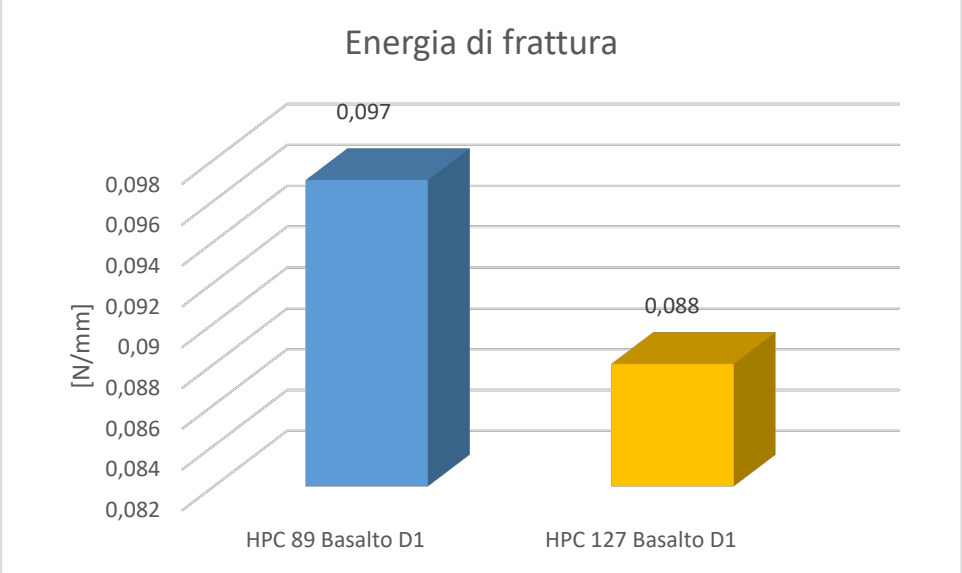


Figura 76: risultati della GF per malte denominate HPC 89 Basalto D1 e HPC 127 Basalto D1

I test sulle stesse miscele effettuati però a 7 giorni in accordo alla UNI EN 196-1, mostrano che nelle prime fasi di maturazione gli HPC confezionati con una maggiore quantità di cemento raggiungono prima resistenze più elevate proprio per via della maggior rapidità della formazione di C-S-H dovuto alla più alta concentrazione di cemento, salvo poi raggiungere resistenze a compressione praticamente confrontabili a 28 giorni. Per quel che concerne la resistenza a trazione per flessione, invece,

già a 7 giorni risulta evidente un maggior valore di quella relativa alla quantità di aggregato più alta: in questo l'incremento risulta del 14.21%, dunque molto vicino a quello trovato a 28 giorni.

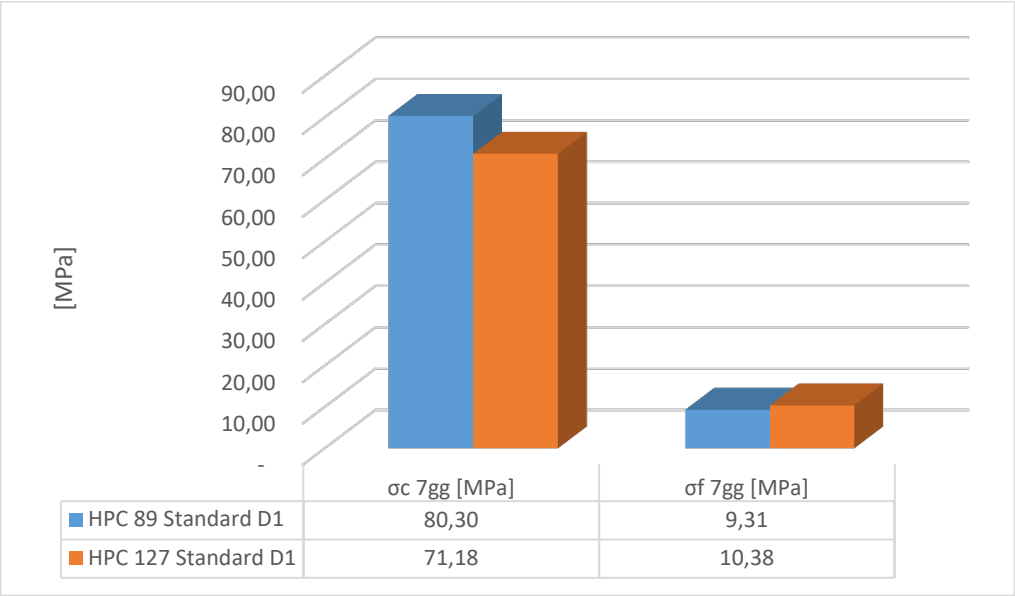


Figura 77: risultati delle caratteristiche meccaniche per malte denominate HPC 89 Standard D1 e HPC 127 Standard D1 per un tempo di maturazione di 7 giorni

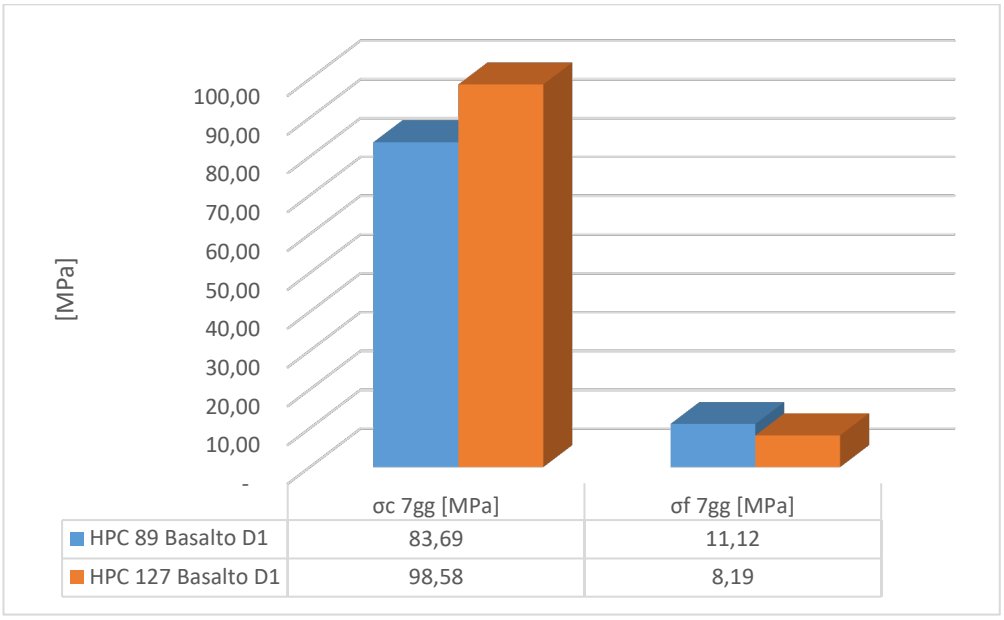


Figura 78: risultati delle caratteristiche meccaniche per le malte denominata HPC 89 Basalto D1 e HPC 127 Basalto D1 per un tempo di maturazione di 7 giorni

Inoltre, come appare ancor più chiaro nella Figura 78 la resistenza a trazione per flessione determinata a 7 giorni risulta maggiore di quella determinata a 28 giorni, mentre, la resistenza a compressione si incrementa del 17.79%.

La spiegazione del comportamento a trazione per flessione si deve cercare nel fatto che l'intaglio (e dunque il cambio di normativa di riferimento) dà luogo ad una riduzione della resistenza a flessione. Invece, come risulta dalla Figura 79, i due travetti confezionati con sabbia vulcanica e sottoposti alla medesima prova in accordo alla UNI EN 196-1, vedono incrementarsi la propria resistenza a trazione per flessione nel passaggio da una maturazione di 7 giorni a 28 giorni del 19.4 %.

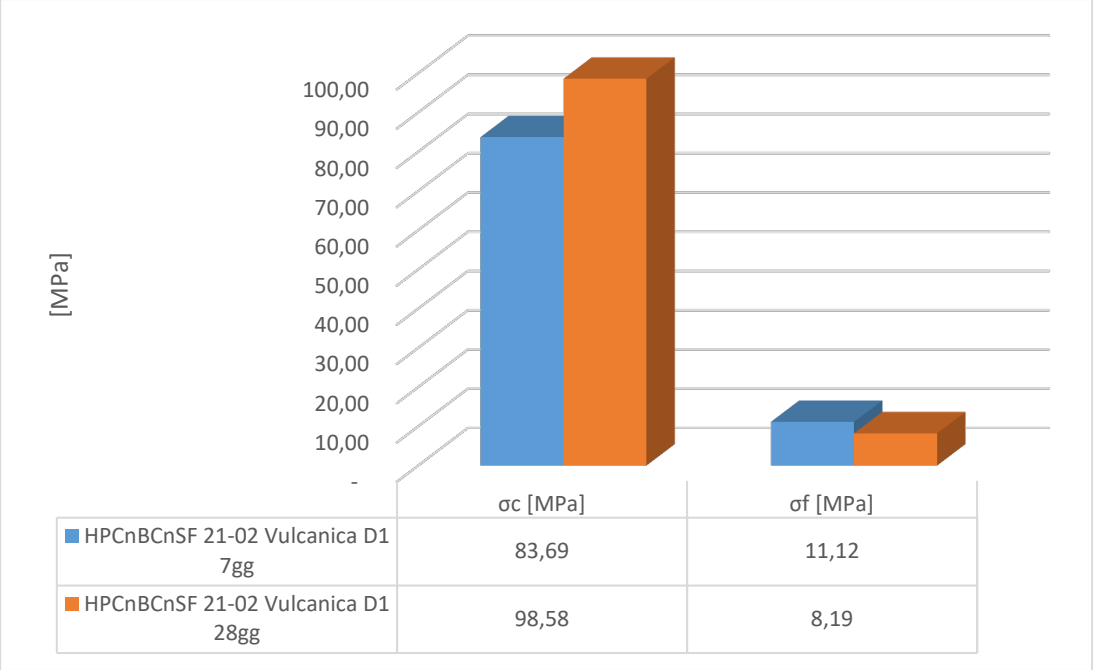


Figura 79: Risultati delle σ_c le delle σ_f per una stessa malte denominata HPCnBCnSF 21-02 Vulcanica D1 per un tempo di maturazione di 7 e di 28 giorni

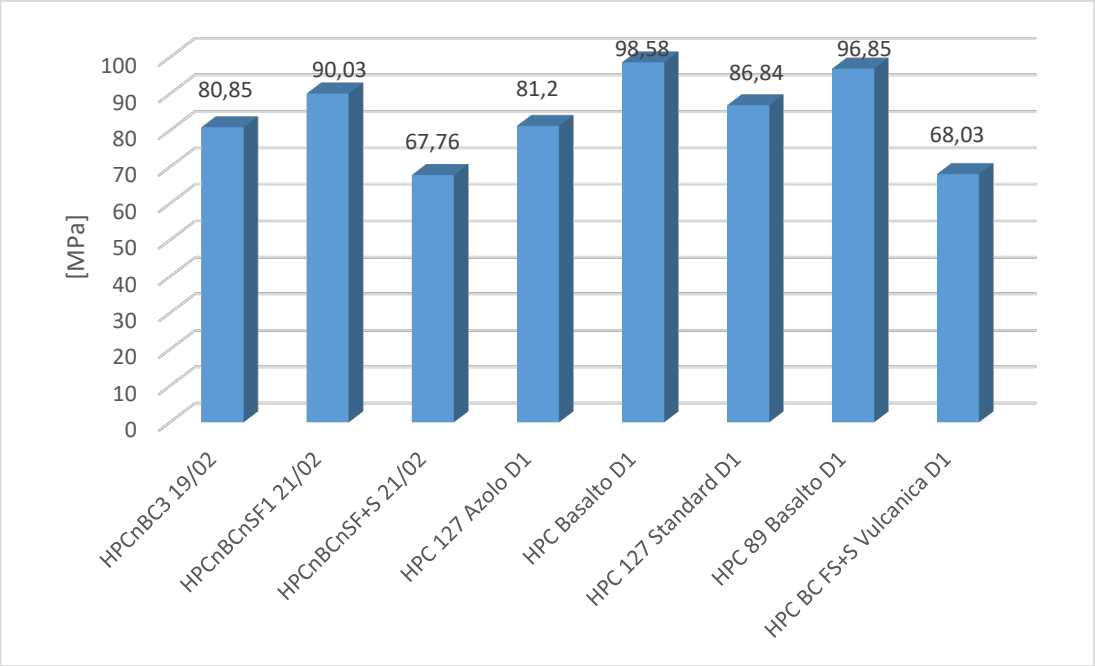


Figura 80: risultati delle resistenze a compressione per diverse malte per un tempo di maturazione di 28 giorni

Infine, nella Figura 80, sono stati sintetizzati tutti i risultati delle prove a compressione a 28 giorni relative a sabbie con lo stesso diametro massimo, sia per i provini portati a Torino, sia per quelli realizzati nella fase preliminare per lo studio del mix design con la cosiddetta sabbia vulcanica, denominati HPCnBC3 19-02, HPCnBCnSF1 21-02, HPCnBCnFS+S 21-02. Da questi confronti è confermato come il basalto sia la sabbia che dà luogo alla maggiore resistenza a compressione, a comprova del fatto che la curva granulometrica è uno dei parametri fondamentali per le caratteristiche meccaniche delle malte. È stato possibile solo confrontare le resistenze a compressione in quanto le prove a flessione sono state eseguite secondo due diverse norme di riferimento, come già specificato in precedenza. Il risultato che la sabbia basaltica risulta essere quella in grado di dar luogo alle maggiori prestazioni meccaniche, viene confermato anche dai confronti delle resistenze a 7 giorni riportati in Figura 81.

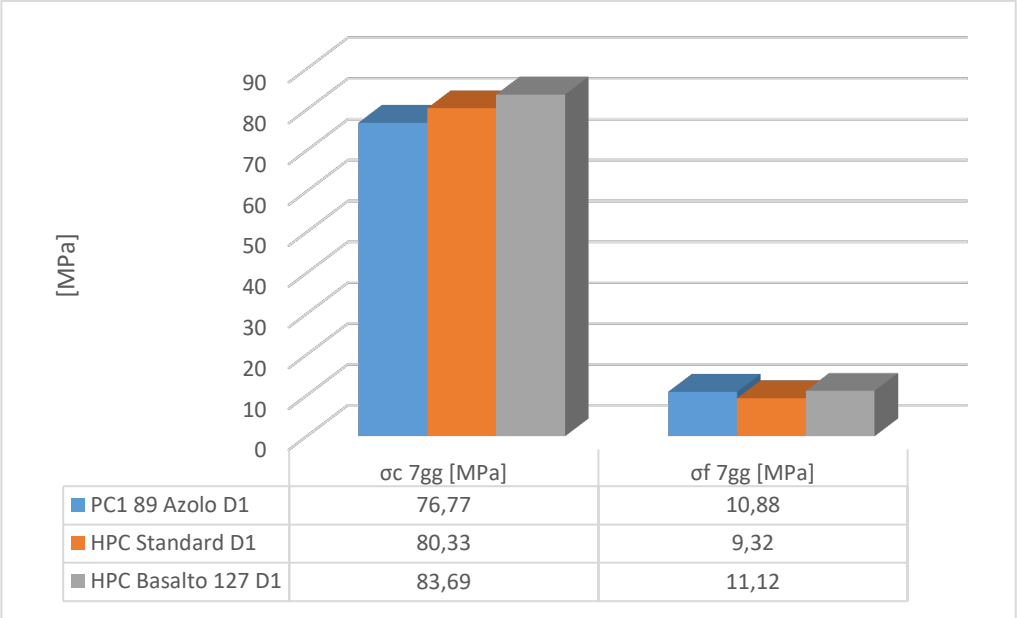


Figura 81: risultati delle σ_c le delle σ_f per tre diverse malte denominata HPC1 89 Azolo D1, HPC 89 Standard D1 e HPC 127 Basalto D1 per un tempo di maturazione di 7 giorni

4.3.3 Riflessioni critiche sui risultati della prima campagna di prove

La prima campagna di prove che è stata realizzata applicando materiali tradizionali ha avuto il pregio di:

1. Studiare le resistenze meccaniche e di energia di frattura utilizzando quattro diversi tipi di aggregati: azolo, sabbie vulcaniche, sabbia standard e sabbia basaltica. I risultati hanno evidenziato che l'adozione sabbia basaltica produce delle maggiori resistenze meccaniche sia a 7 che a 28 giorni grazie alla combinazione della buona qualità degli aggregati aggiunta alla corretta costipazione degli elementi, che presentano una distribuzione granulometrica simile a quella teorica di Bolomey;
2. La dimensione dell'aggregato influisce in maniera poco significativa sugli esiti del risultato, con un lieve miglioramento delle prestazioni meccaniche con l'aggregato di dimensione 3 mm, questo probabilmente si può ascrivere a una più ampia distribuzione granulometrica, che permette che la frattura si diffonda più diffusamente sulla pasta cementizia piuttosto che mediante rottura dell'aggregato, e l'avere delle dimensioni maggiori di aggregato prolunga e rende più contorta la superficie di rottura;

3. La frattura si propaga lungo la struttura della pasta di cemento, per cui aumentando la quantità di cemento rispetto all'aggregato, si hanno dei risultati meccanici prestazionali migliori laddove gli aggregati sono più deboli come la sabbia standard, azolo e vulcanica, mentre nel caso della sabbia basaltica che ha delle ottime prestazioni meccaniche, l'aumento del rapporto aggregato su cemento ne peggiora le prestazioni, con un ragionamento speculare rispetto a quello precedente;
4. Già a 7 giorni, e resistenze a compressione delle malte utilizzate sono molto elevate e corrispondenti a circa 90 MPa, con delle prestazioni più importanti per le malte aventi aggregato basaltico.

Utilizzando tali riflessioni ed esperienze sui materiali adottati, si è proceduto a sviluppare la seconda campagna di prove, con l'obiettivo di:

- Consolidare i risultati ottenuti nella prima campagna di prove,
- Utilizzare dei materiali aggiuntivi al fine di ridurre la porosità e quindi aumentarne la resistenza,
- Ottimizzare i mix design,
- Avere un approccio maggiormente ecologico e quindi introdurre dei materiali che siano degli scarti industriali quali il fumo di silice, oppure provengano da lavorazioni che servono a ridurre i rifiuti o le lavorazioni industriali quali il biochar.

4.3.4 Seconda campagna di prove

Grazie ai risultati precedentemente discussi, si è organizzata una seconda campagna di prove con la collaborazione del dott.ing. Antonino Sciarrone, con la quale si sono introdotte nelle miscele anche altri elementi molto importanti, quali il biochar, il fumo di silice e il filler in alcune miscele che sono raffigurate nella tabella sotto riportata.

La seconda campagna di prove ha avuto il pregio di esaminare malte di esaminare campioni che si differenziano per diversi range quantitativo di:

- Rapporto acqua/cemento, che varia del 39%, 37% e 27,00%;

- Rapporto di aggregato/cemento di 274%, 127%; 89% e 72%;
- Presenza di fumo di silice fino al 15% del cemento;
- Presenza di biochar fino al valore del 7.47% del cemento;
- Presenza di filler fino al 12.29% del cemento;
- Compresenza di biochar, silice o filler;
- Diametro massimo degli aggregati di 1 o 3 mm,
- Utilizzo degli aggregati adottati nella prima campagna di test.

La metodologia seguita per la realizzazione dei provini e per l'esecuzione dei test, è la medesima di quella adottata nella prima campagna di prove e allo stesso modo le prove si sono svolte sia presso i laboratori dell'Università di Messina che al Politecnico di Torino.

Pertanto le miscele che si sono realizzate sono elencate nelle tabelle sotto riportate in sequenza, evidenziando le malte che includevano solo biochar, solo silice e biochar con silice:

Tabella 14: miscele sviluppate che includono solo il biochar

Materiale/sigla	HPCBC1 19-02	HPCBC2 19-02	HPCBC2 0,5 21-02	HPCBS+S	HPCBC2 27-02	HPCBC 1-03	HPCBC1 BIS	HPCBC 0,5 01-03	HPCMM 01-03	HPCMI 21-03
CEM I 52,5 R	286,00	322,00	322,00	256,50	256,50	256,50	256,50	322,00	322,00	207,25
Sabba Basalto (D1)										
Sabbia Basalto (D3)										
Sabbia Vulcanica (D1)	233	233	233	327,5	327,5	327,5	327,5	233	233	568,25
Sabbia Standard										
Sabbia Azolo (D1)										
Sabbia Azolo (D3)										
Acqua	77,50	87,50	87,50	69,25	69,25	69,25	69,25	87,50	87,50	105,70
Superfluidificante	21,25	21,25	21,25	16,67	16,67	21,80	18,20	12,84	16,10	
Biochar	50,00	56,00	28,00	22,05	19,67	22,05	22,05	28,00	28,00	47,00
Fumo di silice										
Filler										
a/c	27,10%	27,17%	27,17%	27,00%	27,00%	27,00%	27,00%	27,17%	27,17%	51,00%
aggregato/cemento	81,47%	72,36%	72,36%	127,68%	127,68%	127,68%	127,68%	72,36%	72,36%	274,19%
additivo s.f./cemento	7,43%	6,60%	6,60%	6,50%	6,50%	8,50%	7,10%	3,99%	5,00%	0,00%
biochar/cemento	17,48%	17,39%	8,70%	8,60%	7,67%	8,60%	8,60%	8,70%	8,70%	22,68%
fumo di silice/cemento	0,00%	0,00%	0,00%	27,00%	27,00%	27,00%	27,00%	27,17%	27,17%	51,00%
filler/cemento										

Materiale/sigla	HPCBC1 19-02	HPCBC2 19-02	HPCBC2 0,5 21-02	HPCFMI BIS 21-03	HPCSFMI I BIS 25-03	HPCSFMI 2 BIS 25-03	HPCBC 89
CEM I 52,5 R	286,00	322,00	322,00	207,25	207,25	207,25	322,00
Sabba Basalto (D1)							
Sabbia Basalto (D3)							
Sabbia Vulcanica (D1)	233	233	233	568,25	568,25	568,25	
Sabbia Standard							
Sabbia Azolo (D1)							233
Sabbia Azolo (D3)							
Acqua	77,50	87,50	87,50	93,20	76,70	80,40	87,50
Superfluidificante	21,25	21,25	21,25	24,90	20,72	12,40	16,00
Biochar	50,00	56,00	28,00	47,00	23,50	10,40	28,00
Fumo di silice							
Filler							
a/c	27,10%	27,17%	27,17%	44,97%	37,01%	38,79%	27,17%
aggregato/cemento	81,47%	72,36%	72,36%	274,19%	274,19%	274,19%	72,36%
additivo s.f./cemento	7,43%	6,60%	6,60%	12,01%	10,00%	5,98%	4,97%
biochar/cemento	17,48%	17,39%	8,70%	22,68%	11,34%	5,02%	8,70%
fumo di silice/cemento	0,00%	0,00%	0,00%	44,97%	37,01%	38,79%	27,17%
filler/cemento							

Materiale/sigla	HPCBC+S	HPCBC+S 1	HPCBC 89 1	HPCBC+S 2	HPCBC 89 2	HPCBC+S 3	HPCBC+S 4
CEM I 52,5 R	256,50	256,50	322,00	256,50	322,00	256,50	256,50
Sabba Basalto (D1)					233	327,5	327,5
Sabbia Basalto (D3)							
Sabbia Vulcanica (D1)							
Sabbia Standard			233	327,5			
Sabbia Azolo (D1)	327,5						
Sabbia Azolo (D3)		327,5					
Acqua	69,25	69,25	87,50	69,25	87,50	69,26	69,25
Superfluidificante	16,60	16,67	8,00	8,30	11,20	10,50	16,67
Biochar	19,67	19,67	28,00	19,67	28,00	19,67	19,67
Fumo di silice							
Filler							
a/c	27,00%	27,00%	27,17%	27,00%	27,17%	27,00%	27,00%
aggregato/cemento	127,68%	127,68%	72,36%	127,68%	72,36%	127,68%	127,68%
additivo s.f./cemento	6,47%	6,50%	2,48%	3,24%	3,48%	4,09%	6,50%
biochar/cemento	7,67%	7,67%	8,70%	7,67%	8,70%	7,67%	7,67%
fumo di silice/cemento	27,00%	27,00%	27,17%	27,00%	27,17%	27,00%	27,00%
filler/cemento							

Tabella 15: miscele sviluppate solo il fumo di silice come aggiunta minerale

Materiale/sigla	HPCFS1 27-02	HPCFS1 bis 27-02	HPCFS+S 06-03
CEM I 52,5 R	477,00	322,00	256,50
Sabba Basalto (D1)			
Sabbia Basalto (D3)			
Sabbia Vulcanica (D1)	344,5	233	327,5
Sabbia Standard			
Sabbia Azolo (D1)			
Sabbia Azolo (D3)			
Acqua	128,40	86,90	69,20
Superfluidificante	54,75	48,30	19,20
Biochar			
Fumo di silice	56	48,3	19,7
Filler			
a/c	26,92%	26,99%	26,98%
aggregato/cemento	72,22%	72,36%	127,68%
additivo s.f./cemento	11,48%	15,00%	7,49%
biochar/cemento	0,00%	0,00%	0,00%
fumo di silice/cemento	26,92%	26,99%	26,98%
filler/cemento			

Tabella 16: miscele sviluppate con aggiunta minerale sia il biochar che il fumo di silice

Materiale/sigla	HPCBCFSMM 50-50 6-03	HPCBCFSMM 1,50 6-03	HPCBCFS+S 50-50 6-03	HPCBCFS+S 1,5 6-03	HPCBCFS+S 1,5 21-03	HPCBCFS+S 50	HPCBCFS+S 1-5
CEM I 52,5 R	322,00	322,00	256,50	256,50	256,50	256,50	256,50
Sabba Basalto (D1)							
Sabbia Basalto (D3)							
Sabbia Vulcanica (D1)	233	233	327,5	327,5	327,5		
Sabbia Standard							
Sabbia Azolo (D1)						327,5	327,5
Sabbia Azolo (D3)							
Acqua	87,50	875,00	69,20	69,20	69,20	69,20	69,20
Superfluidificante	16,10	16,10	16,70	16,70	19,30	16,60	16,60
Biochar	14	22,3	9,9	15,8	15,8	9,9	15,8
Fumo di silice	1	4,8	9,9	3,9	3,9	9,9	3,9
Filler							
a/c	27,17%	271,74%	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%
aggregato/cemento	72,36%	72,36%	127,68%	127,68%	127,68%	127,68%	127,68%
additivo s.f./cemento	5,00%	5,00%	6,51%	6,51%	7,52%	6,47%	6,47%
biochar/cemento	4,35%	6,93%	3,86%	6,16%	6,16%	3,86%	6,16%
fumo di silice/cemento	27,17%	271,74%	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%
filler/cemento							

Materiale/sigla	HPCBCFS 50	HPCBCFS+S 1-5 BIS	HPCBCFS+S 50 BIS	HPCBCFS+S 1-5 TRIS	HPCBCFS+S 50 TRIS	HPCBCFS+S 1-5 QUAD	HPCBCFS+S 50 QUAD
CEM I 52,5 R	256,50	256,50	256,50	256,50	256,50	256,50	256,50
Sabba Basalto (D1)					327,5	327,5	
Sabbia Basalto (D3)							327,5
Sabbia Vulcanica (D1)							
Sabbia Standard			327,5	327,5			
Sabbia Azolo (D1)							
Sabbia Azolo (D3)	327,5	327,5					
Acqua	69,20	69,20	69,20	69,20	69,20	69,20	69,20
Superfluidificante	16,60	16,60	8,30	8,30	10,50	10,50	9,60
Biochar	9,9	15,8	99	15,8	9,9	15,8	9,9
Fumo di silice	9,9	3,9	9,9	3,9	9,9	3,9	9,9
Filler							
a/c	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%
aggregato/cemento	127,68%	127,68%	127,68%	127,68%	127,68%	127,68%	127,68%
additivo s.f./cemento	6,47%	6,47%	3,24%	3,24%	4,09%	4,09%	3,74%
biochar/cemento	3,86%	6,16%	38,60%	6,16%	3,86%	6,16%	3,86%
fumo di silice/cemento	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%	26,98%
filler/cemento							

4.3.5 Analisi dei risultati della seconda campagna di prove

I test hanno evidenziato delle importanti peculiarità sul comportamento dei provini, con particolare riguardo ai test che comprendono gli additivi di biochar e fumo di silice.

Al fine di poter evidenziare e confrontare in maniera critica i risultati, è stata predisposta una tabella che oltre ad evidenziare le tensioni si rottura alla compressione e alla flessione, ne mostri anche i rapporti tra i materiali utilizzati e la stampabilità.

Tabella 17: sintesi dei test contenenti aggregato di sabbia Vulcanica con diametro 1 mm e biochar, maturazione 28 giorni

Mix Design	σc [MPa]	σf [MPa]	Agg./Cem.	Super Fluid. / Cem	Biochar/ Cem	M.M./ Cem	Acqua/ Cem	STAMPABILITA'
HPCBC1 BIS 01-03	75	9	127%	7,10%	8,60%	0%	27%	SI
HPCBC 0,5 01-03	60	8	72,20%	4,00%	8,70%	0%	27%	SI
HPCBCMM1 01-03	65	9	72,4	5,00%	8,70%	1%	27%	SI
HPCMI 21-03	62	11	274,20%	0%	22,70%	0%	51%	SI
HPCSFMI BIS	48	1	274,20%	12%	22,70%	0%	45%	SI
HPCSFMI 1 BIS	63	13	274,20%	10%	11,30%	0%	37%	SI
HPCSFMI 2 BIS	74	13	274,20%	6,00%	5,00%	0%	39%	NO

Dalla tabella sopra riportata, è facile verificare che i valori più alti delle resistenze sono ottenuti per alti valori di aggregato su cemento, circa 274%, e bassi rapporti di biochar su cemento con valori ottimali compreso tra il 5-9%. La presenza del biochar sembra che fornisca all'impasto delle buone prestazioni meccaniche anche a rapporti di acqua su cemento alti, come al 37-39% purchè sia comunque presente del superfluidificante, che quindi mantiene una elevata importanza per la costipazione delle malte.

Di seguito si riportano invece i risultati ottenuti con le malte che sono state realizzate con il fumo di silice e sabbia vulcanica di diametro 1 mm, ottenendo quindi degli impasti del tipo *Densified with Small Particles* (DSP) [115] [116], con lo scopo di verificare la lavorabilità dell'aggiunta del fumo di silice.

Tabella 18: sintesi dei test contenenti aggregato di sabbia Vulcanica con diametro 1 mm e fumo di silice, maturazione 28 giorni

Mix Design	σc [MPa]	σf [MPa]	Agg./Cem.	Super Fluid. / Cem	Fumo di silice/Cem	STAMPABILITA'
HPCFS1 27-02	78,00	10,00	72,50%	11,50%	11,70%	no
HPCFS1 BIS 27-03	73,00	7,00	72,40%	15,00%	15,00%	no
HPCFS+S 06-03	105,00	11,00	127,70%	7,50%	7,70%	SI

Dalla verifica dei risultati con i provini contenenti fumo di silice, è possibile verificare che il fumo di silice influisca negativamente sulla lavorabilità delle malte per quantitativi di fumo dii silice elevati. Inoltre è importante notare che l'aumento della quantità di aggregato influisce molto positivamente sulle caratteristiche meccaniche dei provini, con incrementi medi del 28% circa della resistenza a compressione e del 23% delle resistenze medie a flessione rispetto agli altri provini, che il quantitativo ottimale della quantità di fumo di silice da utilizzare nelle miscele è compreso tra il 7-8% e che le resistenze che si riescono a raggiungere risultano notevolmente maggiori rispetto a quelle del biochar, indipendentemente dalla quantità di fumo di silice applicata.

Infine si raffigurano i risultati ottenuti per la terza tipologia di campione preparati, quelli in cui il fumo di silice è stato parzialmente sostituito con il biochar, in una duplice ottica di controllo dei costi e riduzione dell'impatto ambientale.

Tabella 19: sintesi dei test contenenti aggregato di sabbia Vulcanica con diametro 1 mm e additivo composto sia dal fumo di silice che dal biochar, maturazione 28 giorni

Mix Design	σc [MPa]	σf [MPa]	Agg./Cem.	Super Fluid. /	Biochar/Cem	M.M./Cem	Acqua/Cem	STAMPABILITA'
HPCBCSFMM 50-50 06-03	88	5	72,40%	5,00%	4,30%	4,30%	1%	SI
HPCBCSFMM 1,5 06-03	82	5	72,40%	5,00%	1,50%	6,90%	1%	SI
HPCBCFS+S 50-50 06-03	102	13	127,70%	6,50%	3,90%	3,90%	0%	SI
HPCBCFS+S 1,5 0,6-03	86	13	127,70%	6,50%	1,50%	6,20%	0%	SI
HPCBCFS+S 1,5	85	12	127,70%	7,50%	1,50%	6,20%	0%	SI

Sono state realizzate miscele con dei rapporti variabili di biochar su fumo di silice, variabili da 1,30 a 4,30% ottenendo dei risultati sostanzialmente uguali per le resistenze a compressione. Si evidenzia che anche in questo caso l'aumento del rapporto aggregato su cemento comporta un miglioramento delle resistenze meccaniche, maggiormente marcato per le resistenze di rottura per flessione.

È possibile plottare tutte le resistenze a flessione e compressione dei singoli provini al fine di evidenziarne le peculiarità.

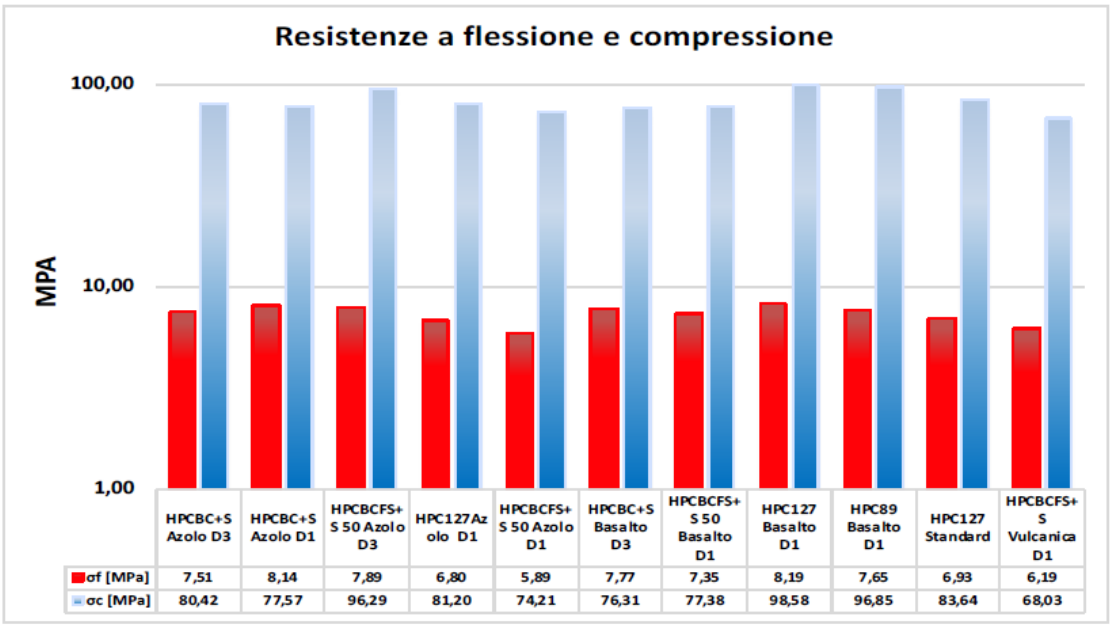


Figura 82: istogramma relativo alle resistenze meccaniche delle malte come da norma JCI-S-001-2003 per un tempo di maturazione di 28 giorni

Si evidenzia che tutte le malte hanno delle resistenze a compressione superiore ai 70 MPa tranne la HC BC+FS+S vulcanica che comunque raggiunge i 68 MPa di resistenza a compressione ed i 6 MPa a flessione.

Avendo i dati di tutte i test, è possibile svolgere dei confronti molto interessanti che riguardano le prestazioni meccaniche raggiungibili a seconda della tipologia di aggregato adottato e di come questa scelta influenzi anche le condizioni di rottura.

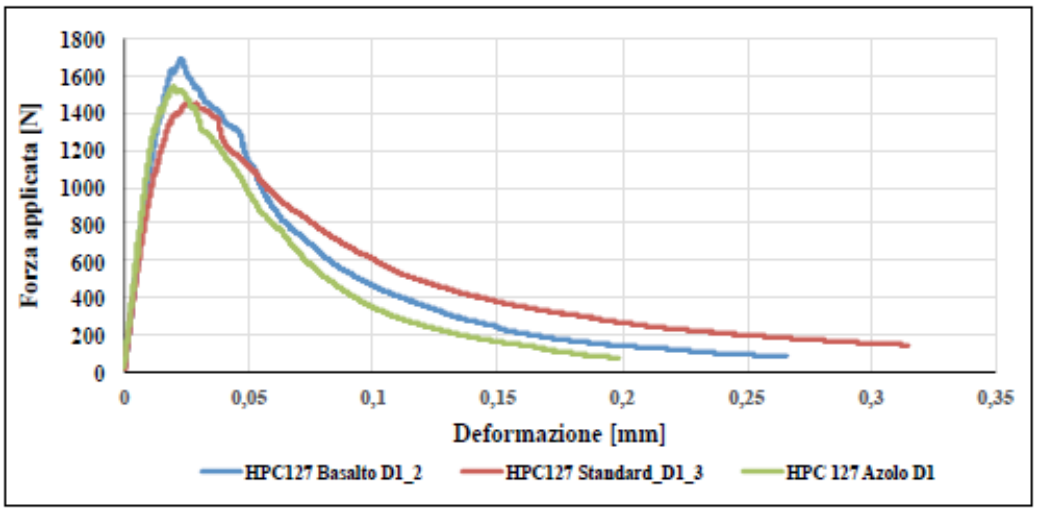
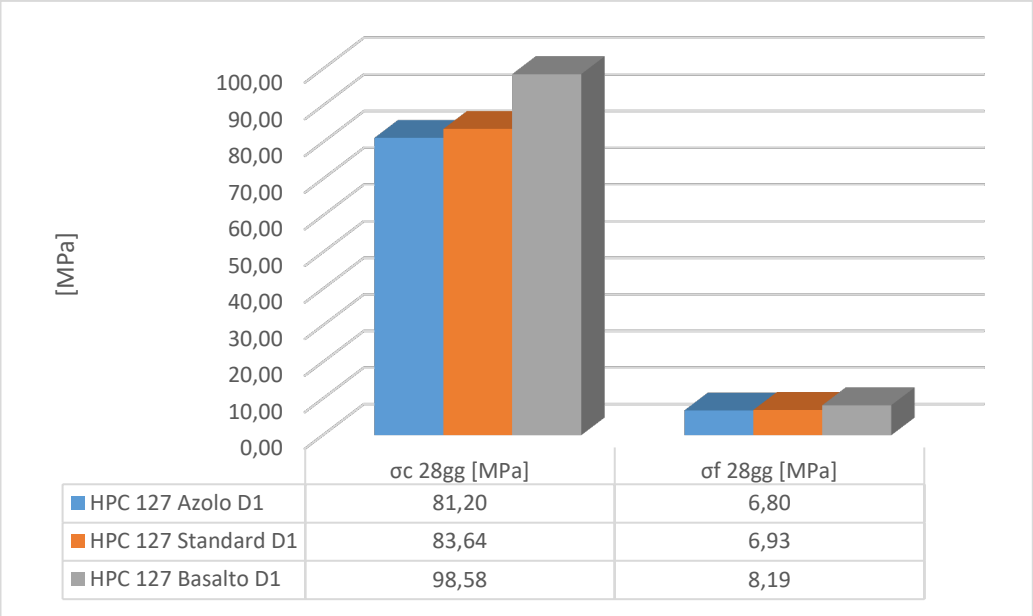


Figura 83: curve forza-deformazione per provini testati controllo della fessurazione per le malte con un rapporto aggregato su cemento di 127% e aggregato tipo azolo, standard e basalto e tempo di maturazione di 28 giorni.



	σc 28gg [MPa]	σf 28gg [MPa]
HPC 127 Azolo D1	81,20	6,80
HPC 127 Standard D1	83,64	6,93
HPC 127 Basalto D1	98,58	8,19

Figura 84: resistenze meccaniche per provini testati controllo della fessurazione per le malte con un rapporto aggregato su cemento di 127% e aggregato tipo azolo standard e basalto e tempo di maturazione di 28 giorni

Si evidenzia che le prestazioni meccaniche maggiormente elevate sono raggiunte dalla roccia basaltica, confermando i risultati della prima campagna di prove, tuttavia dallo studio delle curve di cui Figura 83, l'abbassamento delle prestazioni dei provini post picco risulta più marcato rispetto ai test realizzati con la sabbia di tipo standard, che quindi risulta avere una maggiore energia di fratture come testimoniato dal seguente grafico.

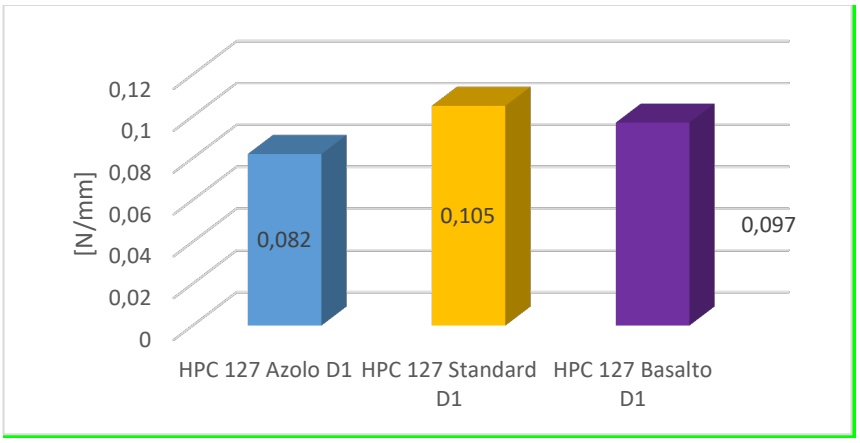


Figura 85: rilevamento delle diverse energie di frattura per provini testati controllo della fessurazione per le malte con un rapporto aggregato su cemento di 127% e aggregato tipo azolo standard e basalto e tempo di maturazione di 28 giorni

Il comportamento della roccia basaltica inoltre non sembra essere molto influenzato dal rapporto tra aggregato e cemento adottato come si evidenzia nella Figura 86:

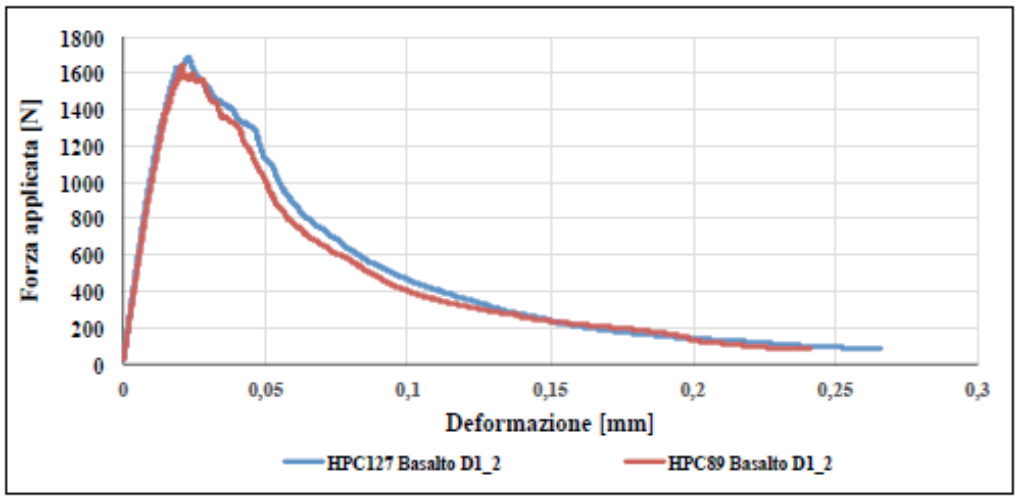


Figura 86: confronto tra risultati utilizzando aggregato basaltico/cemento pari al 127% e 89%

Questa conformità dei risultati si può spiegare principalmente dal fatto che la distribuzione granulometrica per le rocce basaltiche sono molto buone e quasi corrispondenti alla curva teorica di Bolomey, per cui il rapporto aggregato su cemento influenza relativamente i risultati ottenuti mantenendo anche una buona lavorabilità.

Dai risultati fin qua mostrati, si evidenzia come l'utilizzo della sabbia di frantumazione basaltica risulta essere quella che offre le migliori prestazioni meccaniche e relative all'energia di frattura, pari a un miglioramento delle resistenze a compressione pari al 17.86% rispetto all'utilizzo della sabbia standard e del 21.40% in confronto all'adozione dell'azolo, che rappresenta l'aggregato meno prestante, e rispettivamente un miglioramento del 18.18% e del 20.44% per le resistenze a flessione. Se si tiene conto invece dell'energia di frattura, l'aggregato che offre condizioni maggiormente favorevoli è la sabbia standard, che ha prestazioni superiori al basalto del 8% e dell'azolo del 28%.

Nella Figura 87 è possibile confrontare i risultati del test di trazione indiretta che possiedono aggregati differenti ma con diametro di 1 mm, ossia basalto, sabbia vulcanica e azolo a cui agli impasti è stato aggiunto sia il biochar che il fumo di silice.

Anche in questo caso il basalto è l'aggregato che conferisce maggiori resistenze meccaniche ai campioni, ma l'aggiunta sia di fumo di silice che di biochar va ad incrementare anche l'energia di frattura che risulta superiore a quella degli altri provini recuperando quindi il gap.

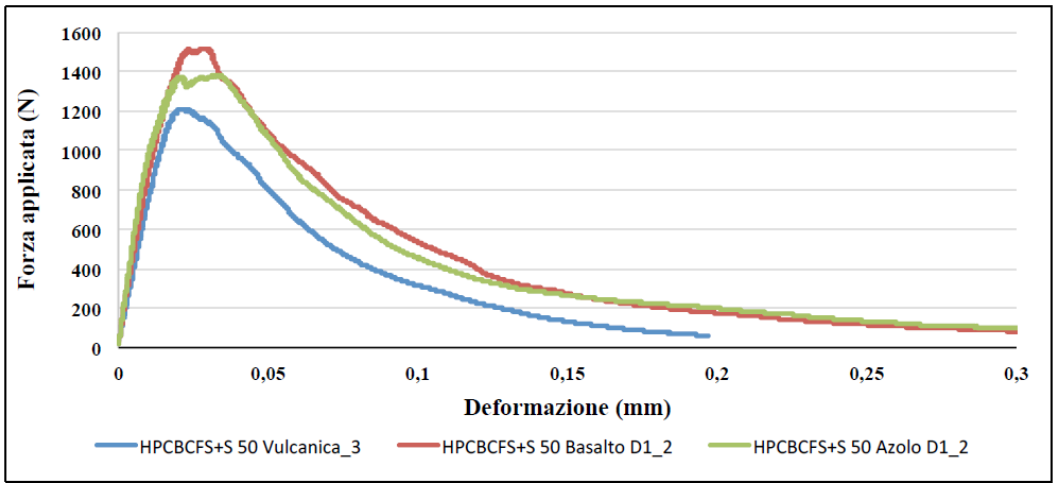
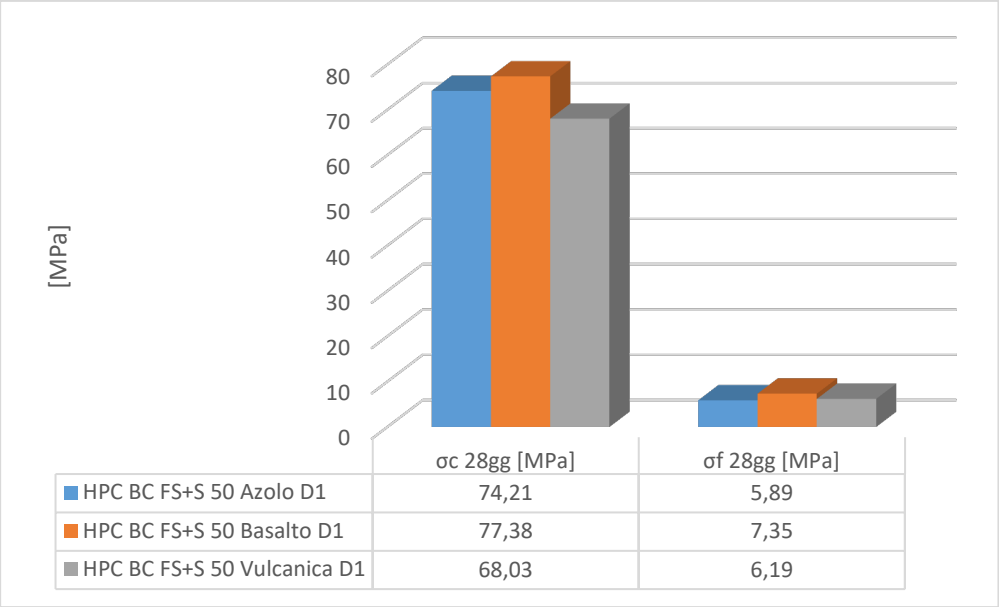


Figura 87: curve forza-deformazione per provini testati controllo della fessurazione per le malte con un rapporto aggregato su cemento di 127% e aggregato tipo azolo standard e basalto e tempo di maturazione di 28 giorni

Le ottime prestazioni del basalto vengono confermate anche dalla curva che caratterizza la resistenza a compressione dei campioni, come evidenziato in Figura 88, dove le resistenza del basalto risultano superiori rispetto a quelle dell'azolo del 4% e rispetto alla sabbia vulcanica del 13%, mentre le resistenza a trazione hanno degli incrementi ancora più rilevanti e pari al 24% sull'azolo e del 18% sulla sabbia vulcanica.



	σc 28gg [MPa]	σf 28gg [MPa]
HPC BC FS+S 50 Azolo D1	74,21	5,89
HPC BC FS+S 50 Basalto D1	77,38	7,35
HPC BC FS+S 50 Vulcanica D1	68,03	6,19

Figura 88: resistenze meccaniche per provini testati controllo della fessurazione per le malte con aggregato tipo azolo, standard e basalto additivati con biochar e silice e tempo di maturazione di 28 giorni

Anche l'energia di rottura del materiale con il basalto ha dei valori maggiori come già evidenziato in questo paragrafo, ed esattamente superiori a quelli dell'azolo del 24% e del 38% rispetto alla sabbia vulcanica.

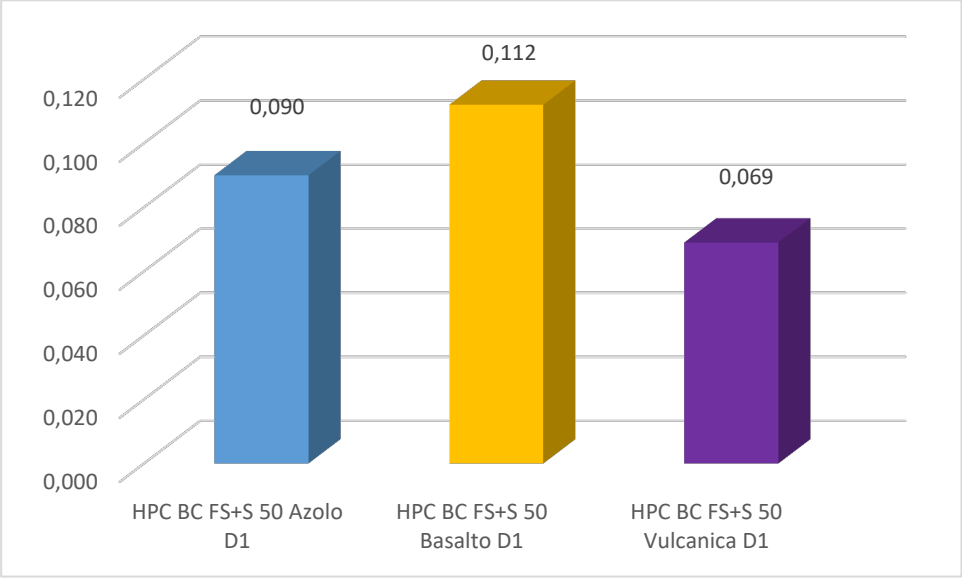


Figura 89: istogramma dell'energia di frattura di provini testati controllo della fessurazione per le malte con aggregato tipo azolo, standard e basalto additivati con biochar e silice e tempo di maturazione di 28 giorni

Infine, a dimostrazione della bontà della sperimentazione e della possibilità di riprodurre i risultati, si stampano i grafici forza-spostamento (apertura delle fessure) di due serie di provini, quelli HPC BC+S Azolo D1 e HPC BC FS+S50 Azolo D3, ma risultati simili sono ottenuti anche per gli altri impasti.

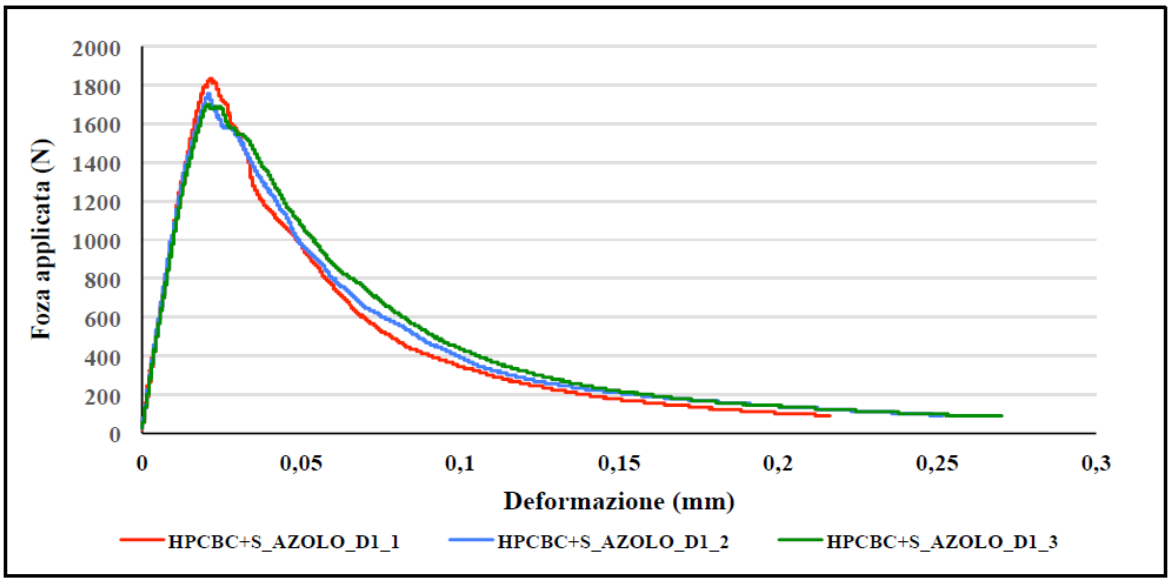


Figura 90: confronto tra i risultati ottenuti dai test di malta HPC BC+S Azolo D1 con la stessa miscela

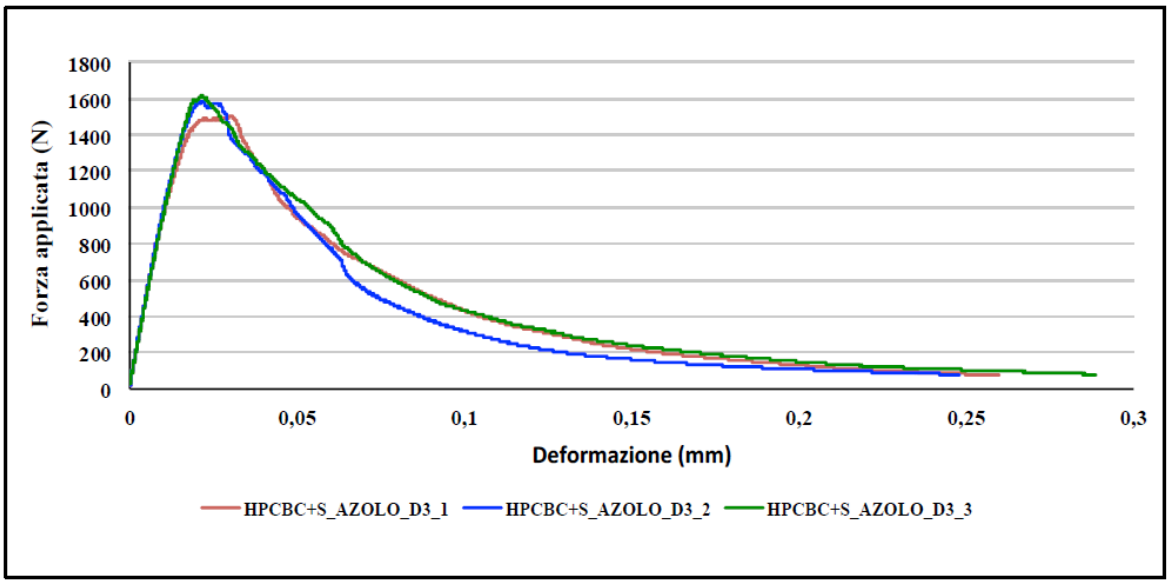


Figura 91:confronto tra i risultati ottenuti dai test di malta HPC FS+S 50 Azolo D3 con la stessa miscela

Si vuole indagare adesso come le aggiunte minerali riescano a influenzare le miscele. Per svolgere questa ricerca si prendono in considerazione le malte caratterizzate da dei valori costanti relativi al rapporto tra acqua/cemento, aggregato/cemento, diametro massimo e che si differenziano solo per l'aggiunta minerale, quale ad esempio la malta HPC 127 Azolo D1, la malta HPC BC+s Azolo D1 e infine la malta HPC BC FS+S 50 Azolo D1, di cui si riportano i relativi grafici.

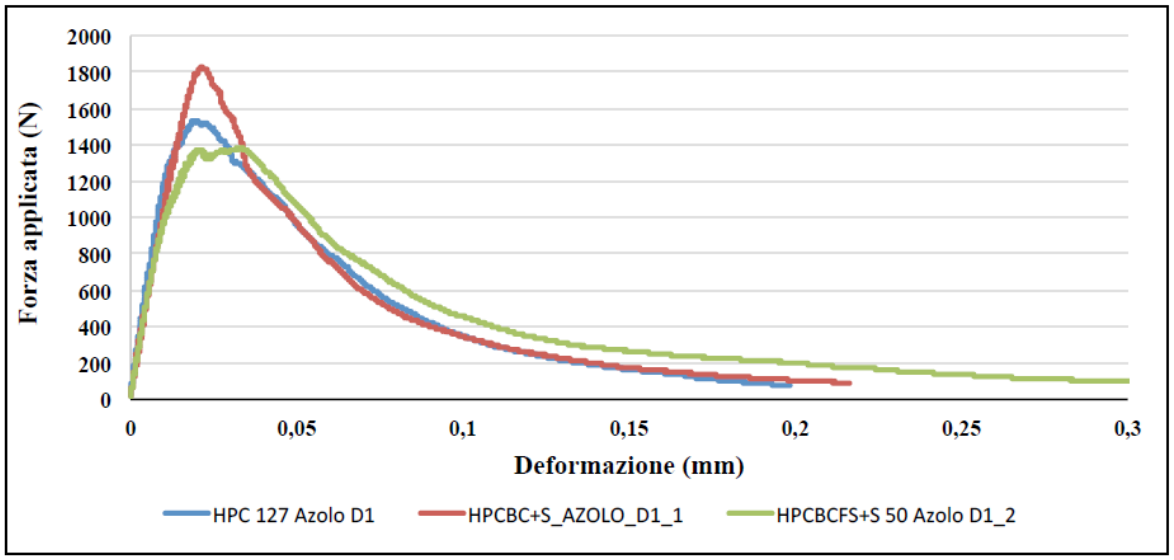


Figura 92: caratterizzazione meccanica delle tre malte con azolo come aggregati, aventi costanti rapporti aggr/c, a/c ma con aggiunte o meno di minerali

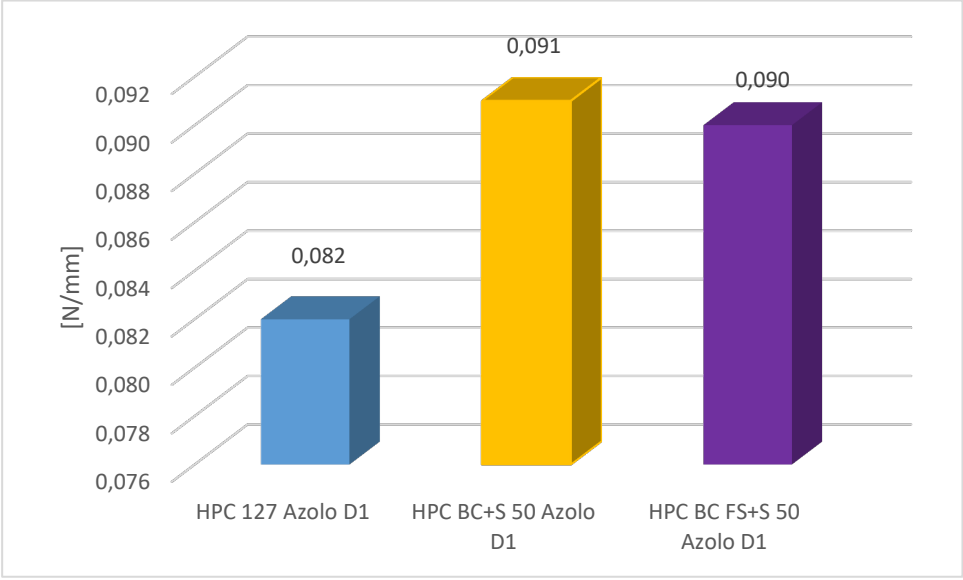


Figura 93: energia di frattura per le tre malte con azolo come aggregati, aventi costanti rapporti aggr/c, a/c ma con aggiunte o meno di minerali

Si può verificare da tali grafici come le aggiunte minerali contribuiscano ad aumentare l'energia di frattura, perché rendono più tortuosa la propagazione del crack, con un incremento dei valori del 10% circa.

Nel caso dell'azolo tuttavia, si nota un comportamento opposto rispetto a quello degli altri materiali sull'aumento delle resistenze meccaniche, perché la miscela che beneficia dell'aggiunta del solo biochar ha un aumento delle resistenze superiori rispetto al caso della silice. Questo può essere dovuto al fatto che l'azolo è l'aggregato meno performante dal punto di vista meccanico e quindi beneficia maggiormente dell'effetto di diminuzione della porosità effettuata dal biochar.

Un altro aspetto che merita di essere approfondito è quello della valutazione delle prestazioni meccaniche sulla base del rapporto aggregato su cemento. Tale rapporto è molto importante anche dal punto di vista ambientale, perché si vedrà successivamente che l'elemento che ha il maggior costo energetico all'interno del bilancio di emissione della CO_2 è senza dubbio il cemento, per cui una attenta valutazione del rapporto aggregato su cemento permette di abbassare in maniera notevole l'emissione di CO_2. A tal fine, si prende ad esempio i provini HPC 89 Basalto D1 e HPC 127 Basalto D1 e se ne riportano i grafici esplicativi.

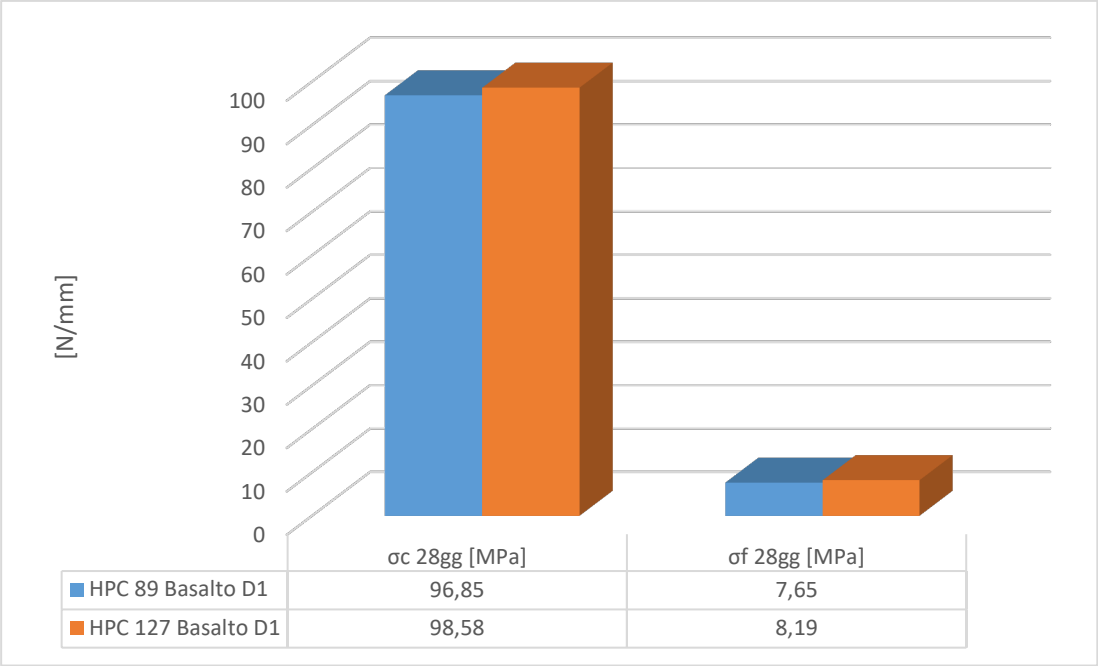


Figura 94: comparazione delle prestazioni meccaniche tra malte a base basalto che hanno i medesimi rapporti a meno del valore di aggregato su cemento

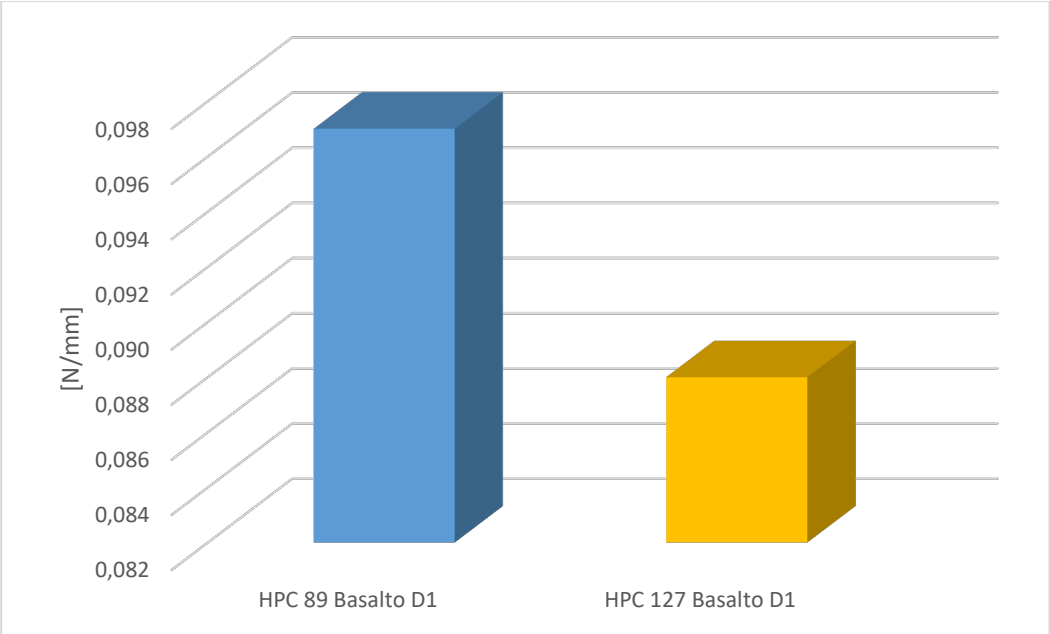


Figura 95: comparazione dell'energia di frattura tra malte a base basalto che hanno i medesimi rapporti a meno del valore di aggregato su cemento

Da tale confronto, è possibile notare che le caratteristiche meccaniche non risultano sostanzialmente influenzate dal rapporto aggregato su cemento per piccole variazioni di quantità, mentre l'energia di frattura risulta essere maggiore per il diametro massimo dell'aggregato inferiore probabilmente perché la frattura avviene per la rot-

tura della pasta cementizia e quindi l'avere l'aggregato di dimensioni inferiori comporta una linea di frattura di dimensione maggiore. L'aumento dell'energia di frattura è di circa il 10.2%

4.3.6 Riflessioni critiche sui risultati della seconda campagna di prove

La seconda campagna di prove che è stata realizzata implementando le miscele di malte modificate della prima campagna sperimentale con due materiali aggiuntivi: il biochar e il fumo di silice, utilizzati singolarmente oppure in simbiosi.

Da tale campagna di prove è stato possibile mettere a confronto un grande numero di miscele, che variavano tra di loro per uno o più parametri al fine di poter rilevare il maggior numero di informazioni possibili. Tra quelle più rilevanti si evidenzia che:

1. L'aggregato basaltico si conferma essere quello che manifesta maggiori resistenze meccaniche e valori elevati di energia di frattura, superato solo nel caso di provini bianchi dalla sabbia standard. Tuttavia qualora si aggiunga all'impasto elementi fini quali il biochar e la silice, l'impasto a base di basalto ha il maggiore aumento dell'energia di frattura e si ritrova ad essere il materiale più prestante;
2. Gli impasti a cui viene aggiunto modesti quantitativi di biochar, compresi tra il 5-6% risultano beneficiare di un aumento delle resistenze meccaniche sia della compressione che alla flessione, permettendo anche di aumentare il quantitativo di acqua all'interno dell'impasto dal valore di a/c dal 27% al 37% senza consistenti variazioni di proprietà meccaniche.
3. Il biochar permette di aumentare il rapporto a/c dell'impasto a parità di resistenze meccaniche della malta, e questo comportamento può essere ascrivibile al fatto che l'acqua aggiuntiva viene assorbita dal biochar senza tuttavia legarsi chimicamente, e potrebbe essere rilasciata dal biochar alla pasta cementizia durante la fase di idratazione, assumendo quindi una funzione similare ai polimeri super-assorbenti.
4. Il biochar è un elemento fino, può aiutare a ridurre la porosità interstiziale del conglomerato, aumentando sempre l'energia di frattura del campione;

5. Da esperimenti svolti tuttavia, il biochar risulta aumentare la viscosità dell'impasto, pertanto è consigliato mantenere una quantità di biochar inferiore al 6% rispetto al cemento;
6. Per le malte, è consigliabile mantenere dei valori di aggregato su cemento relativamente alti, ossia di almeno il 127%. Tale prescrizione è confermata oltre che da aspetti puramente meccanici/ingegneristici, anche per ridurre quello che è l'impatto ecologico per la produzione della malta, come sarà meglio specificato nel prossimo capitolo,
7. Le malte che applicano metodologie DSP tramite l'aggiunta di silice, hanno un comportamento meccanico superiore a quello con l'aggiunta del solo biochar, ma non di biochar e fumo di silice insieme;
8. Le malte a cui si aggiunge il fumo di silice hanno un comportamento dissipativo inferiore. Questo è noto in letteratura in quanto il fumo di silice, cha ha un comportamento pozzolanico, aumenta il comportamento fragile della miscela;
9. L'utilizzo di un rapporto tra aggregato su cemento più alto porta dei lievi benefici a livello delle resistenze meccaniche, a discapito dell'energia di frattura;
10. La qualità dell'aggregato risulta influenzare in maniera consistente le caratteristiche meccaniche, e tali differenze vengono accorciate con l'aggiunta dei minerali. Per esempio nel basalto l'aggiunta di biochar e silice diminuisce le resistenze meccaniche del 21.5%;
11. L'aggiunta di biochar all'azolo ne comporta una riduzione delle prestazioni meccaniche;
12. L'aggiunta di biochar e silice risulta influire positivamente le miscele che hanno prestazioni meccaniche più scadenti, quali per esempio l'azolo in cui l'aggiunta del biochar incrementa la resistenza a compressione del 19.7%; mentre risulta controproducente nelle altre miscele che hanno prestazioni meccaniche superiori. Questo comportamento può essere spiegato perché, tramite l'aggiunta minerale, si va a modificare il legame chimico-fisico della pasta di cemento e quindi anche il comportamento nella zona di transizione, nonché l'assortimenti granulometrico con l'aggiunta dei filler, e quindi il bene-

ficio prodotto dall'utilizzo di aggregati più o meno prestanti si riduce notevolmente;

13. I migliori risultati sulle resistenze a compressione si ottengono:
    a. Nella miscela senza aggiunte minerali e per il basalto con un maggiore rapporto aggregato su cemento, corrispondente alla HPC 127 basalto D1;
    b. Nella miscela in cui si è aggiunto il biochar con la miscela a base di azolo, quindi la HPC BC+S Azolo D3;
    c. Nella miscela in cui si aggiunge sia il biochar che la silice, quella con l'azolo avente denominazione HPC BC FS+S 50 Azolo D3.

Si riportano i risultati sperimentali in un'unica tabella riassuntiva, al fine di semplificarne la comparazione:

Tabella 20: sintesi delle resistenza a flessione/trazione dei test della seconda campagna di prove

Specimen ID		Flexural strength							
Identification	*n°*	*a0*	*h'*	*Fmax*	*Fmax*	*Fmax*	*σf*	*σf*	*σf*
[-]	*[-]*	*[mm]*	*[mm]*	*[N]*	*mean [N]*	*st.dev.*	*[MPa]*	*mean [Mpa]*	*st.dev.*
HPCBC+S Azolo D3	1	12	28	1504,477	1569,844	58,089	7,196	7,509	0,278
HPCBC+S Azolo D3	2	12	28	1589,499			7,603		
HPCBC+S Azolo D3	3	12	28	1615,555			7,727		
HPCBC+S Azolo D1	4	11,5	28,5	1835,734	1763,910	68,883	8,475	8,144	0,318
HPCBC+S Azolo D1	5	11,5	28,5	1757,595			8,114		
HPCBC+S Azolo D1	6	11,5	28,5	1698,402			7,841		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	1	11	29,000	1757,435	1770,181	32,866	7,836	7,893	0,147
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	2	11	29,000	1745,596			7,784		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	3	11	29,000	1807,511			8,060		
HPC127 Standard	1	11	29,000	1490,969	1479,139	24,075	6,648	6,595	0,107
HPC127 Standard	2	11	29,000	1495,011			6,666		
HPC127 Standard	3	11	29,000	1451,438			6,472		
HPC127Azolo D1	1	11,5	28,5	1456,993	1491,275	43,121	6,727	6,804	0,071
HPC127Azolo D1	2	11	29	1539,689			6,865		
HPC127Azolo D1	3	11,5	28,5	1477,144			6,820		
HPCBCFS+S 50 Azolo D1	1	11,5	28,5	1212,973	1275,964	95,114	5,600	5,891	0,439
HPCBCFS+S 50 Azolo D1	2	11,5	28,5	1385,375			6,396		
HPCBCFS+S 50 Azolo D1	3	11,5	28,5	1229,544			5,677		
HPCBC+S Basalto D3	1	13	27	1334,474	1511,095	279,461	6,865	7,773	1,438
HPCBC+S Basalto D3	2	13	27	1833,290			9,431		
HPCBC+S Basalto D3	3	13	27	1365,520			7,024		
HPCBCFS+S 50 Basalto D1	1	13	27	1348,869	1429,075	85,695	6,939	7,351	0,441
HPCBCFS+S 50 Basalto D1	2	13	27	1418,988			7,299		
HPCBCFS+S 50 Basalto D1	3	13	27	1519,367			7,816		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	1	13	27	1320,051025	1300,228	38,496	6,790	6,688	0,198
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	2	13	27	1324,772461			6,815		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	3	13	27	1255,859863			6,460		
HPC127 Basalto D1	1	12,500	27,5	1670,67749	1651,854	47,448	8,284	8,191	0,235
HPC127 Basalto D1	2	12,500	27,5	1687,001465			8,365		
HPC127 Basalto D1	3	12,500	27,5	1597,881714			7,923		
HPC89 Basalto D1	1	12,500	27,5	1437,844238	1542,031	102,992	7,130	7,646	0,511
HPC89 Basalto D1	2	12,500	27,5	1643,784668			8,151		
HPC89 Basalto D1	3	12,500	27,5	1544,463745			7,658		
HPC127 Standard	1	12,500	27,5	1394,753662	1448,166	50,450	6,916	6,932	0,274
HPC127 Standard	2	12,500	27,5	1454,732788			7,214		
HPC127 Standard	3	11,000	29	1495,010742			6,666		
HPCBCFS+S 50 Vulcanica	1	12,500	27,5	1312,2729	1248,375	55,497	6,507	6,190	0,275
HPCBCFS+S 50 Vulcanica	2	12,500	27,5	1220,6323			6,053		
HPCBCFS+S 50 Vulcanica	3	12,500	27,5	1212,2185			6,011		

Tabella 21 sintesi delle resistenza a compressione dei test della seconda campagna di prove

Specimen ID		Compressive strength								
Identification	*n°*	*A*	*a*	*b*	*Fmax*	*Fmax*	*Fmax*	*σc*	*σc*	*σc*
[-]	*[-]*	*[mm2]*	*[N]*	*[N]*	*[N]*	*mean [N]*	*st.dev.*	*[MPa]*	*mean [Mpa]*	*st.dev.*
HPCBC+S Azolo D3	1	1600	127033,00	124308,00	125670,50	128670,83	6657,96	78,544	80,419	4,161
HPCBC+S Azolo D3	2	1600	122917,00	124563,00	136301,00			85,188		
HPCBC+S Azolo D3	3	1600	120941,00	127141,00	124041,00			77,526		
HPCBC+S Azolo D1	4	1600	121028,00	116943,00	118985,50	124111,00	4526,81	74,366	77,569	2,829
HPCBC+S Azolo D1	5	1600	128324,00	123247,00	125785,50			78,616		
HPCBC+S Azolo D1	6	1600	127562,00	127562,00	127562,00			79,726		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	1	1600,000	155796,00	154093,00	154944,50	154061,333	1654,190	96,840	96,288	1,034
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	2	1600,000	154911,00	149395,00	152153,00			95,096		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	3	1600,000	154961,00	155212,00	155086,50			96,929		
HPC127 Standard	1	1600,000	114949,00	101897,00	108423,00	114646,67	10933,35	67,764	71,654	6,833
HPC127 Standard	2	1600,000	132221,00	122321,00	127271,00			79,544		
HPC127 Standard	3	1600,000	114991,00	101501,00	108246,00			67,654		
HPC127Azolo D1	1	1600	121048,00	106413,00	113730,50	129924,17	15930,85	71,082	81,203	9,957
HPC127Azolo D1	2	1600	148561,00	142596,00	145578,50			90,987		
HPC127Azolo D1	3	1600	131359,00	129568,00	130463,50			81,540		
HPCBCFS+S 50 Azolo D1	1	1600	92548,00	96366,00	94457,00	118743,50	36188,05	59,036	74,215	22,618
HPCBCFS+S 50 Azolo D1	2	1600	159131,00	161539,00	160335,00			100,209		
HPCBCFS+S 50 Azolo D1	3	1600	97985,00	104892,00	101438,50			63,399		
HPCBC+S Basalto D3	1	1600	116546,00	120067,00	118306,50	122101,17	4635,30	73,942	76,313	2,897
HPCBC+S Basalto D3	2	1600	127519,00	127016,00	127267,50			79,542		
HPCBC+S Basalto D3	3	1600,00	122159,00	119300,00	120729,50			75,46		
HPCBCFS+S 50 Basalto D1	1	1600,00	122211,00	126262,00	124236,50	123802,00	2064,83	77,65	77,38	1,29
HPCBCFS+S 50 Basalto D1	2	1600,00	125879,00	125351,00	125615,00			78,51		
HPCBCFS+S 50 Basalto D1	3	1600,00	129321,00	113788,00	121554,50			75,97		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	1	1600,00	106802,00	127502,00	117152,00	134134,83	15346,98	73,22	83,83	9,59
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	2	1600,00	149066,00	144954,00	147010,00			91,88		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	3	1600,00	144466,00	132019,00	138242,50			86,40		
HPC127 Basalto D1	1	1600,00	154840,00	145947,00	150393,50	157726,83	7381,46	94,00	98,58	4,61
HPC127 Basalto D1	2	1600,00	162723,00	167588,00	165155,50			103,22		
HPC127 Basalto D1	3	1600,00	154073,00	161190,00	157631,50			98,52		
HPC89 Basalto D1	1	1600,00	159278,00	168128,00	163703,00	154962,83	7619,99	102,31	96,85	4,76
HPC89 Basalto D1	2	1600,00	152834,00	146595,00	149714,50			93,57		
HPC89 Basalto D1	3	1600,00	152558,00	150384,00	151471,00			94,67		
HPC127 Standard	1	1600,00	133625,00	133906,00	133765,50	133830,33	6591,99	83,60	83,64	4,12
HPC127 Standard	2	1600,00	135817,00	145092,00	140454,50			87,78		
HPC127 Standard	3	1600,00	132221,00	122321,00	127271,00			79,54		
HPCBCFS+S 50 Vulcanica	1	1600,00	116065,00	123136,00	119600,50	108840,67	9821,91	74,75	68,03	6,14
HPCBCFS+S 50 Vulcanica	2	1600,00	98444,00	102268,00	100356,00			62,72		
HPCBCFS+S 50 Vulcanica	3	1600,00	104314,00	108817,00	106565,50			66,60		

Tabella 22: energia di frattura dei campioni della seconda campagna di prova

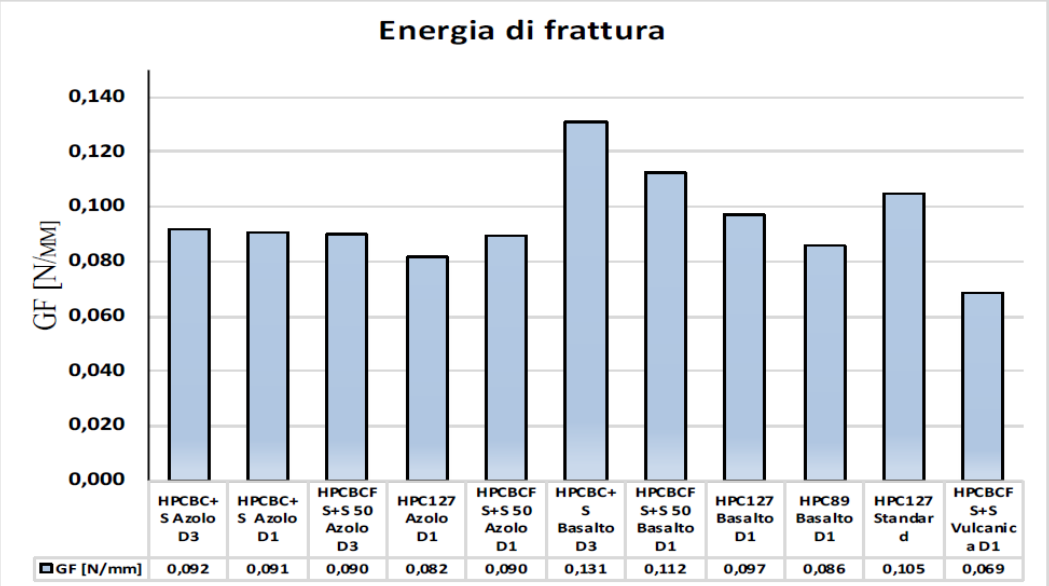


Tabella 23: dati di dettaglio dell'energia di frattura dei singoli campioni

Specimen ID		Fracture Energy									
Identification	*n°*	*W0*	*Alig*	*m1*	*m1*	*S/L*	*CMODc*	*W1*	*GF*	*GF*	*GF*
[-]	*[-]*	*[Nmm]*	*mm2*	*[g]*	*[kg]*	*[mm]*	*[mm]*	*[Nmm]*	*[N/mm]*	*mean [N/mm]*	*st.dev.*
HPCBC+S Azolo D3	1	119,696	1120	588,018	0,588	0,625	0,260	13,504	0,092	0,092	0,008
HPCBC+S Azolo D3	2	107,727	1120	587,819	0,588	0,625	0,248	12,893	0,084		
HPCBC+S Azolo D3	3	127,752	1120	592,085	0,592	0,625	0,289	15,017	0,099		
HPCBC+S Azolo D1	4	110,887	1140	592,383	0,592	0,625	0,216	11,253	0,083	0,091	0,007
HPCBC+S Azolo D1	5	122,196	1140	598,137	0,598	0,625	0,239	13,488	0,092		
HPCBC+S Azolo D1	6	129,239	1140	597,046	0,597	0,625	0,270	14,075	0,097		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	1	121,690	1160	589,803	0,590	0,625	0,224	11,650	0,089	0,090	0,005
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	2	118,207	1160	592,284	0,592	0,625	0,212	11,053	0,086		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	3	133,386	1160	586,331	0,586	0,625	0,207	10,763	0,096		
HPC127 Standard	1	145,696	1160	566,886	0,567	0,625	0,371	19,251	0,111	0,117	0,013
HPC127 Standard	2	142,765	1160	583,355	0,583	0,625	0,364	18,945	0,109		
HPC127 Standard	3	174,325	1160	567,084	0,567	0,625	0,447	23,208	0,133		
HPC127Azolo D1	1	108,138	1140	557,659	0,558	0,625	0,228	11,818	0,082	0,082	0,004
HPC127Azolo D1	2	106,540	1160	585,141	0,585	0,625	0,199	10,319	0,078		
HPC127Azolo D1	3	114,241	1140	561,330	0,561	0,625	0,249	12,909	0,086		
HPCBCFS+S 50 Azolo D1	1	107,608	1140	516,884	0,517	0,625	0,258	13,307	0,082	0,090	0,022
HPCBCFS+S 50 Azolo D1	2	143,847	1140	587,918	0,588	0,625	0,423	21,972	0,114		
HPCBCFS+S 50 Azolo D1	3	96,710	1140	522,142	0,522	0,625	0,200	10,346	0,073		
HPCBC+S Basalto D3	1	173,577	1080	617,483	0,617	0,625	0,406	21,167	0,140	0,131	0,015
HPCBC+S Basalto D3	2	144,395	1080	608,951	0,609	0,625	0,265	13,811	0,113		
HPCBC+S Basalto D3	3	172,404	1080	619,963	0,620	0,625	0,393	20,493	0,139		
HPCBCFS+S 50 Basalto D1	1	141,832	1080	597,443	0,597	0,625	0,417	21,678	0,119	0,112	0,006
HPCBCFS+S 50 Basalto D1	2	131,015	1080	600,320	0,600	0,625	0,324	16,842	0,107		
HPCBCFS+S 50 Basalto D1	3	139,327	1080	596,550	0,597	0,625	0,313	16,277	0,112		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	1	108,031	1080	563,711	0,564	0,625	0,240	12,476	0,087	0,088	0,004
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	2	104,410	1080	579,188	0,579	0,625	0,252	13,085	0,085		
HPCBCFS+S 50 Azolo D3	3	112,681	1080	595,062	0,595	0,625	0,302	15,737	0,093		
HPC127 Basalto D1	1	120,645	1100	625,420	0,625	1,25	0,240	13,221	0,094	0,097	0,005
HPC127 Basalto D1	2	132,230	1100	621,055	0,621	1,25	0,266	14,638	0,103		
HPC127 Basalto D1	3	120,746	1100	624,825	0,625	1,25	0,235	12,951	0,094		
HPC89 Basalto D1	1	97,643	1100	603,395	0,603	1,25	0,208	11,424	0,077	0,086	0,009
HPC89 Basalto D1	2	120,886	1100	609,328	0,609	1,25	0,241	13,256	0,094		
HPC89 Basalto D1	3	109,244	1100	611,729	0,612	1,25	0,226	12,418	0,086		
HPC127 Standard	1	117,821	1100	593,772	0,594	1,25	0,264	14,447	0,093	0,105	0,013
HPC127 Standard	2	136,126	1100	602,899	0,603	1,25	0,382	20,947	0,112		
HPC127 Standard	3	142,765	1160	583,355	0,583	1,25	0,364	19,922	0,109		
HPCBCFS+S 50 Vulcanica	1	88,494	1100	625,420	0,625	0,625	0,213	11,097	0,070	0,069	0,002
HPCBCFS+S 50 Vulcanica	2	84,330	1100	621,055	0,621	0,625	0,214	11,179	0,068		
HPCBCFS+S 50 Vulcanica	3	85,822	1100	624,825	0,625	0,625	0,197	10,282	0,068		

4.3.7 Terza campagna di prove

La terza campagna di indagini rispetto alle prime due ha focalizzato maggiormente l'attenzione sulla condizione di estrusibilità della malta e sui problemi a cui si incorre con il processo di estrusione, caratterizzato da una elevata meccanizzazione dei processi che non prevede la casseratura della struttura portante.

Per rendere maggiormente specializzata la ricerca, si è deciso di adoperare esclusivamente il basalto come aggregato, avendo rilevato che è il materiale che ha le migliori prestazioni meccaniche dalle prime due campagne di prove, sia per resistenze meccaniche che per energia di frattura.

Si è così proceduto alla produzione di 13 diverse miscele di malte, realizzate con la medesima metodologia delle prime due campagne di prove. Ogni miscela possiede delle caratteristiche ben specifiche per poter valutare l'ottimizzazione di una o più particolari caratteristiche. Per ogni miscela sono stati prodotti n. 3 campioni in maniera tale da avere dei valori mediati secondo normativa. Ogni provino è stato designato con una nomenclatura specifica che ne caratterizzasse già le caratteristiche peculiari ed è stata così definita:

- HPC: sigla iniziale per specificare che si tratta di un High Performance Concrete;
- Xxx: numero che rappresenta il rapporto in percentuale tra la sabbia basaltica e il cemento;
- XX: sigla che può essere presente per specificare se vi sono aggiunte, per esempio BC = biochar, FS = fumo di silice, S = super-fluidificante.
- Basalto (Dx): specifica il passante del vaglio, sono stati utilizzati o sabbie con diametro di 1 mm (D1) o sabbie con diametro di 3 mm (D3);
- - xx: prime due cifre della percentuale del rapporto a/c.

Le miscele che sono state realizzate sono:

Tabella 24: miscele della terza campagna di prove realizzate usando solo il basalto come aggregato

Materiale/sigla	HPC 246 BC+FS+S BASALTO (D3) - 3 Stagionatura in aria (A)	HPC 246 BC+FS+S BASALTO (D3) - 3 Stagionatura in cassero 48 h - poi aria (AA)	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) - 3 Stagionatura in aria (A)	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) - 3 Stagionatura in cassero 48 h - poi aria (AA)	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) 31 Stagionatura in aria (A)	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) - 2 Stagionatura in cassero 48 h - poi aria (AA)
CEM I 52,5 R	523,00	523,00	547,40	547,40	845,00	575,50
Sabba Basalto (D1)						
Sabbia Basalto (D3)	1.286,60	1.286,60	698,90	698,90	1.078,90	732,30
Acqua	286,90	286,90	191,60	191,60	261,90	177,80
Superfluidificante	31,40	31,40	21,90	21,90	33,80	22,90
Biochar	26,10	26,10	42,00	42,00	64,80	44,00
Fumo di silice	52,30	52,30				
Filler	64,30	64,30				
---						
a/c	54,86%	54,86%	35,00%	35,00%	30,99%	30,89%
aggregato/cemento	246,00%	246,00%	127,68%	127,68%	127,68%	127,25%
additivo s.f./cemento	6,00%	6,00%	4,00%	4,00%	4,00%	3,98%
biochar/cemento	4,99%	4,99%	7,67%	7,67%	7,67%	7,65%
fumo di silice/cemento	10,00%	10,00%				
filler/cemento	12,29%	12,29%				

Materiale/sigla	HPC 246 BC+FS+S BASALTO (D3) - 30 Stagionatura in cassero 48 h - poi aria (AA)	HPC 127 BASALTO (D1) 29 Stagionatura in aria (A)	HPC 127 BASALTO (D1) 29 Stagionatura in cassero 48 h - poi aria (AA)	HPC 246 BC+FS+S BASALTO (D3) 28 Stagionatura in cassero 48 h - poi aria (AA)	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) - 1 Stagionatura in aria (A)	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) 27 Stagionatura in cassero 48 h - poi aria (AA)	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) 27 Stagionatura in cassero 48 h - poi aria (AA)
CEM I 52,5 R	402,00	918,00	918,00	600,00	585,60	585,60	874,00
Sabba Basalto (D1)		1.172,10	1.172,10				
Sabbia Basalto (D3)	988,90			1.440,00	747,70	747,70	1.116,10
Acqua	120,60	262,00	262,00	168,00	158,10	158,10	236,00
Superfluidificante	24,10	13,80	13,80	34,00	23,40	23,40	34,90
Biochar	20,10			30,00	44,90	44,90	67,00
Fumo di silice	40,20			90,00			
Filler	49,40						
---							
a/c	30,00%	28,54%	28,54%	28,00%	27,00%	27,00%	27,00%
aggregato/cemento	246,00%	127,68%	127,68%	240,00%	127,68%	127,68%	127,70%
additivo s.f./cemento	6,00%	1,50%	1,50%	5,67%	4,00%	4,00%	3,99%
biochar/cemento	5,00%			5,00%	7,67%	7,67%	7,67%
fumo di silice/cemento	10,00%			15,00%			
filler/cemento	12,29%						

Si può verificare come siano presenti miscele che spaziano come composizione per intervalli molto ampi, quale:

- Rapporto acqua su cemento dal 55% al 27%;
- Quantità di aggregato su cemento del 246%, 270%, 127%:
- Rapporto biochar su cemento del 5 e del 7.67%;
- Rapporto fumo di silice su cemento del 10% e del 15%;
- Integrazione di filler proveniente dalla polvere di basalto in percentuale del 12.3%.

I campioni inoltre sono stati testati seguendo due tipologie di stagionatura differenti per valutare in maniera congrua l'effetto della casseratura, quale:

- Una stagionatura in cassero per le prime due ore e poi esposto direttamente in aria alla temperatura di 20°C ± 3°C e umidità relativa di circa il 75% ± 5%,
- Stagionatura direttamente in aria alla temperatura di 20°C ± 3°C e umidità relativa di circa il 75% ± 5%.

4.3.8 Analisi dei risultati della terza campagna prove con enfasi sulla casseratura

Al fine di poter comparare ed avere delle prime indicazioni qualitative e quantitative sulle prestazioni meccaniche delle malte investigate, si rappresentano le resistenze individuate, le caratteristiche compositive della miscela e la modalità di stagionatura in un unico grafico.

Tabella 25: scheda con la i rapporti specifici della miscela e le resistenze meccaniche della terza campagna di prove per i provini testati a 28 giorni di maturazione, a seconda della condizione di stagionatura. In verde chiaro i provini stagionati che hanno avuto una stagionatura interamente in aria, in verde scuro i provini che per le prime due ore sono stati in cassero e poi in aria

Materiale/sigla	HPC 246 BC+FS+S BASALTO (D3) - 3	HPC 246 BC+FS+S BASALTO (D3) - 3	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) - 3	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) - 3	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) 31	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) - 2	HPC 246 BC+FS+S BASALTO (D3) - 30	HPC 127 BASALTO (D1) 29	HPC 127 BASALTO (D1) 29	HPC 246 BC+FS+S BASALTO (D3) 28	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) - 1	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) 27	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) 27
a/c	54,86%	54,86%	35,00%	35,00%	30,99%	30,89%	30,00%	28,54%	28,54%	28,00%	27,00%	27,00%	27,00%
aggregato/cemento	246,00%	246,00%	127,68%	127,68%	127,68%	127,25%	246,00%	127,68%	127,68%	240,00%	127,68%	127,68%	127,70%
additivo s.f./cemento	6,00%	6,00%	4,00%	4,00%	4,00%	3,98%	6,00%	1,50%	1,50%	5,67%	4,00%	4,00%	3,99%
biochar/cemento	4,99%	4,99%	7,67%	7,67%	7,67%	7,65%	5,00%			5,00%	7,67%	7,67%	7,67%
fumo di silice/cemento	10,00%	10,00%					10,00%			15,00%			
filler/cemento	12,29%	12,29%					12,29%						
σ_{cm} (N/mm^2)	**30,08**	**55,77**	**47,16**	**73,15**	**50,22**	**78,75**	**58,26**	**95,67**	**49,06**	**75,28**	**100,44**	**84,88**	**54,14**
σ_{fm} (N/mm2)	**5,88**	**7,67**	**8,05**	**9,69**	**9,04**	**11,21**	**7,38**	**11,24**	**10,62**	**8,8**	**11,79**	**11,06**	**8,73**

Stagionatura in aria (A)
Stagionatura in cassero 48 h - poi aria (AA)

Stampando gli istogrammi relativamente alle malte che con lo stesso impasto hanno avuto due tipologie di stagionatura differente, è possibile confrontare l'abbattimento delle prestazioni meccaniche.

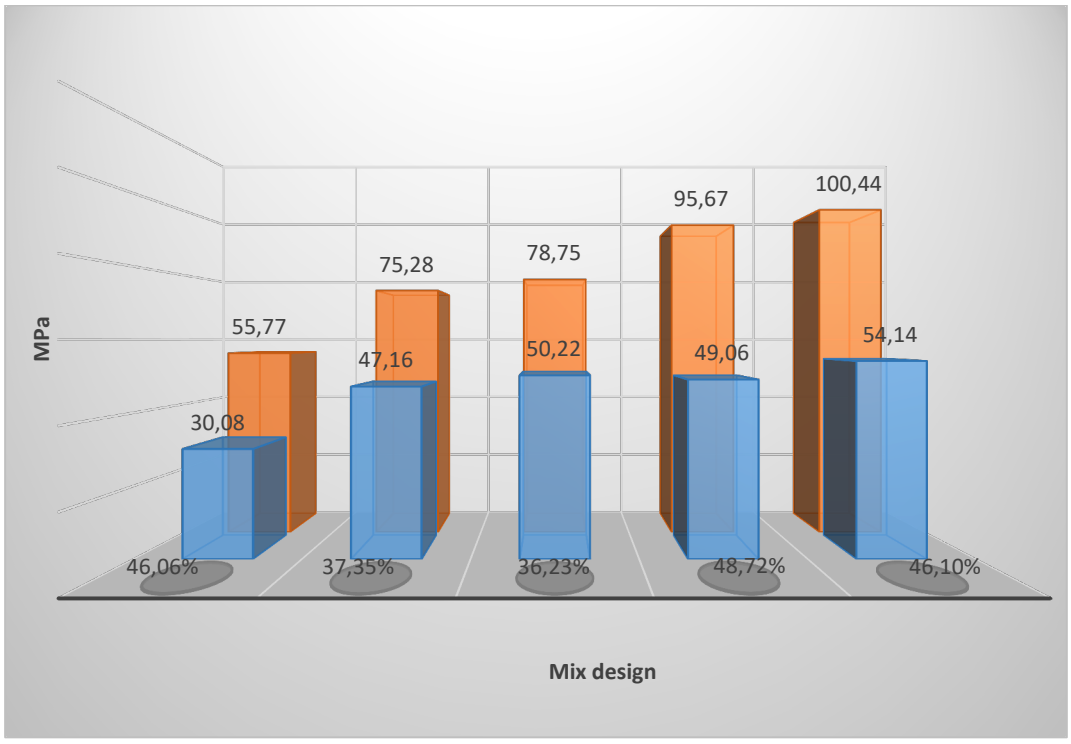


Figura 96: confronto delle resistenze a compressione dei campioni stagionati in aria (colorati in blu), quelli pre-stagionati in cassero per le prime 48 h e poi in aria (colorati in rosso) e la percentuale di riduzione delle prestazioni meccaniche rispetto alla stagionatura in cassero in grigio)

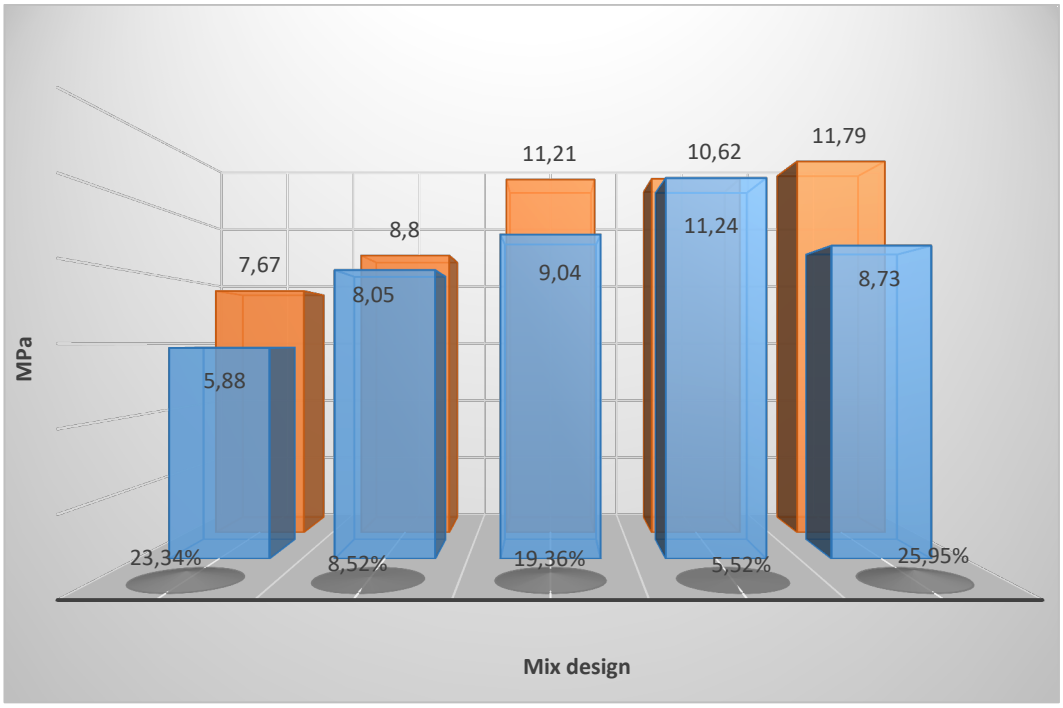


Figura 97: confronto delle resistenze a flessione/trazione dei campioni stagionati in aria (colorati in blu), quelli pre-stagionati in cassero per le prime 48 h e poi in aria (colorati in rosso) e la percentuale di riduzione delle prestazioni meccaniche rispetto alla stagionatura in cassero in grigio

Da tale rappresentazione è facile notare la stagionatura abbia un effetto molto rilevante sulle prestazioni meccaniche, specialmente per la riduzione delle resistenze a compressione dove l'abbattimento della capacità varia dal 36.23% al 48.72%, con delle resistenze effettive nell'ordine dei 50 MPa eccetto la malta HPC 246 BC+FS+S che ha delle caratteristiche prestazionali decisamente diverse dalle altre a causa, probabilmente, della maggiore quantità aggregato su cemento.

Anche la resistenza alla trazione tramite prova su flessione su tre punti risulta avere delle riduzioni della prestazione, ma in modo meno marcata rispetto alla compressione, con riduzioni che vanno dal 5.52% al 25.95%.

Un altro confronto interessante è verificare come varino le resistenze delle malte che sono state additivate con il biochar rispetto al campione che non è stato additivato, i cui valori sono raffigurati nell'istogramma sotto riportato.

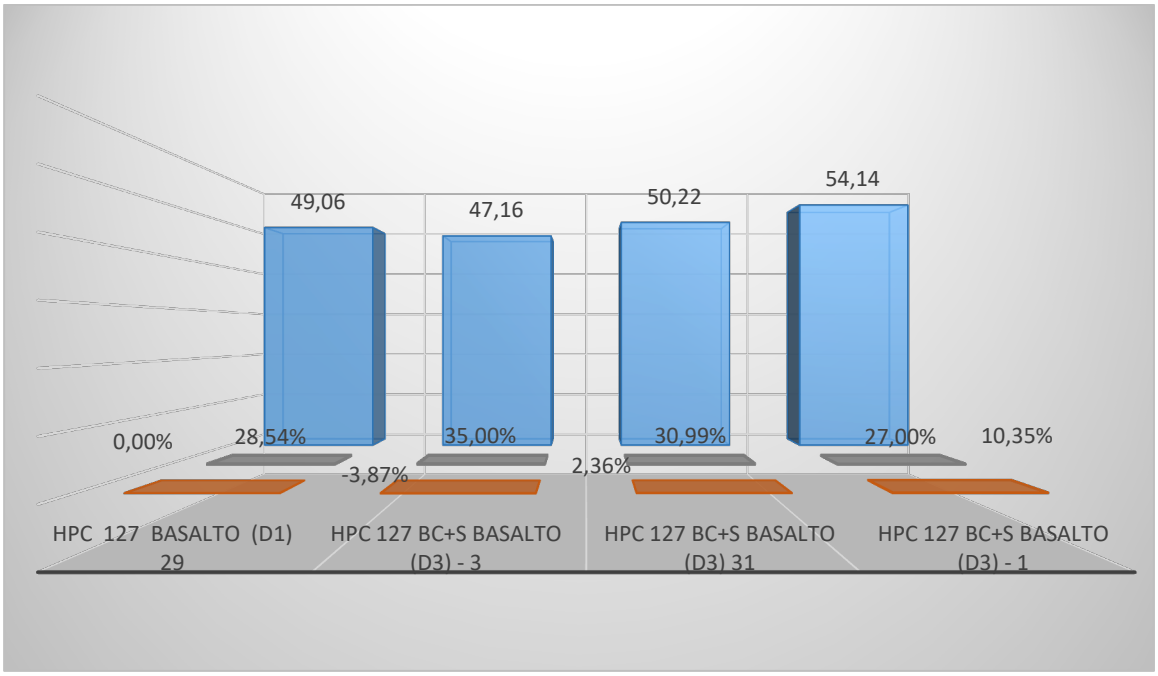


Figura 98: variazione delle resistenze meccaniche dei campioni stagionati in aria al variare del rapporto a/c. In blu la resistenza alla compressione in MPa, in grigio la percentuale del rapporto acqua su cemento, mentre in rosso la percentuale di variazione delle resistenze rispetto al campione senza additivi e corrispondente al HPC 127 Basalto (D1)

Si può verificare come l'incremento dell'acqua d'impasto dal 28.5% al 31,0% non comporti una sostanziale variazione delle prestazioni nelle malte additivate con biochar, che anzi al posto di diminuire come si potrebbe supporre a causa dell'aumento del rapporto a/c ha un lieve aumento del 2.36% delle resistenze a compressione. Lo stesso effetto positivo del biochar nei confronti di elevati rapporti a/c lo si riscontra anche nella malta HPC 127 BC+S, dove l'incremento del rapporto a/c del 6.46% comporta una riduzione delle prestazioni meccaniche di solo il 3.87%.

L'aumento delle resistenze prodotto dal biochar risulta molto più marcato riducendo il rapporto a/c, dove l'incremento delle resistenze aumenta al 10.35%.

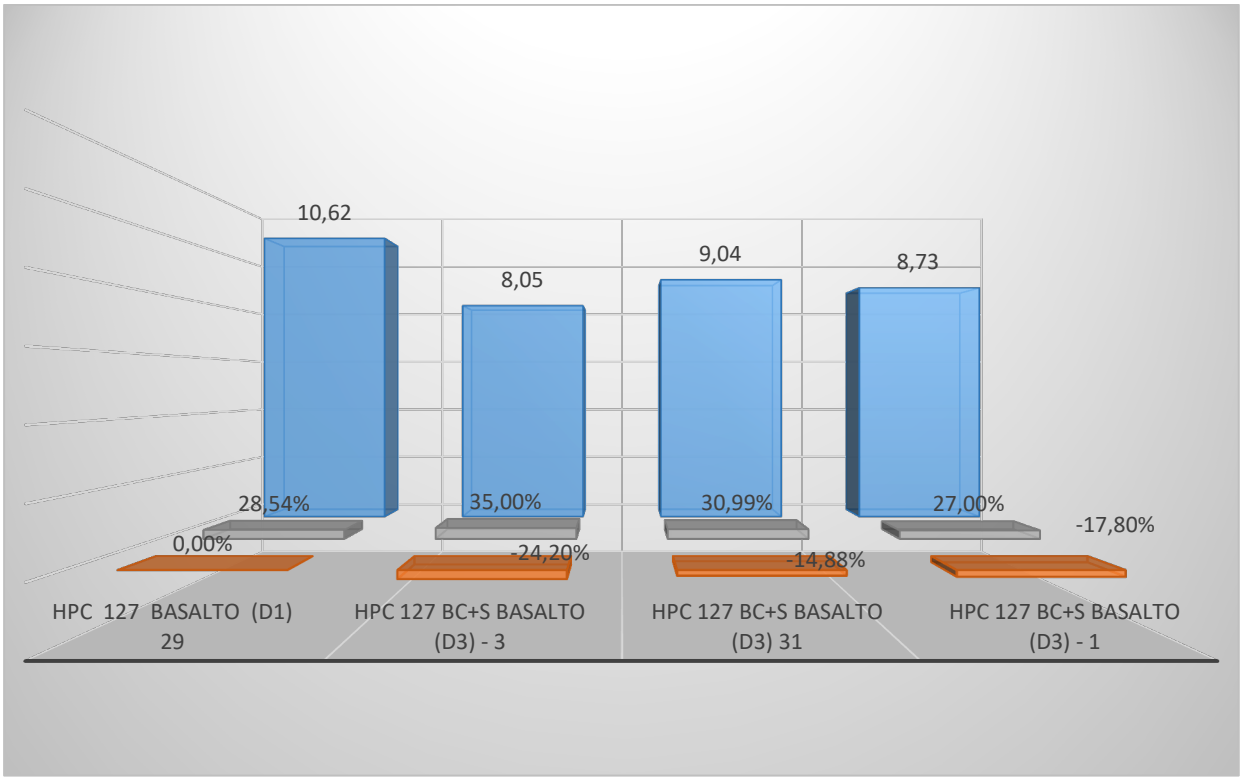


Figura 99: variazione delle resistenze meccaniche dei campioni stagionati in aria al variare del rapporto a/c. In blu la resistenza alla compressione in MPa, in grigio la percentuale del rapporto acqua su cemento, mentre in rosso la percentuale di variazione delle resistenze rispetto al campione senza additivi e corrispondente al HPC 127 Basalto (D1) 29

Il biochar tuttavia non risulta replicare l'effetto positivo riscontrato nel miglioramento delle prestazioni a compressione con le sollecitazioni di trazione. Infatti, in Figura 99 è riportato l'andamento delle resistenze a trazione del materiale al variare del rapporto a/c per le malte stagionate in aria. Si vede come il biochar comporti una generale riduzione delle prestazioni rispetto al campione zero, con una diminuzione dal 14.88% al 24.20%. Tale riduzione delle caratteristiche meccaniche in parte si può ascrivere anche alla diversa granulometria dell'aggregato utilizzato per il campione zero, che ha una dimensione massima di 1 mm, mentre i campioni realizzati con biochar hanno un diametro massimo pari a 3 mm. Si evidenzia che dalla seconda campagna di prove il diametro D3 abbia mostrato una maggiore resistenza alla rottura a trazione per flessione rispetto al campione D1, quindi i valori sopra riportati possono considerarsi, forse, riduttivi e utilizzando campioni dello stesso diametro è facile supporre che le riduzioni delle prestazioni siano maggiori.

Un’altra riflessione importante la si può ottenere in merito al rapporto aggregato su cemento da prescrivere per le malte estrudibili: infatti, facendo riferimento alla Figura 96, si evidenzia come un incremento significativo del quantitativo di aggregato al 246%, comporti una riduzione della resistenza a compressione del 40% circa rispetto a un quantitativo di aggregato del 127%, quindi la metà circa. Se ne deduce che tale comportamento sia dovuto

2 al fatto che la rottura avviene nella zona di transizione e quindi la resistenza è tendenzialmente legata alla quantità e qualità del legante idraulico.

Altre considerazioni meritano di essere eseguite sulla lavorabilità dell’impasto, per il quale è stato effettuato una verifica empirica sulla modalità di presa e capacità di essere costipato/estruso. Infatti, le malte che hanno come additivo il biochar e rapporti a/c bassi, inferiori al 30%, hanno mostrato una di avere un “tempo di apertura”, ossia un intervallo di tempo in cui questa può essere lavorata facilmente, breve e nell’ordine di 10 minuti a meno di non essere miscelata con continuità. Tuttavia anche qualora la malta sembrasse indurire perché non miscelata, ha mostrato di acquisire una discreta lavorabilità una volta che era mossa energicamente probabilmente perché i legami che s’iniziavano a formare sono del tipo reversibile.

Incrementando il quantitativo di acqua al 35% invece, il composto appena miscelato assumeva una caratteristica abbastanza fluida ma in appena 5 minuti di stasi, iniziava ad assumere la consistenza atta a essere estruso con tempi di apertura molto prolungati e di circa un’ora.

4.3.9 Riflessioni critiche sui risultati della terza campagna di prove

La terza e conclusiva campagna di prove ha avuto modo di indagare in maniera approfondita l’interazione del biochar nelle malte e come queste siano influenzate dalla casseratura. La condizione della differente stagionatura risulta avere una rilevanza fondamentale all’interno di un’estensione della progettazione di malte a livello civile e non solo di ricerca accademica, giacché si è rilevato che la maturazione in aria senza cassero comporta una riduzione delle resistenze a compressione del

40% e quindi molto elevata, e una diminuzione delle resistenze a trazione mediamente del 16% ma con picchi del 26%.

Tali risultati spiegano il perché i materiali che si devono utilizzare per la stampa 3D e che prevede una maturazione in aria dell'aggregato, a meno di additivi particolari, debbano essere dei materiali ad alte prestazioni. Si pensi ad esempio alla miscela denominata HPC 246 BC+FS+S Basalto D1, che in condizioni di maturazione in cassero per 48 h e poi in aria ha mostrato una resistenza media di 55.77 MPa, quindi elevata rispetto al livello medio degli standard delle costruzioni civili; sottoposta a maturazione in aria ha comportato una riduzione delle prestazioni a 30.08 MPa come resistenza media, e quindi in accordo alle NTC 2018 la resistenza caratteristica si attesterebbe intorno ai 22 MPa. Una struttura con tali caratteristiche, per motivi di resistenza agli agenti aggressivi di tipo ambientale, potrebbe essere utilizzata in maniera molto limitata.

Per poter soddisfare questo requisito, è necessario utilizzare sia aggregati di ottima qualità, che un elevato quantitativo di cemento rispetto ai quantitativi tradizionali dei conglomerati. Tale requisito tuttavia ha un rovescio della medaglia di non poco conto, perché comporta che l'impatto ambientale di tali malte sia molto elevato rispetto alle miscele attuali, come verrà dimostrato in maniera più adeguata nel prossimo capitolo.

Questo fattore potrebbe essere in parte diminuito attraverso l'utilizzo dei polimeri super-assorbenti che purtroppo non è stato possibile eseguire in questa tesi a causa delle problematiche e rallentamenti causati dal Covid-19, ma sicuramente sarà oggetto di studi maggiormente approfonditi in futuro. Tuttavia si vuole evidenziare come il biochar già supplisca in qualche modo alla carenza dei polimeri, infatti, il biochar ha dimostrato avere delle buone caratteristiche per essere utilizzato all'interno delle malte, quali:

1. Gli impasti a cui viene aggiunto modesti quantitativi di biochar, compresi tra il 5-6% risultano beneficiare di un aumento delle resistenze meccaniche alla compressione, permettendo anche di aumentare il quantitativo di acqua all'interno dell'impasto dal valore di a/c del 27% al 37% senza consistenti variazioni di proprietà meccaniche.

2. Il biochar permette di aumentare il rapporto a/c dell'impasto a parità di resistenze meccaniche della malta, e questo comportamento può essere ascrivibile al fatto che l'acqua aggiuntiva viene assorbita dal biochar senza tuttavia legarsi chimicamente, e potrebbe essere rilasciata dal biochar alla pasta cementizia durante la fase d'idratazione, assumendo quindi una funzione similare ai polimeri super-assorbenti.
3. Il biochar è un elemento fino, può aiutare a ridurre la porosità interstiziale del conglomerato, aumentando sempre l'energia di frattura del campione e la resistenza a compressione dei provini;
4. Da esperimenti svolti tuttavia, il biochar risulta aumentare la viscosità dell'impasto, pertanto è consigliato mantenere una quantità di biochar inferiore al 6% rispetto al cemento;
5. Per le malte, è consigliabile mantenere dei valori di aggregato su cemento relativamente alti, ossia di circa il 127%. Tale prescrizione è confermata dall'elevata riduzione delle prestazioni meccaniche dei campioni qualora siano maturati interamente in aria;
6. Il biochar ha un effetto negativo sulla resistenza alla trazione delle malte stagionate in aria senza casseri, differentemente da quanto riscontrato nelle malte che sono state stagionate in ambiente standard nei casseri,
7. Il tempo di apertura della malta ovviamente influisce molto sulla lavorabilità e possibilità di applicare la malta a un livello molto ampio. In tal caso il biochar assume un'importanza rilevante perché permette, a seconda del rapporto a/c, di avere tempi abbastanza ampi di applicabilità delle malte e resistenze meccaniche. Il miglior compromesso lo si raggiunge con un rapporto a/c del 35% circa e un quantitativo di biochar del 5% rispetto al cemento.

Tali studi tuttavia hanno avuto il difetto di investigare esclusivamente una tipologia di biochar. Tuttavia il biochar risulta essere un materiale relativamente volubile in base a numerosi fattori, quali:

- La tecnica con la quale è stata prodotta, se pirolisi, torrefazione e con che temperature, tempi di cottura,

- Materia prima con la quale è stata prodotta, poiché si può supporre che le parti minori della composizione chimica del biochar, che tendenzialmente è composto da carbonio, possano influenzare in maniera più o meno rilevante le prestazioni finali della malta.

Pertanto un interessante percorso di ampliamento della ricerca potrebbe essere quello di studiare biochar di tipo diverso, e questo sta avvenendo presso l'Università di Messina con la collaborazione del Politecnico di Torino con la ricerca del dott. ing. Devid Falliano.

5 Biochar: aggiunta a basso impatto ambientale per una migliore maturazione del calcestruzzo

Nel capitolo precedente si è dato ampio spazio agli aspetti prestazionali delle malte estrudibili. Sono state prese in esempio diverse miscele, composte con diverse tipologie di aggregati e rapporti prestazionali acqua/cemento o additivi/cemento, investigamento un'ampia casistica di materiali differenti. All'interno di questo processo, si è dato spazio a un nuovo materiale che potrebbe fornire interessanti sviluppi come aggiunta al cemento, ossia il biochar che nascendo da scarto industriale potrebbe fornire un valido apporto prestazionale per migliorare le caratteristiche delle malte a breve e lungo termine.

Infatti, come visto nei capitoli precedenti, è un prodotto molto fine che può essere utilizzato come filler per occludere i pori interstiziali del calcestruzzo, aumentandone la resistenza. Inoltre è un ottimo regolatore di viscosità, in quanto la aumenta velocemente la viscosità in base al dosaggio di acqua e cemento e pertanto l'uso di biochar rende quasi obbligatorio l'adozione di additivi super fluidificanti. Il biochar non si lega chimicamente all'acqua, e sembra avere una funzione similare a quella dei polimeri super-assorbenti come prestazioni meccaniche, rilasciando l'acqua assorbita durante le fasi d'idratazione del calcestruzzo e permettendo quindi una migliore maturazione e prestazioni meccaniche.

Per tale motivo, si è scelto di eseguire delle ulteriori sperimentazioni al fine di valutare l'impatto del biochar come:

- sostituto parziale al cemento in piccole quantità, sotto l'8%,
- comparare il suo comportamento ai polimeri super-assorbenti.

5.1 Biochar: sostituto al cemento

Al fine di valutare il comportamento meccanico del biochar come sostituto parziale del cemento, si è optato per eseguire una nuova campagna di prove che ne ha messo in luce in maniera più specifica il comportamento. Infatti, i provini sono stati realizzati con le modalità esposte al Capitolo 4.3 e utilizzando la miscela HPC 127

con rapporti ben definiti di acqua/cemento pari al 35%, aggregato/cemento pari al 127%, mentre il quantitativo di biochar è andato variando studiando le percentuali di biochar/cemento pari a 0,00% (campione di verifica), 3,00%, 5,00% e 7,67%. La quantità di additivo super fluidificante è stata regolata in base ad ogni provino, perché l'aggiunta di biochar aumenta in maniera consistente la viscosità.

Tabella 26: miscele per sostituire parzialmente il biochar al cemento

Materiale/sigla	HPC 127 - 0,00%	HPC 127 - 3,00 %	HPC 127 - 5,00 %	HPC 127 - 7,67%
CEM I 52,5 R	795,69	772,55	729,76	711,62
Sabbia Basalto (D3)	1015,94	986,39	931,75	908,57
Acqua	278,49	270,39	255,41	249,08
Superfluidificante	3,98	5,79	7,3	28,47
Biochar	0	23,14	36,47	54,60
a/c	35,00%	35,00%	35,00%	35,00%
aggregato/cemento	127,68%	127,68%	127,68%	127,68%
additivo s.f./cemento	0,50%	0,75%	1,00%	4,00%
biochar/cemento	0,00%	3,00%	5,00%	7,67%
σ_{cm} (N/mm^2)	**32,60**	**44,69**	**55,43**	**75,28**
σ_{fm} (N/mm^2)	**8,62**	**7,44**	**7,74**	**8,05**

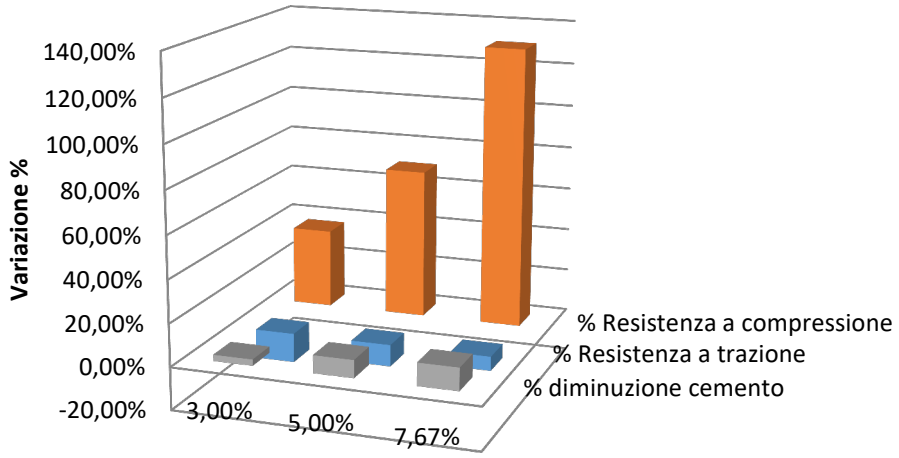
Si è deciso di utilizzare un rapporto acqua/cemento al 35%, abbastanza più alto rispetto a quello stechiometrico del 27%, anche per valutare in maniera appropriata gli effetti del biochar quale polimero super-assorbente.

I risultati delle prove sono presenti nella Tabella 29, dalla quale si vede come all'aumentare del quantitativo di biochar nella miscela, aumentino progressivamente le resistenze a compressione mentre le proprietà a trazione diminuiscano lievemen-

te. Risulta interessante la rappresentazione grafica dei risultati, che mette in evidenza la linea di tendenza del rapporto biochar/cemento con le prestazioni meccaniche:

Figura 100: prestazioni meccaniche in riferimento alla sostituzione del biochar con il cemento, con miscele con rapporto del 3,00 – 5,00 – 7,67% biochar/cemento

Da questo grafico è rilevante come vi sia un aumento delle prestazioni meccaniche a compressione, che raggiungono un incremento anche del 131% con la sostituzione del biochar al cemento, che comporta una diminuzione del quantitativo di cemento pari al 10,6% in peso e un aumento delle resistenze a compressione del 130,9%; mentre le caratteristiche a trazione diminuiscono ma in maniera contenuta pari al 6,7%.



	3,00%	5,00%	7,67%
% diminuzione cemento	2,91%	8,29%	10,57%
% Resistenza a trazione	-13,8%	-10,3%	-6,7%
% Resistenza a compressione	37,1%	70,0%	130,9%

Figura 101: variazione delle prestazioni meccaniche con la sostituzione del biochar al cemento

In particolare, le resistenze a compressione aumentano fino al 130,9% come detto sopra, mentre risultano penalizzate le caratteristiche a trazione con una riduzione fino al 13,8% per i valori più bassi di biochar/cemento, mentre risultano poi migliorare per rapporti più alti.

5.2 Biochar: effetto polimero super-assorbente?

I polimeri super-assorbenti (SAP) sono delle aggiunte prodotte in epoca recente al fine di poter permettere una migliore idratazione del calcestruzzo, che come è definita dall'American Concrete Institute (ACI) nel 2010, l'internal curing è "*supplying water throughout a fresh placed cementitious mixture using reservoirs, via pre-wetted internal curing agents, that readily release water as needed foy hydration or to replace moisture lost though ecaporation of self-desiccation*". Pertanto lo scopo da ottenere risulta duplice: da un lato si deve ottimizzare l'idratazione della miscela, che permette una maggiore produzione di C-S-H e quindi di legami molecolari, e contemporaneamente evitare che questa si secchi [146] [147].

La maggior parte dei SAP sono composti da polimeri di Sali metallici monovalenti che presentano rilevanti quantità di gruppi carbonati ionizzabili. Esistono pertanto una grande quantità di SAP diversi, che adottano composti chimici differenti e quindi con mutevole resa [148]. Prima che il SAP assorba l'acqua, il polimero ha creato una catena tridimensionale che permette che, una volta assorbita l'acqua, produca una ionizzazione della soluzione, producendo quindi un accumulo di acqua sotto forma di idrogel [149] [150]. La capacità di assorbire acqua da parte del SAP dipende da numerosi fattori è molto alta e arriva fino a 1081 volte la massa di SAP immessa [151].

L'idratazione del cemento ha inizio dopo che questo viene gettato e la sua umidità decresce a causa della continua idratazione del calcestruzzo stesso. In tal caso, il SAP rilascia l'acqua assorbita per compensare la diminuzione dell'umidità. L'idratazione dai cementi additivati con SAP, dipende da numerosi fattori dell'impasto quali le aggiunte minerali, la dimensione delle particelle di cemento, volume di acqua aggiuntivo, le condizioni ambientali di stagionatura.

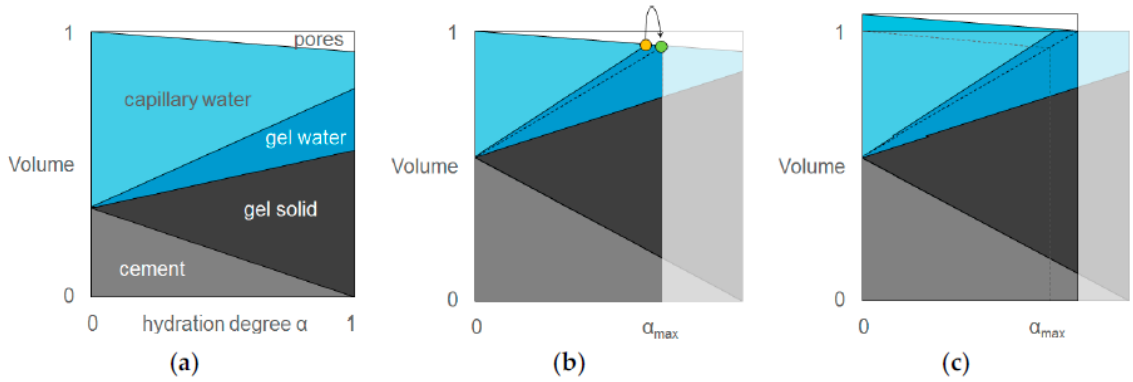


Figura 102: principi di ritiro autogeno in sistemi con un alto rapporto acqua/cemento (a) a basso rapporto acqua/cemento senza (b) e con internal curing (c) [148]

Tale additivo ha riportato buone prestazioni per ridurre la formazione delle microfessure dovute all'idratazione del calcestruzzo, come rappresentato dalla Figura 106 mentre da un punto di vista delle prestazioni meccaniche i risultati presenti in letteratura non portano a risultati univoci.

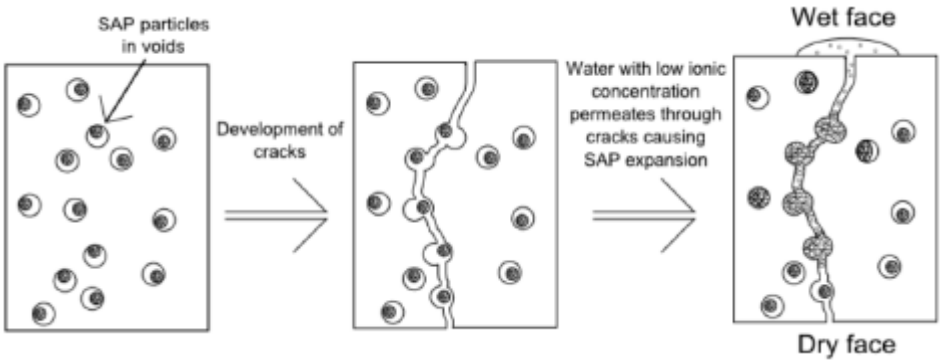


Figura 103: schema di ricucitura delle micro-fessure in calcestruzzi additivati con SAP [152]

Il biochar non è stato studiato in maniera dettagliata dal punto di vista della reazione chimica con il calcestruzzo, benchè in letteratura sia riportato che non si lega chimicamente all'acqua. Tuttavia durante gli esperimenti si è verificata che l'aggiunta anche di modeste quantità di materiali, comporti un notevole miglioramento delle prestazioni meccaniche. Tale miglioramento si può attribuire proprio alla capacità da parte del biochar di trattenere l'acqua e di rilasciarla durante le fasi successive.

La migliore idratazione del calcestruzzo è confermata da:

- Esternamente anche qualora i provini non siano posti in cassero, le micro-fessure dovute all'idratazione/evaporazione dell'acqua del calcestruzzo sono ridotte;
- Le prestazioni meccaniche dei campioni con l'aggiunta del biochar sono tanto migliori rispetto ai campioni senza biochar, quanto maggiore è il rapporto acqua/cemento.

Inoltre, in letteratura i campioni caratterizzati con l'aggiunta di SAP hanno dei comportamenti molto variegati, e molto dipende dalla tipologia di SAP utilizzato e dal dosaggio. Un rilevante lavoro è stato svolto da V. Mechtcherine e altri [153] per valutare l'effetto dei cicli di gelo e disgelo sui calcestruzzi additivati, mentre uno studio molto interessante è stato svolto da Z. He e il suo gruppo di lavoro [151] mettendo a confronto oltre 20 prove svolte in maniera indipendente da diversi gruppi di lavoro. Da tale elaborato riassuntivo è emerso che i dati sulle proprietà meccaniche risultano contrastanti e gli incrementi di prestazione meccanica risultano poco significativi: Pierarnd [154] e altri, Gupta [155], Wyrzykowski [156] hanno mostrato lievi miglio-

ramenti delle prestazioni, mentre Esteves [157], Pourjavadi [158], Beushausen [159] [160], Justs [161], Azarijafari [162], Mignon [163] delle piccole riduzioni delle proprietà meccaniche.

Confrontando le caratteristiche dei calcestruzzi additivati con biochar invece, si vede che le prestazioni meccaniche delle malte/calcestruzzi a compressione migliorano, e l'aumento delle prestazioni meccaniche risulta tanto più marcato quanto è maggiore il rapporto acqua/cemento. Sicuramente risultano necessarie ulteriori conferme sperimentali, specialmente sul tipo di legame che intercorre tra l'acqua e il biochar e come questo venga rilasciato all'impasto, ma le prove sperimentali hanno dimostrato che il comportamento è certamente positivo, benché insieme all'adozione del biochar si debba includere anche l'uso di additivo superfluidificante per permettere un'adeguata lavorabilità dell'impasto.

5.3 Reologia della pasta di cemento additivata con il biochar

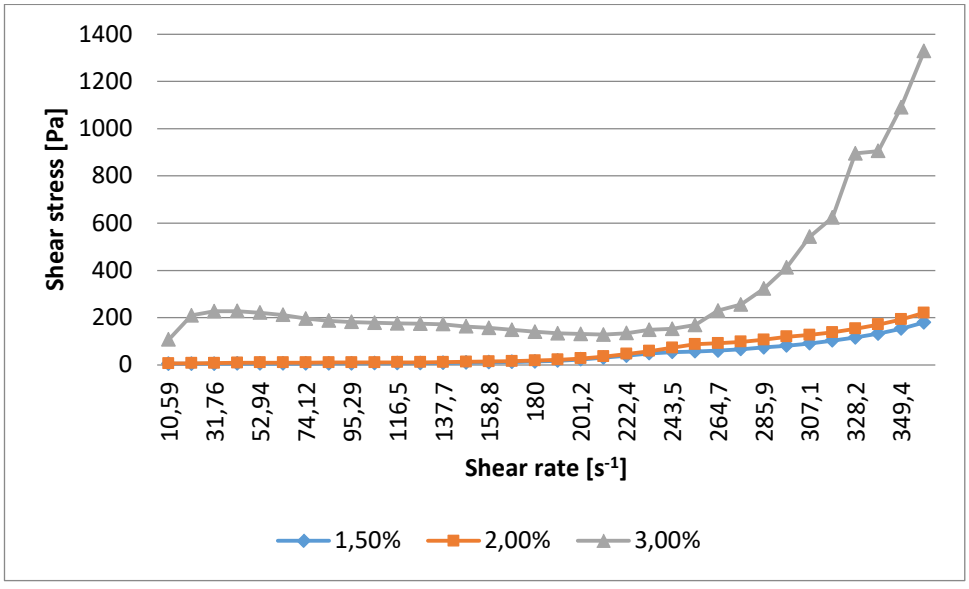
Durante la campagna sperimentale è stata riscontrato come l'aggiunta del biochar modifichi notevolmente la reologia dell'impasto, rendendolo più duro e secco e rendendo quindi necessario l'aggiunta di superfluidificante per ottenere una giusta lavorabilità della malta. Tale comportamento risulta sempre più accentuato a mano a mano che si aggiunge il biochar, e pertanto merita di essere studiato il comportamento reologico della pasta di cemento additivata con il biochar.

Figura 104: immagine dell'area di lavoro e del reometro per studiare la viscosità della pasta di cemento additivata con biochar

A tal fine, presso i laboratori del Politecnico di Torino si ha avuto la possibilità di effettuare dei test con il reometro modulare compatto Malvern Kinexus Pro raffigurato in Figura 107. I test sono stati effettuati alla temperatura ambientale di 23 °C, ed è stato utilizzato un cemento 52,5 R, acqua in quantitativo tale da ottenere un rapporto acqua/cemento pari al 35% (al pari dei campioni a rottura del capitolo precedente), e biochar in rapporto biochar/cemento pari a 1,5%, 2,0% e 3,0%. E' stato effettuato anche test al 5,0% ma è andato a rifiuto perché la durezza dell'impasto superava i limiti di misura della macchina.

Dall'analisi dei dati, è possibile riscontrare che il comportamento reologico delle malte al 1,5% e 2,0% risulta sostanzialmente il medesimo. Invece con aggiunte più consistenti, si ha un notevole incremento dei valori dello shear stress, che giustifica quindi l'incremento sostanziale all'interno delle malte dell'additivo superfluidificante.

Invece i valori dello shear rate per le tre miscele sono quasi sovrapponibili, mentre la shear viscosity è similare tra le miscele al 1,5% e 2,0%; mentre la miscela al 3,0% risulta avere dei valori comparabili alle prime due solo dopo circa 3 minuti dalla prova, mentre inizialmente ha dei valori molto alti.



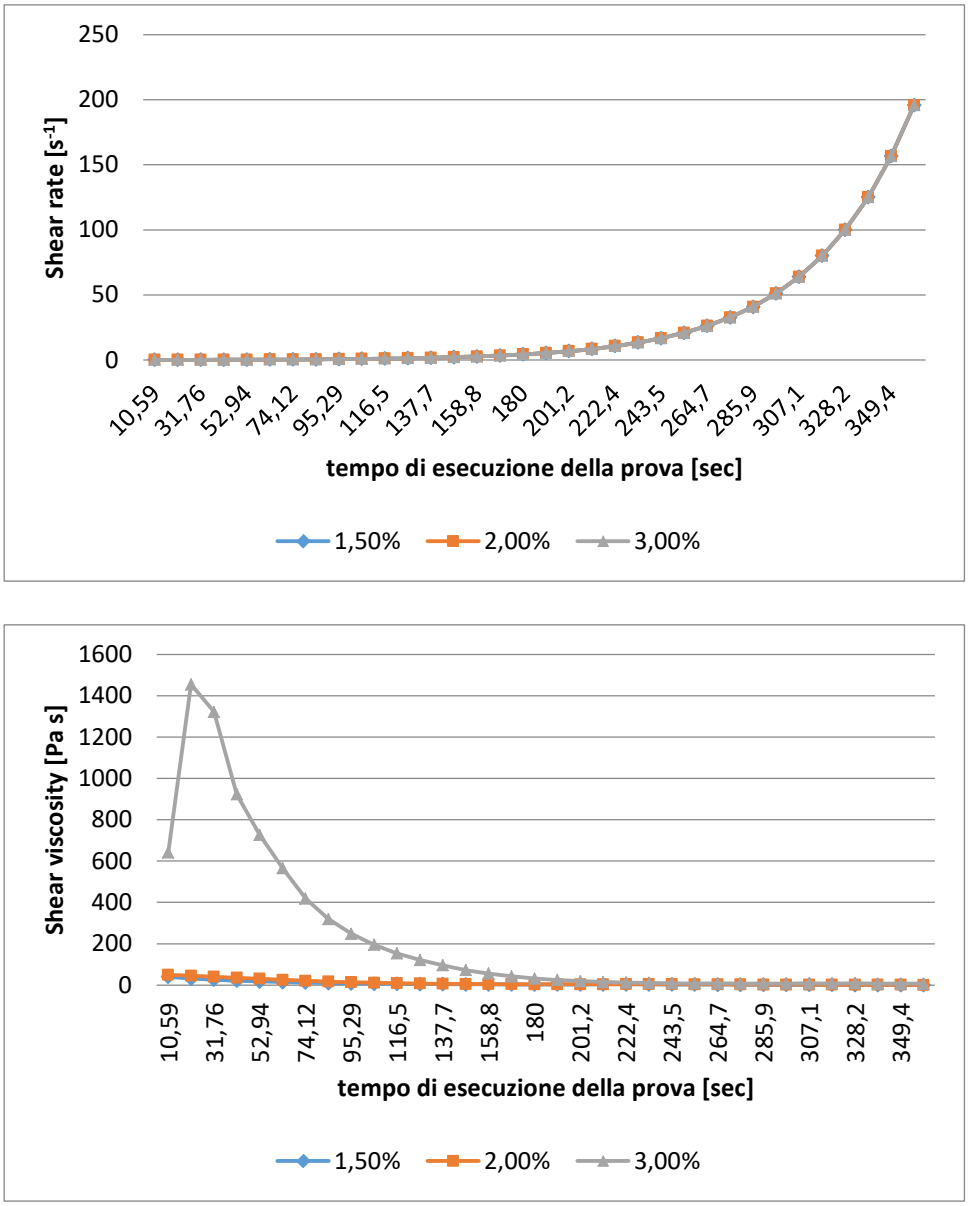
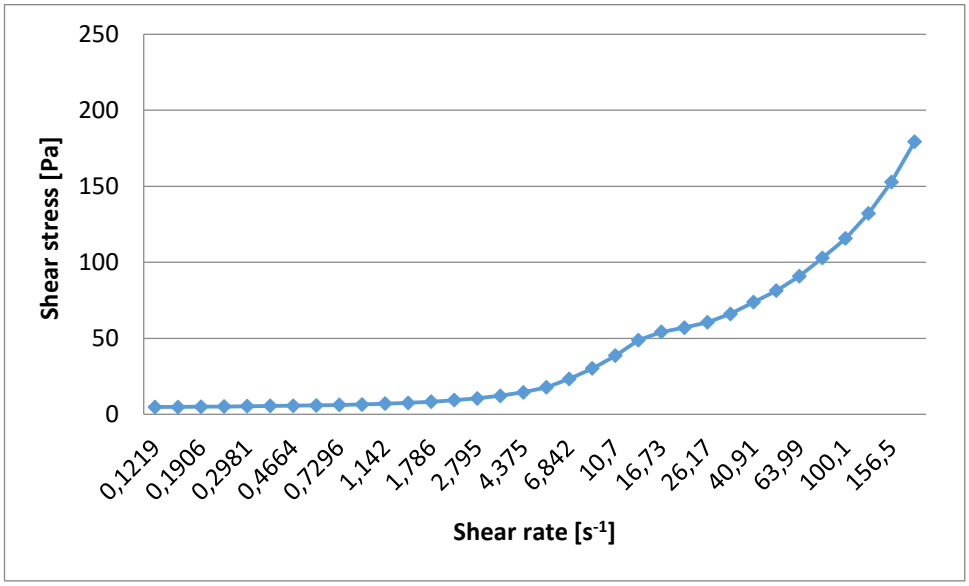


Figura 105: confronto delle prove reologie tra le paste al 1,5%, 2,0% e 3,0%

Si raffigurano inoltre i grafici specifici del comportamento reologico per le tre miscele di pasta investigate. Da notare come il comportamento della pasta al 3,0% sia sostanzialmente diverso da quello al 1,5% e 2,0% per la magnitudo dei risultati, mentre l'andamento è similare. I risultati ottenuti confermano quanto già evidenziato in maniera qualitativa durante le fasi di confezionamento degli impasti: l'incremento sostanziale della consistenza delle miscele al crescere della percentuale di biochar che, come visto, può essere impiegato al fine di modificare la reologia dei conglomerati cementizi per la loro applicazione tramite estrusione. Ciò è dovuto alla capa-

cità di ritenzione di acqua da parte del biochar, con l'ulteriore vantaggio del rilascio controllato di tale acqua durante le successive fasi di idratazione del cemento.



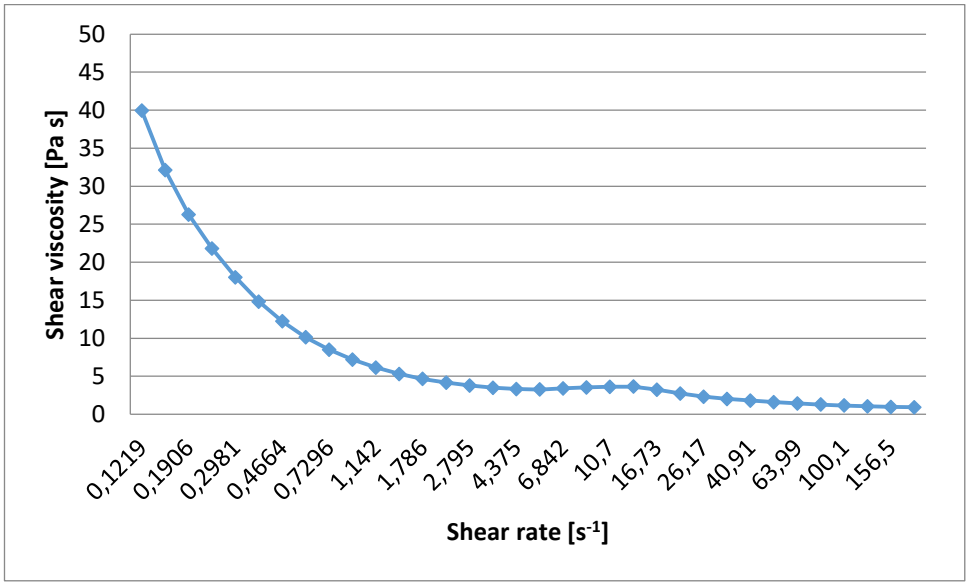
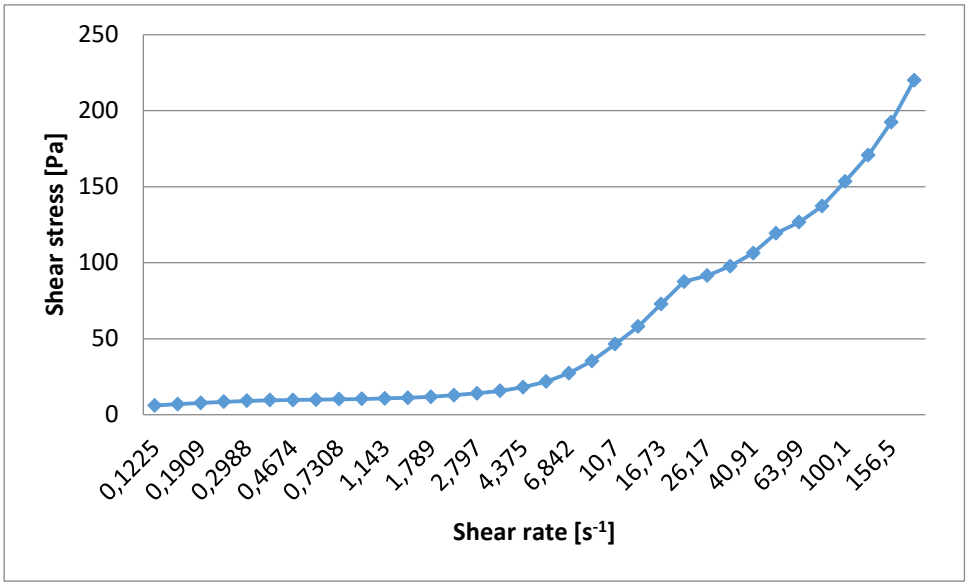


Figura 106: raffigurazione del comportamento reologico per la miscela al 1,5%



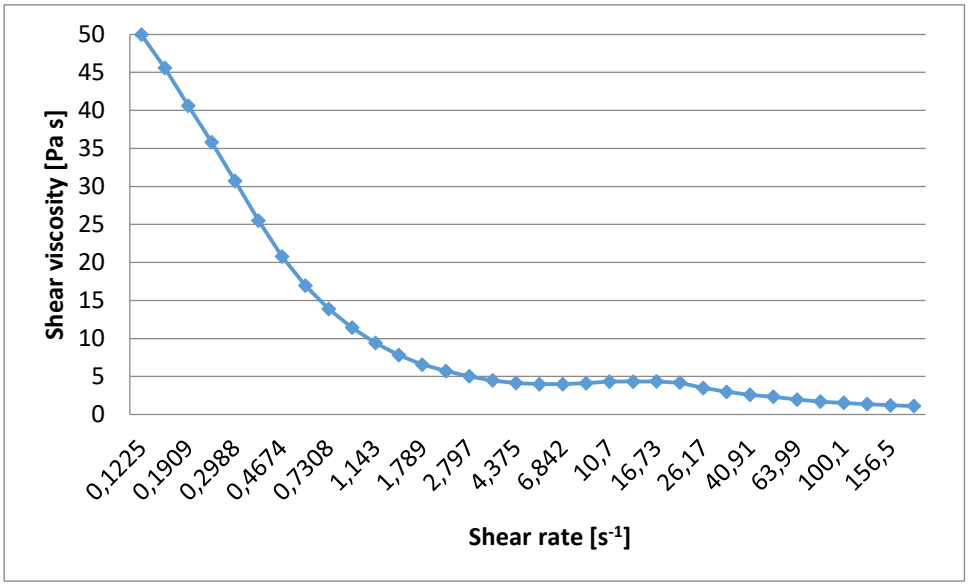
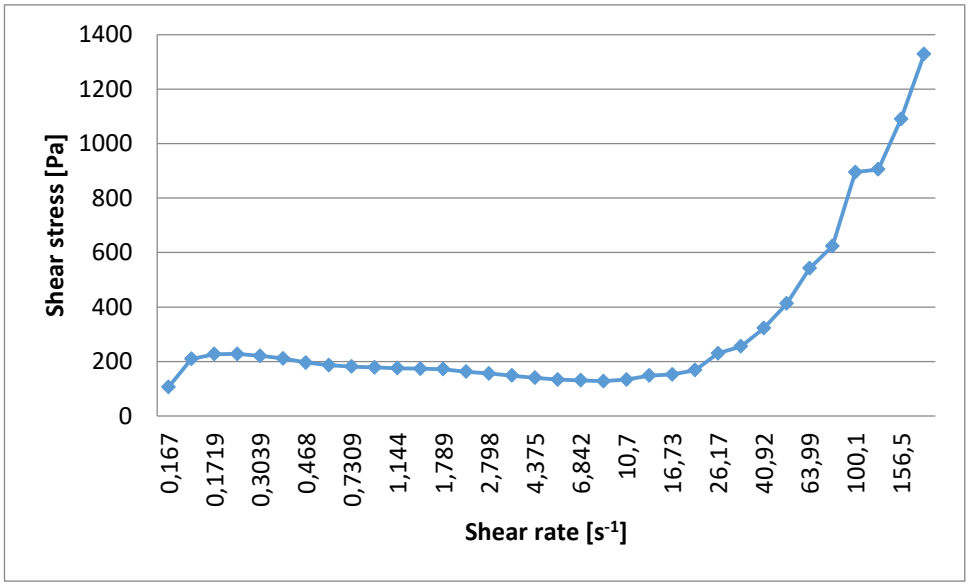


Figura 107: raffigurazione del comportamento reologico per la miscela al 2,0%



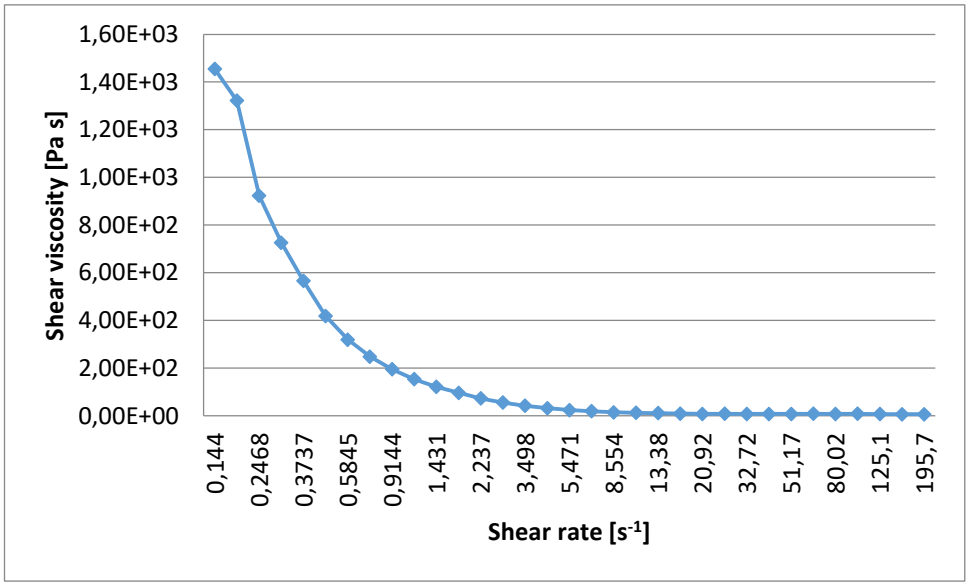


Figura 108: raffigurazione del comportamento reologico per la miscela al 3,0%

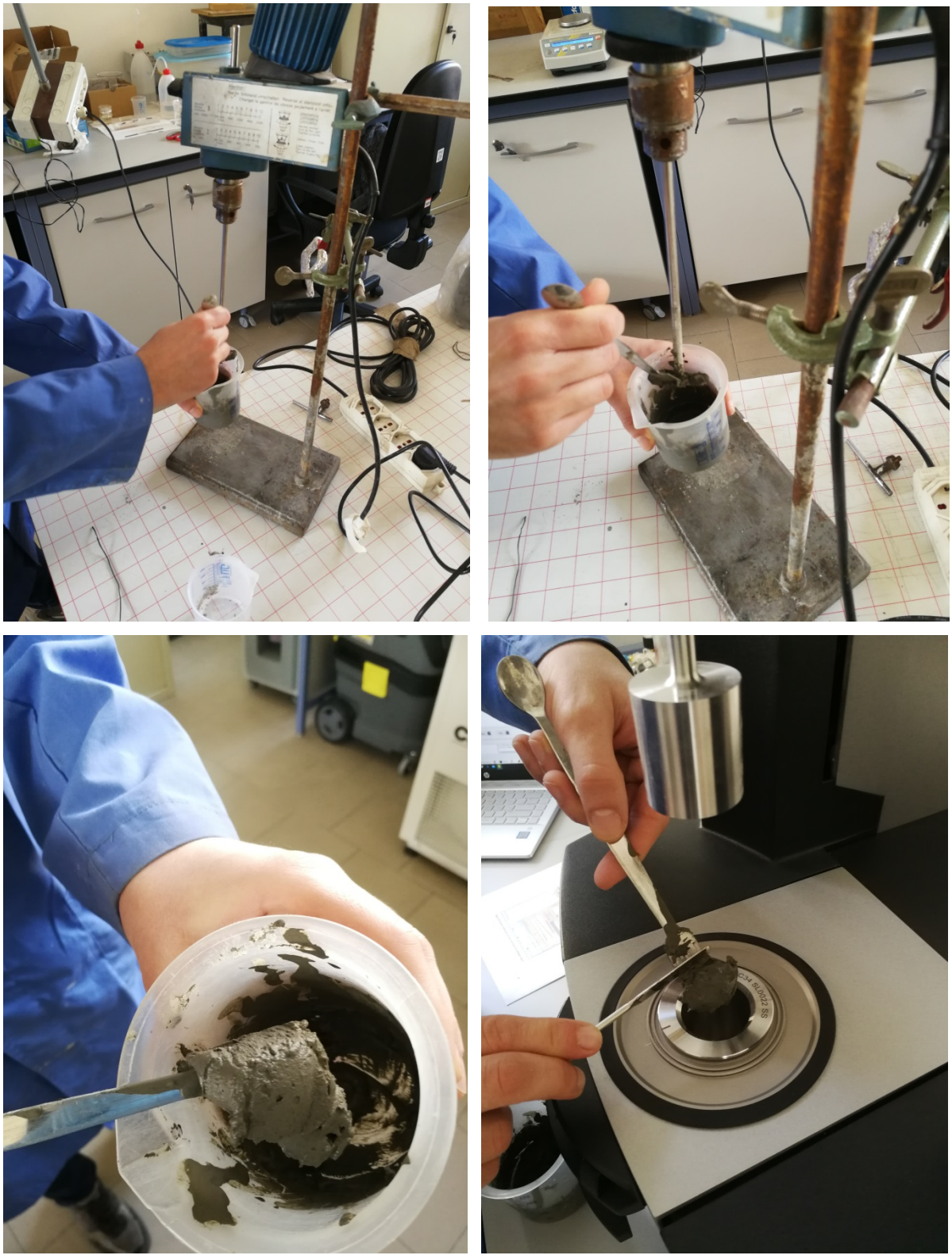


Figura 109: fasi preparatorie dell'impasto

5.4 Conclusioni

In questo capitolo si è fornito maggiore respiro alla caratterizzazione del biochar come elemento da aggiungere all'impasto al fine di ottenere delle caratteristiche della miscela più prestanti. Infatti, dalle prove empire, è risultato che l'aggiunta del biochar conferisca all'impasto proprietà del tipo:

- Incremento delle resistenze a compressione;
- Riduzione delle resistenze a trazione;
- Aumento della viscosità dell'impasto;
- Migliore idratazione dell'impasto.

A tal fine si sono svolti dei test specifici per valutare la correttezza di tali informazioni e di poterle utilizzare anche nell'ottica di modificare sostanzialmente la miscela, non considerando il biochar come aggiunta al cemento, ma come suo parziale sostituto.

Per tal motivo, nel capitolo 6.1 si è studiata una miscela con un rapporto di acqua/cemento pari al 35%, un quantitativo adeguato per le malte estruse e, mantenendo inalterati i rapporti acqua/cemento e aggregato/cemento, si è sostituito parzialmente il cemento al fine di raggiungere dei rapporti biochar/cemento pari al 3,00%, 5,00% e 7,67%, e poi si sono testati i campioni come per le prove precedenti a flessione su tre punti e a compressione.

Da tali risultati è emerso che il biochar ha un effetto molto benefico per aumentare le resistenze a compressione del materiale, e tale beneficio aumenta con l'aumentare del quantitativo di biochar. In particolare, la resistenza a compressione per le malte al 3,00%, 5,00% e 7,67% si è incrementata rispettivamente del 37,1%, 70,0% e 130,9%.

La miscela tuttavia ha mostrato una riduzione delle resistenze a trazione del materiale, relativamente marcate per l'aggiunta del 3,00% di biochar e pari al 13,8%, che poi si sono attenuate per quantitativi maggiori di biochar e raggiunti valori del 10,3% e 6,7% per i rapporti biochar/cemento del 5,00% e 7,67%.

Tale miglioramento delle prestazioni meccaniche si può attribuire a due fenomeni che avvengono in contemporanea:

- riduzione dei pori interstiziali della miscela, essendo il biochar molto fine e quindi incrementando le resistenze;
- idratazione maggiore della miscela perché il biochar trattiene l'acqua senza legarsi chimicamente, rilasciandola quindi all'impasto durante le fasi d'idratazione. Quest'ultima considerazione merita tuttavia degli approfondimenti maggiori con ulteriori test chimici e al microscopio per determinare in maniera più dettagliata tale caratteristica.

In ogni caso il biochar sembra avere un comportamento superiore ai polimeri superassorbenti (SAP), in quanto il loro comportamento in letteratura sulle prestazioni meccaniche non risulta ben delineato e porta a risultati contrastanti, dai quali sembra emergere che generalmente l'aggiunta dei SAP provochi una riduzione delle resistenze a compressione dei campioni analizzati. In tal caso, il biochar ha un comportamento meccanico opposto e più favorevole, mentre l'idratazione dei campioni sembra beneficiarne al pari dei SAP.

Infine si è studiata la reologia della pasta di cemento e biochar, ai rapporti biochar/cemento di 1,5%, 2,0% e 3,0%. Da tale analisi è emerso come lo shear stress non abbia delle variazioni sostanziali tra le paste al 1,5% e 2,0%, mentre risulti notevolmente maggiore al rapporto al 3,0%, di circa un fattore compreso tra 5 e 10. Tale aspetto è confermato anche dal fatto che si sia provato a testare la pasta al rapporto del 5,0%, senza tuttavia ottenere dei risultati in quanto la viscosità raggiungeva dei valori superiori al limite della macchina di prova.

Si giustifica pertanto la necessità di utilizzare quantità di superfluidificante sempre maggiori con l'aumentare del rapporto biochar/cemento dell'impasto.

6 L’impatto ambientale del calcestruzzo

6.1 Introduzione

Negli ultimi decenni, l’attenzione nei confronti dell’ambiente e della sostenibilità ecologica ha riscosso una sempre maggiore attenzione, formalizzando importanti trattati tra gli stati e normative regolamentari interne al fine di ridurre l’emissione di CO_2, come l’obiettivo di ridurre del 40% le emissioni di CO_2 entro il 2030 prendendo come anno di riferimento il 1990 [117]. La protezione dell’ambiente, la riduzione del consumo di materie prime grezze e gli effetti causati dal cambiamento climatico sono temi molto attuali e all’ordine del giorno. Anche il settore industriale e delle costruzioni è fortemente interessato da questi temi, si pensi alle politiche industriali italiane messe in atto in questo periodo e ai numerosi incentivi e detrazioni fiscali messi in atto dallo Stato Italiano, quali Ecobonus, Superbonus, Conto Termico 2.0, bonus ristrutturazioni e bonus mobili (che include l’acquisto di elettrodomestici energivori di classe almeno A). Difatti l’industria delle costruzioni è responsabile di circa il 40% dell’energia totale consumata [118].

Entrando nel settore specifico dell’industria del calcestruzzo, il consumo di energia è stimato nel 3% dell’intera energia degli stati avanzati, e alla produzione di calcestruzzo è attribuito circa 8-9% delle emissioni totali di CO_2, risultando quindi avere un impatto molto rilevante su quelli che sono le emissioni globali [119]. L’impatto ambientale del calcestruzzo è principalmente causato dagli elementi fondamentali che compongono il legante, classicamente il cemento Portland. Questo perché il cemento è ottenuto cuocendo un miscuglio di sostanze naturali e/o artificiali, quali limo, sabbia, pirite, ceneri e altro in una fornace a temperature elevate e di circa 1400°C. Durante la fase di preparazione, il calcare che non si trova allo stato puro, viene indotto a un processo di calcificazione con una produzione significativa di CO_2, e quindi in questa fase si riconosce la maggiore causa di produzione di emissione di gas clima-alteranti le cui motivazioni si possono schematizzare in [120]:

1. Il processo di calcinazione produce CO_2, oltre a richiedere un elevato consumo di energia;

2. L’energia necessaria per produrre il clinker aumenta la produzione di CO_2 dovuta ai processi industriali.

Questo fa sì che la produzione di clinker sia responsabile per circa il 90% delle emissioni totali dell’industria del calcestruzzo [121].

Da questa premessa risulta chiaro che l’approccio più significativo per ridurre le emissioni di gas serra (GHG) è quello di ridurre il consumo di clinker, anche sostituendolo in parte scarti industriali che hanno proprietà pozzolaniche, quali la cenere volante o il fumo di silice. La metodologia più recente per raggiungere l’obiettivo di ottenere calcestruzzi sempre più sostenibili include, oltre la riduzione del quantitativo di clinker, anche il riutilizzo dei materiali a rifiuto e che quindi rappresentano degli scarti e il riciclo dei materiali, con una conversione positiva dei prodotti a rifiuto da scarto a materia prima [122].

L’aggiunta di minerali al cemento Portland è una pratica ammessa e regolamentata a livello internazionale ed europeo tramite la normativa UNI EN 197-1, suddividendo la tipologia di calcestruzzo applicabile in cinque classi, a seconda della quantità di clinker e di aggiunte minerali. Ogni classe di calcestruzzo quindi, a seconda del tipo e della quantità di aggiunta minerale ammessa ha un consumo energetico diverso, e diversi Stati hanno legiferato in maniera indipendente anche sulla quantità di materiali grezzi ammessi nella produzione del calcestruzzo e del clinker [123].

L’aggiunta dei componenti minerali alla miscela del cemento in sostituzione parziale del cemento Portland è una strategia che viene di consuetudine adoperata anche per aumentare la densità del calcestruzzo andando a ridurre la porosità, ottenendo calcestruzzi con caratteristiche meccaniche più performanti nonché produzioni di calcestruzzi speciali, quali i calcestruzzi schiumati (FSs) o areati in autoclave (AACs). Questi calcestruzzi sono solitamente adoperati per ottenere materiali a basse e medie densità, avendo principalmente la funzione di prodotti isolanti sia da un punto di vista termico che acustico [124], richiedono una minore quantità di clinker e quindi della relativa energia di produzione ed emissione di gas serra, non solo durante la fase di produzione ma per l’intero ciclo di vita [118]. Questi materiali risultano maggiormente convenienti nelle applicazioni degli edifici posti in climi caldi, in quanto possiedono inerzie termiche e delle masse più adeguate rispetto ai materiali

di tipo plastico. Recenti studi si sono focalizzati sulla caratterizzazione meccanica e delle prestazioni termiche dei calcestruzzi schiumati [125], nonché sullo studio dell'impatto dei diversi tipi di agenti schiumanti [126] [127], al fine di investigare sia l'influenza che la tipologia di cementi che aggiunta di additivi superfluidificanti [128] hanno sul calcestruzzo, nonché come varino le proprietà del materiale a seconda delle condizioni di stagionatura [128] e di prodotti di scarto quali scorie, cenere volante [129] e biochar [130], nonché la possibilità di incrementare le resistenze meccaniche includendo fibre corte [131] [132] e griglie bi-direzionali [133] [134], o di incrementare l'energia di frattura [135] [136] [137].

Ciononostante, in letteratura non è presente una valutazione dettagliata per valutare l'impatto ambientale dei calcestruzzi additivati con additivi minerali riciclati (RCs), in comparazione con quelli tradizionali (OCs), di quelli schiumati-alleggeriti (Las) o di calcestruzzi estrusi (CE) quali quella della ricerca di questa tesi di dottorato. Al fine di colmare questo gap procedurale si è elaborato un sistema ed algoritmo che permetta di valutare il consumo di CO_2 per la sola fase di produzione del conglomerato o della malta di calcestruzzo.

6.2 Metodologia di calcolo

Al fine di poter valutare in maniera adeguata il consumo dell'anidrite carbonica nella fase di produzione dei calcestruzzi, è stata presa in considerazione la stima di consumo di anidrite carbonica necessaria per la produzione di ogni singolo elemento componente del conglomerato cementizio. In tal modo si ha la possibilità di calcolare il consumo di anidrite carbonica per la sola produzione di calcestruzzo, senza tenere conto delle fasi di trasporto, posa, messa in opera o quantità di calcestruzzo inglobato a causa della carbonatazione nel ciclo di vita del materiale [138].

L'elemento principale e di maggior impatto nell'emissione di CO_2 è fornito dal clinker, come già discusso, e l'emissione del gas serra per la produzione di questo materiale risulta essere diverso a seconda dello Stato di produzione, in quanto sono vigenti diverse normative e limiti ambientali sulle emissioni, tecnologie adottate e sistemi di produzione dell'energia, come mostrato in Figura 100 e relativa al 25% della produzione mondiale di clinker [123].

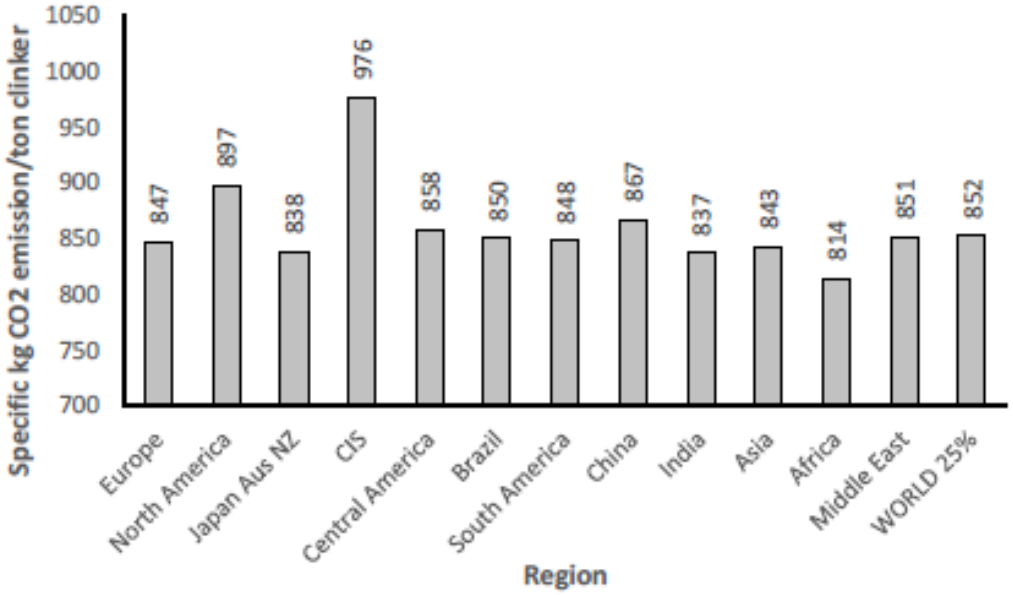


Figura 110: emissione di CO2 per kg di clinker nelle varie regioni del mondo [123]

Oltre al cemento, gli altri elementi che risultano avere impatto sulla produzione di gas serra sono:

- Aggregati;
- Aggregati riciclati;
- Argilla espansa;
- Ceneri volanti;
- Acqua;
- Schiuma per i calcestruzzi alleggeriti,
- Additivo superfluidificante.

Questi ingredienti contribuiscono alla produzione di anidrite carbonica in maniera decisamente meno rilevante, ma sono sempre importanti per la computazione totale del consumo di CO_2 e per completezza di esposizione. Nello specifico, l'emissione di CO_2 per la produzione di ceneri volanti e cemento sono calcolati come previsto nelle linee guida di Leese [139] di cui si riporta una tabella riepilogativa relativa ai consumi di CO_2 equivalenti per a produzione di alcuni materiali in UK.

Tabella 27: consumo di CO_2 equivalente in UK per la produzione di cemento, cenere volante e altri materiali

Cement, additions and cementitious material [Descriptions of the materials are shown below]	CO_2e	
Portland Cement CEM I: cradle to factory gate	860[2]	kg CO_2e/tonne CEM I
	(From cradle to leaving the factory gate of the addition manufacturer)	
Ground granulated blastfurnace slag (ggbs)	79.6[3]	kg CO_2e/tonne GGBS
Fly Ash (from coal burning power generation)	0.1[4]	kg CO_2e/tonne Fly Ash
Limestone Fines	8.0[5]	kg CO_2e/tonne Limestone
Weighted Average Cement (see Note 1). This is the weighted average of all factory-made cements supplied by MPA Cement Member Companies in the UK.	820	kg CO_2e/tonne cement
Weighted Average Cementitious: cradle to factory gate (see Note 2). Includes all CEM I, II, III, IV cements, ggbs and fly ash supplied in the UK.	668	kg CO_2e/tonne cementitious

Note 1: MPA Cement members are Breedon, CEMEX, Hanson, Lafarge Cement and Tarmac. Materials imported and sold by companies not manufacturing in the UK are not included.
Note 2: The Weighted Average Cementitious CO_2e is the CO_2e of the individual cementitious materials i.e. CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV and additions, weighted by the relative tonnages of each supplied in the UK. It is a representative number to use to address the CO_2e of concrete elements at the design stage where it is not possible to identify or specify a particular cement or equivalent combination as shown in Tables 3 and 4 below.

La quantità di gas serra equivalente emesso per la produzione degli altri materiali necessari per la realizzazione del calcestruzzo, quali la sabbia (riciclata e vergine), l'acqua ed i componenti per schiumare i calcestruzzi sono stati ricavati seguendo la metodologia e parametri definiti dal Korea Envitonmental Industry & Technology Institute (KEITI) [140], in maniera da poter valutare il consumo di anidrite carbonica equivalente per la produzione di calcestruzzi alleggeriti (LAs) e realizzati con aggregati riciclati (RCs). Dalla stessa fonte si sono ricavati i dati per l'emissione di CO_2 per gli additivi superfluidificanti, in quanto le imprese produttrici non forniscono dati al riguardo. Gli additivi superfluidificanti hanno diverse composizioni chimiche, a seconda dell'efficacia, della quantità in massa di cemento da aggiungere. I primi immessi sul marcato erano dei composti chimici basati sul poli-naftalen-solfati (PNS) o su polimelammin-solfati (PMS) [141]. A partire dagli anni '90 si è iniziato ad utilizzare prodotti aa base di poli-carbossilati (PC) che rappresentano una famiglia molto ampia di nuovi polimeri caratterizzati dall'assenza di gruppi solfonici inclusi nei PNS e PMS e quindi sono più rispettosi dell'ambiente, ma risultano anche più efficaci dal punto di vista della lavorabilità specialmente nei climi più caldi [142]. A loro volta, i poli-carbossilati possono essere suddivisi in:

- Poli-acrilato (PA);

- Poli-etere (PE);
- Slump loss controlling agent (SLCA).

Tuttavia sempre nuovi polimeri vengono immessi nel mercato, con la difficoltà di individuare delle caratteristiche in termini di emissioni di CO_{2e} con dei valori non ben determinati all'interno degli additivi superfluidificanti, ma tendenzialmente compresi tra 1.07 e 2.13 kg CO_2 /kg di additivo. Non essendo ben definito ed esclusivo la tipologia dii additivo che viene adottato nelle miscele, si è deciso di considerare come un valore medio di emissione di anidrite carbonica equivalente di 1.60 kg CO_2 /kg di additivo.

Per la stima dell'emissione di CO_2e dell'argilla espansa invece si sono considerati i dati forniti dalle dichiarazioni di tipo ambientale fornite dall'azienda "Italian Company Laterlite S.p.a.". Per la valutazione del biochar non esistono in letteratura dei dati forniti dalle aziende, ma considerando che il biochar viene prodotto da prodotti di scarto, che altrimenti dovrebbero essere smaltiti o accumulati in discarica con un effetto sicuramente meno positivo per l'ambiente, l'emissione di CO_2 e viene trascurata.

L'obiettivo è quindi di fornire una analisi critica di come varia l'emissione di gas serra nei calcestruzzi utilizzando mix ordinari o con aggiunte di materiali innovativi.

Di seguito si riporta la tabella riassuntiva delle emissioni di CO_2 equivalente per ogni tipologia di materiale

Tabella 28: emissioni di CO2 equivalente per ogni tipologia di materiale utilizzato per produzione di malte e calcestruzzi

Material	kg CO 2 /kg material
CEM I	0,86
CEM II A/L	0,78
CaCO3 (limestone)	2,53E-03
Ash	0,10
Sand	2,35E-03
Expanded Clay	0,13

Recycled aggregate	1,49E-02
Water	1,02E-04
Foam	1,28E-02
Polypropylene fiber	1,47
Calcium Sulfoaluminate (CSA) cement	0,74
Copper slag	4,57
Sodium silicare	1,51
Fatting acid	0,39
Biochar	-
Super-plasticizer	1,60

6.3 Analisi dei risultati sui provini analizzati

Utilizzando la metodologia sopra esposta, si è effettuato il calcolo dell'emissione di gas serra nell'ambiente per la produzione di alcune malte estruse studiate nella terza campagna di prove e che nella Tabella 28 sono riportati in colore verde, con alcune malte alleggerite e che includono nella miscela aggregati riciclati oggetto di articoli di ricerca precedenti [143] e con una miscela di tipo standard atta ad essere applicata ad una classe di esposizione ambientale di XC3-XF1 [144] [145] evidenziata in tabella in colore rosso al fine di poter trarre delle congrue osservazioni critiche, ed i risultati sono schematizzati nella Tabella 28.

Tabella 29: tabella riepilogativa di emissione di CO2 per diverse miscele allegerite e composte da inerti riciclati con mix design di cui (arancione scuro) [143] e malte estruse discusse nel Capitolo 4 (colore verde). Nella tabella sono riportate le miscele con i materiali espressi in kg, la densità dei materiali alleggeriti, la resistenza raggiunta e la relativa emissione di CO2

Composizione /sigla	CM20RHD - Recycled aggregate	CM20RM - Recycled aggregate	CM50RM	LT 30 - Lightweight aggregate	HPC 246 BC+FS+S BASALTO (D3) - 3	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) - 3	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) 31	HPC 127 BASALTO (D1) 29	HPC 127 BC+S BASALTO (D3) - 1	Cls XC3 - XF1
Cement	350,00	350,00	350,00	500,00	523,00	547,40	845,00	918,00	585,60	320,00
Sand	825,00	825,00	825,00	917,80	1 350,90	698,90	1 078,90	1 172,10	747,70	1 980,00
Expanded clay	166,60	305,76	191,10	200,30	-	-	-	-	-	
Recycled aggregate	70,00	70,00	175,00		-	-	-	-	-	
Water	192,50	192,50	192,50	175,00	286,90	191,60	261,90	262,00	158,10	160,00
Superfluidificate	-	-	-	-	31,40	21,90	33,80	13,80	23,40	
Biochar	-	-	-	-	26,10	42,00	64,80	-	44,90	
Density	**1 473**	**1 612**	**1 590**	**1 622**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**3,20**
Compressive Strength [MPa]	**25,10**	**38,50**	**36,30**	**30,40**	**55,77**	**75,28**	**78,75**	**95,67**	**100,44**	**48,00**
CO2 emission [kg]	**324**	**341**	**327**	**457**	**502**	**472**	**729**	**792**	**505**	**279**

Dai risultati sopra elencati, si può verificare come la produzione di CO_2e sia strettamente relazionata con il quantitativo di cemento utilizzato, specialmente nei materiali ad alte prestazioni come quelli estrusi, mentre l'emissione di CO_2e nel caso dei calcestruzzi alleggeriti è circa la metà anche grazie alle minori resistenze che si devono conseguire.

6.4 Conclusioni

Già da una prima analisi delle emissioni di CO_2 per singolo elemento che compone il calcestruzzo, appare evidente che il cemento risulti quello maggiormente emissivo di circa tre ordini di grandezza rispetto agli altri materiali.

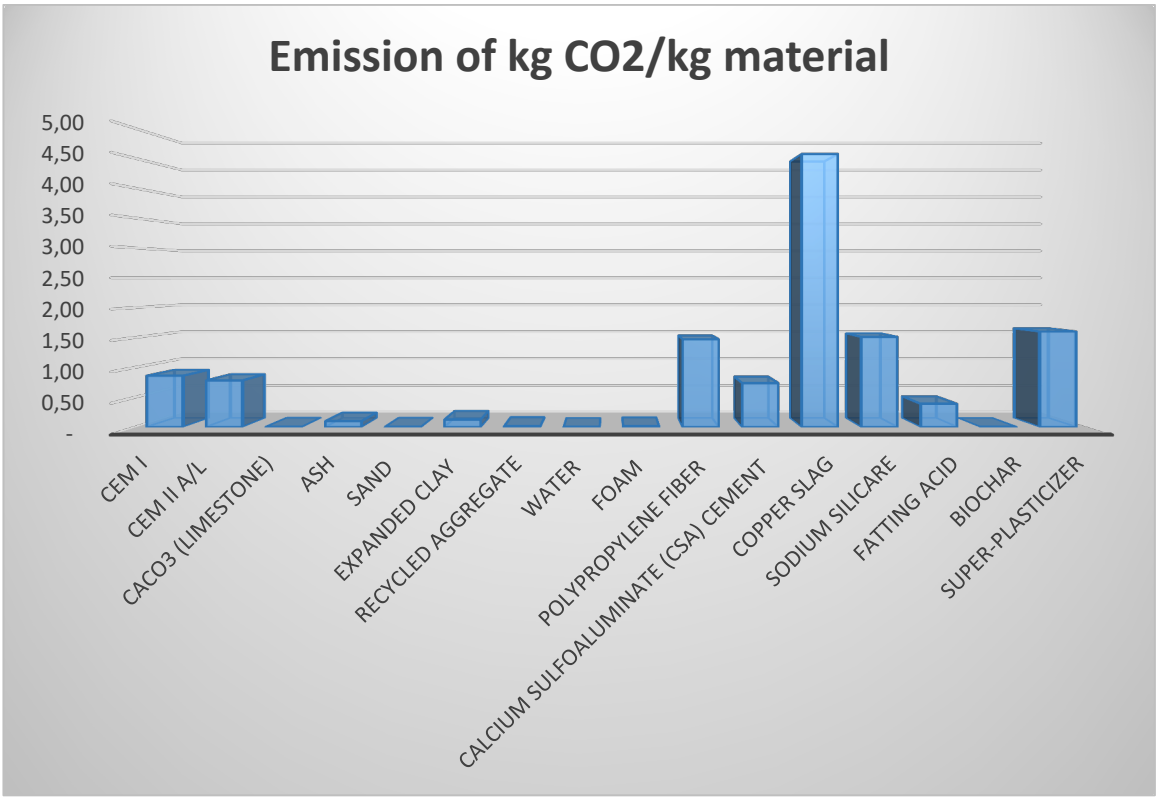


Figura 111: emissioni di CO_2e dei principali materiali che possono comporre il conglomerato per ogni chilogrammo di materiale utilizzato

Gli additivi superfluidificanti invece, risultano avere un elevato impatto rispetto a quello dell'acqua, benché servino proprio per ridurne l'uso di questa importante risorsa naturale. L'adozione degli additivi superfluidificanti pertanto, è sicuramente benefico nell'ideale di ridurre i consumi dell'acqua, ma anche per ridurre il quantitativo di cemento da aggiungere alla miscela al fine di raggiungere adeguate resistenze meccaniche e pertanto il suo utilizzo risulta avere un effetto benefico, confermando quanto presente in letteratura, benché abbia delle emissioni relativamente alte.

Plottando i risultati delle emissioni di CO_2 per metro cubo di conglomerato e confrontandoli con le resistenze a compressione, è possibile trarre alcune interessanti conclusioni.

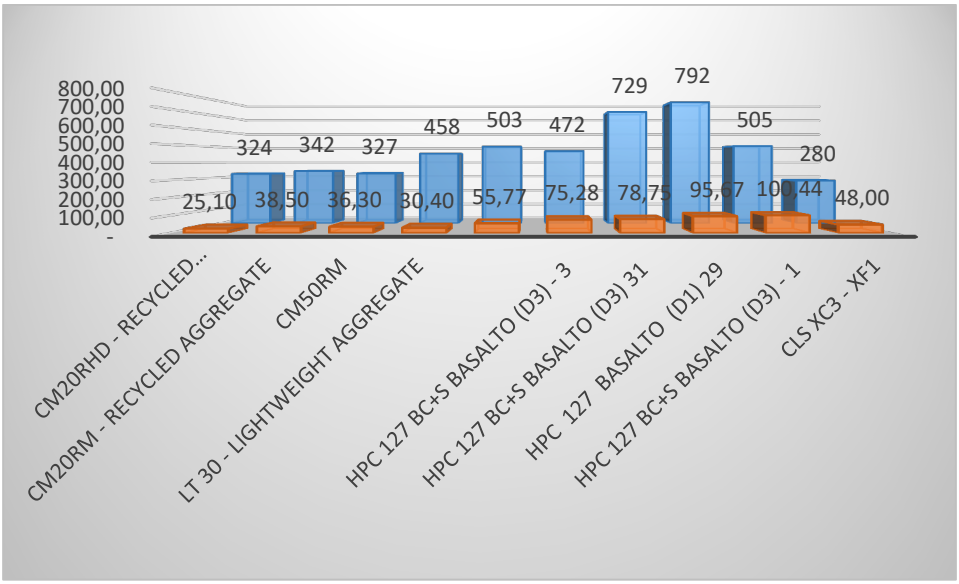


Figura 112: confronto tra emissioni di CO_2 per le singole miscele e relativa emissione di CO_2

Difatti è possibile verificare che sussiste una correlazione tra resistenze meccaniche raggiunte ed emissione di CO_2, dovuto principalmente al fatto che per conseguire delle elevate prestazioni risulta necessario avere degli alti quantitativi di cemento.

I calcestruzzi alleggeriti estrudibili, che hanno al loro interno argilla espansa risultano avere dei consumi di CO_2 inferiori rispetto a quelli ad alte prestazioni meccaniche. L'effetto dell'aggiunta di aggregato riciclato o alleggerito, risulta poco rilevante all'interno della miscela in termini di emissione di CO_2 rispetto all'utilizzo di sabbia vergine, in quanto benché produca degli effetti positivi per l'ambiente tutt'altro che trascurabili, quali il preservamento dell'ambiente naturale, la riduzione dei volumi dei materiali a discarica, ha dei consumi di CO_2 trascurabili rispetto a quelli del cemento.

Si può verificare nuovamente come il biochar risulta avere degli effetti positivi all'interno della miscela, in quanto l'aggiunta del biochar può comportare un aumento delle resistenze meccaniche. Dal confronto delle miscele estrudibili, si ha che le migliori miscele considerando le resistenze meccaniche raggiunte e le emissioni di

CO_2, risultano la HPC 127 BC+S BASALTO (D3) – 3 e la HPC 127 BC+S BASALTO (D3) – 1.

I loro risultati sono migliori rispetto alle altre miscele grazie a un buon rapporto cemento/biochar e cemento/aggregato, che ha permesso di ridurre il quantitativo di cemento nonostante si abbiano delle resistenze a compressione rispettivamente di 77 e 100 MPa.

Al fine di abbassare l'emissione di CO_2e della miscela mantenendo delle determinate resistenze meccaniche, è pertanto consigliabile prevedere le aggiunte minerali e additivi, al fine di diminuire il quantitativo di cemento da inserire nella miscela.

Infine, le malte estrudibili e i calcestruzzi alleggeriti risultano avere delle emissioni di CO_2 superiori ai calcestruzzi ordinari. Questo è causato dal fatto che i calcestruzzi ordinari, grazie al miglior assortimento granulometrico e alla possibilità di arrivare a diametri maggiori all'interno del conglomerato, necessitano una minore quantità di cemento per raggiungere elevate resistenze meccaniche.

7 Conclusioni

La tecnologia della stampa 3D è un complesso procedimento che permette di raggiungere un grande traguardo: quello di accorciare le distanze tra l'idea progettuale e il consumatore. Infatti, grazie alla sempre maggiore diffusione della tecnologia della stampa 3D mediante una produzione additiva molto rapida e affidabile, l'intera catena industriale che inizia con l'estrazione delle risorse naturali e procede con la progettazione, produzione dei beni tramite fabbriche, trasporto e logistica sta avendo un grande fermento ed innovazione. Questa tecnologia, infatti, permette in un unico procedimento di costruzione eseguito da una sola macchina, di realizzare beni interamente modellati con poca o nessuna azione da parte della mano dell'uomo. Questo risultato è raggiunto grazie a una attenta e accurata progettazione, che deve essere sempre più specialistica e di alto profilo.

In campo edilizio/architettonico, le stampe 3D stanno permettendo la realizzazione delle prime strutture edilizie e civili semplici tramite l'applicazione della tecnologia denominata "*Contour Crafting*" che permette la realizzazione di beni realizzati in scala reale. Si tratta ancora di un primo passo, ma che lascia presagire delle ampie possibilità di sviluppo futuro specialmente nei paesi industrializzati dove il costo della manodopera è elevato, o nelle regioni dove vi è l'esigenza di realizzare molte unità abitative in breve tempo per soddisfare diverse esigenze, quali l'incremento demografico o il raggiungimento di maggiore sviluppo economico in aree prima povere. Inoltre, l'utilizzo di tali tecnologie, permette una industrializzazione dei processi e controllo delle operazioni anche grazie allo sviluppo della *Building Information Modeling* (BIM), che permette l'integrazione di tutti gli ambiti progettuali in un unico modello di calcolo tridimensionale al fine di ottemperare a una progettazione a 360° del bene.

Tale modello industriale, tuttavia, deve necessariamente utilizzare dei materiali innovativi affinché risultino adeguati per il processo di estrusione, e proprio in tale ambito che si è sviluppata e configurata il lavoro della presente Tesi di Dottorato.

Infatti si ritiene necessario che le malte adoperate, debbano avere delle eccellenti prestazioni meccaniche al fine di poter essere utilizzate per la stampa 3D, in quanto l'assenza della casseratura comporta delle notevoli riduzione delle prestazioni mec-

caniche delle malte, e mantenere comunque una buona lavorabilità per permettere la stampa 3D.

L'attività di ricerca ha previsto lo studio di un elevato numero di malte strutturali ad alta resistenza, utilizzando quattro tipi diversi di aggregati: uno standard, l'azolo, il basalto e della sabbia vulcanica. Tali aggregati sono stati applicati nella prima campagna di prove in una grande varietà di miscele al fine di ottenere delle malte ad alta resistenza (HPC), raggiungendo resistenze medie a compressione fino a 102 MPa e 10 MPa a trazione per flessione. Sulla base di tali test, si è avviata una seconda campagna di prove che ha avuto per protagonista l'aggiunta di additivi minerali, quali il fumo di silice e il biochar.

In tal modo, è stato confermato che l'aggiunta del fumo di silice produce delle malte maggiormente fragili ma con prestazioni meccaniche superiori. Anche l'aggiunta del biochar risulta avere un effetto generalmente benefico sulle malte, specialmente sulle malte formate da aggregati più deboli, mentre nel caso di applicazione su miscele con aggregati più resistenti come il basalto ha comportato una riduzione delle prestazioni meccaniche.

Tuttavia, l'aggiunta del biochar sembra avere degli effetti benefici specialmente per contrastare l'effetto negativo di alte aggiunte di acqua negli impasti. Si è verificato infatti che aggiungendo quantitativi modesti di biochar e generalmente nell'ordine dl 5-6%, i campioni hanno mantenuto le stesse prestazioni meccaniche anche se l'acqua di impasto è stata aumentata dal 27% al 37% sul cemento.

Questo comportamento è stato giustificato tramite due spiegazioni:

- Il biochar ha dimensioni estremamente fini e quindi diminuisce la porosità interna della malta, quali i pori capillari e interstiziale, realizzando delle malte tipo DSP e modificando il legame chimico-fisico della zona di transizione del materiale;
- L'acqua somministrata in eccesso alla malta viene assorbita dal biochar senza tuttavia legarsi chimicamente ad esso, e potrebbe essere rilasciata dal biochar alla pasta cementizia durante la fase di idratazione, assumendo quindi una funzione similare ai polimeri super-assorbenti.

Inoltre, anche in questa seconda campagna di prove è stato studiato il comportamento dei differenti tipi di aggregato e si è verificato che questo influisce in maniera elevata alle prestazioni meccaniche, e che il basalto è risultato il materiale che fornisce le maggiori resistenze. Il basalto utilizzato infatti, ha rilevato possedere una ottima distribuzione granulometrica quasi sovrapponibile a quella teorica di Bolomey, ed inoltre è una sabbia con resistenza meccaniche superiori alle altre.

Forti dei risultati ottenuti dalla seconda campagna di prove e che hanno confermato la solidità della ricerca e dei risultati della prima campagna, si è proceduto alla terza campagna di prove che è stata caratterizzata dall'utilizzo del basalto come unico aggregato, e di simulare l'effetto che l'operazione di stampaggio della malta abbia sulle resistenze finali simulando l'assenza della casseratura.

Pertanto, i campioni sono stati testati seguendo due tipologie di stagionatura differente:

- Una stagionatura in cassero per le prime due ore e poi le malte sono state esposte direttamente in aria alla temperatura di 20°C ± 3°C e umidità relativa di circa il 75% ± 5%,
- Stagionatura direttamente in aria alla temperatura di 20°C ± 3°C e umidità relativa di circa il 75% ± 5%.

Tale test è stato molto utile per mettere in luce la drastica diminuzione delle prestazioni meccaniche delle malte in assenza di casseratura, in quanto l'abbattimento delle resistenze a compressione ha raggiunto il valore del 48.72% e quella resistenza a flessione dal 5.52% fino al 25.95%. Tuttavia, anche in queste condizioni l'effetto benefico del biochar è stato evidenziato in relazione all'acqua di impasto, aiutando le miscela ad ottenere una migliore stagionatura. Si può verificare infatti, come l'incremento dell'acqua di impasto dal 28.5% al 31,0% non comporti una sostanziale variazione delle prestazioni nelle malte additivate con biochar, che anzi al posto di diminuire come si potrebbe supporre a causa dell'aumento del rapporto a/c ha un lieve aumento del 2.36% delle resistenze a compressione.

Dato che il biochar ha mostrato essere una valida aggiunta alle malte da un punto di vista prestazionale, si è andato a investigare in maniera maggiormente approfondita le sue caratteristiche una volta aggiunto alla pasta di cemento.

Per tal motivo, si è studiata una miscela con un rapporto di acqua/cemento pari al 35% e rapporti variabili di biochar/cemento, e le prove sulle resistenze meccaniche hanno mostrato che il biochar ha un effetto molto benefico sulle malte, incrementando le resistenze a compressione del materiale fino al 130.9% con un'aggiunta del 7.67% di biochar/cemento, benchè questo comporti delle modeste riduzione delle resistenze a flessione.

Tale miglioramento delle prestazioni meccaniche si può attribuire ai due fenomeni già dedotti durante la seconda campagna di prove, ossia l'occlusione dei pori interstiziali e il trattenimento di acqua di impasto che viene rilasciata durante la maturazione della malta.

Pertanto il comportamento del biochar è simile a quello dei SAP, anzi risulta migliorativo in quanto nei SAP le resistenze meccaniche dei materiali risultano generalmente diminuire anche se lievemente o mantenersi stabili, anche se il dato non è univoco in letteratura; mentre nel caso del biochar, si evidenzia un comportamento meccanico più favorevole e l'idratazione dei campioni sembra beneficiarne similmente ai SAP.

Infine si è studiata la reologia della pasta di cemento e biochar, che giustifica la necessità di utilizzare quantità di superfluidificante sempre maggiori con l'aumentare del rapporto biochar/cemento dell'impasto.

L'adozione del biochar come additivo alle malte o al cemento risulta comportare dei benefici non solo in funzione delle caratteristiche prestazionali delle miscele, ma anche in termini di impatto ambientale. È ben noto che l'obiettivo delle riduzioni dei gas clima alteranti risulta uno degli obiettivi più importanti per la salvaguardia del pianeta e che sono stati forniti importanti traguardi in termini di riduzione delle emissioni di gas serra che gli Stati devono rispettare. Uno dei metodi messi in atto per la riduzione dei gas climalteranti è la sostituzione del cemento negli impasti con degli additivi che abbiano comunque delle attività pozzolaniche, quali i cenere volante,

fumo di silice, ecc…, oppure introdurre dei materiali che ne permettano di utilizzare di meno mantenendo le medesime prestazioni meccaniche come i superfluidificanti (che servono per ridurre la porosità e quindi a parità di resistenza anche i quantitativi di cemento). In tale quadro si è valutato l'utilizzo del biochar come additivo per la miscela, poiché è un materiale di scarto prodotto da materiali che vanno a rifiuto e trasformati tramite processo di pirolisi in biochar, nonché degli aggregati riciclati abbia in termini di emissioni sulla produzione delle miscele, e l'effetto di applicazioni di cementi alleggeriti in ambiti non strutturali.

Dallo studio delle emissioni di CO_2 per la sola fase di produzione delle malte estrudibili e degli elementi in calcestruzzo alleggerito non strutturali, si è verificato che in generale che tali materiali hanno nella miscela elevati quantitativi di cemento:

- Nel caso delle malte estrudibili, a causa delle elevate resistenze meccaniche a causa delle riduzioni delle prestazioni per l'assenza della casseratura e perché, hanno delle emissioni di CO_2e nell'ordine dei 500 kg CO_2/kg di malta;
- Nel caso dei calcestruzzi alleggeriti, l'utilizzo di gel che rendono poroso il materiale e quindi lo indeboliscono dal punto di vista prestazionale è compensato dall'utilizzo di maggiori quantità di cemento. I calcestruzzi alleggeriti hanno delle emissioni di CO_2e nell'ordine dei 330 kg CO_2/kg di malta.

Se si analizza l'intero ciclo della realizzazione delle strutture, e quindi anche le operazioni annesse alla pura produzione del calcestruzzo, quali la casseratura, la possibilità di realizzare sezioni ottimizzate, un uso più accurato dell'acciaio, la riduzione dei mezzi e macchine necessarie in cantiere; si può ritenere che l'utilizzo della stampa 3D in ambito civile possa comportare una diminuzione delle emissioni di gas climalteranti, ma si ritiene necessario degli studi maggiormente approfonditi e che tengano conto dell'evoluzione delle fasi operative all'interno del cantiere di costruzione, e quindi la tesi qua presente rappresenta un primo passo per una prosecuzione della ricerca ampliando il campo di osservazione.

Tale lavoro di dottorato risulta aprire interessanti prospettive di lavoro e ricerca future sull'adozione di malte e calcestruzzi additivati con il biochar. Infatti il materiale risulta avere dei considerevoli e non trascurabili effetti positivi, che necessitano però

di maggiore ricerca per poter autorizzare a livello normativa l'aggiunta di questo materiale, che si ricorda essere un prodotto dagli scarti delle lavorazioni.

Il connubio biochar-cemento merita di essere oggetto di ulteriori ricerche almeno da due punti di vista:

- Studiare al meglio il processo di accumulo e rilascio dell'acqua di impasto durante la maturazione del calcestruzzo, al fine di ottenere dei dati prevedibili, certi e strutturati;
- Valutare se l'unione del calcestruzzo con il biochar, che è composto principalmente da carbonio, possa avere degli effetti negativi sulla carbonatazione del conglomerato e sull'ammaloramento dei ferri di armatura. Tale aspetto risulta essere del tutto secondario nell'ottica di realizzare delle strutture che godano della maggiore vita utile e minori interventi per la manutenzione delle tesse, nell'ottica di costruire delle opere economicamente sostenibili.

8 Bibliografia

[1] V. A. Rossetti, Il calcestruzzo, materiali e tecnologia, Mc Graw-Hill, 2003.

[2] M.Racine, «Jardins “au naturel”, rocaille, grotesques et artistiques,» *Actes Sud,* pp. 77-175, 2001.

[3] B. R. D. S. C. Avenier, Ciment naturel, Grenoble: Glénat, 2007.

[4] K. Jha, Formwork for Concrete Structures, Tata McGraw Hill Education Private Limited, 2012.

[5] K. M. Lipson H, «Fabricated: the new world of 3D printing,» *John Wiley & Sons,* 2013.

[6] S. K. D. B. N. Dimitrov D, «Advances in three dimensional printing – state of the art and future perspectives.,» *Rapid Prototyping,* vol. 12 (3), pp. 137-47, 2006.

[7] B. B., «3-D printing: the new industrial revolution,» *Bus Horizons,* vol. 55 (2), pp. 155-62, 2012.

[8] M. X. T. S. H. D. Lam CXF, «Scaffold development using 3D printing with a starch-based polymer,» *Mater SC Eng C,* vol. 20 (1), pp. 49-56, 2002.

[9] G. M. A. R. Wegrzyn TF, «Food layered manufacture: a new process for construction solid foods,» *Trands Food Sci Technol,* vol. 27 (2), pp. 66-72, 2012.

[10] G. P. Yan X, «A review of rapid prototyping technologies and systems.,» *Comput Aided Des,* vol. 28 (4), pp. 307-18, 1996.

[11] M. H. M. B. I. Klotz, «A lean modelling protocol for evaluating green project delivery,» *Lean Constr.,* vol. 3 (1), pp. 1-18, 2007.

[12] H. A. C. H. P. G. H. Nasir, «An analysis of construction productivity differences between Canada and the United States,» *Contr. Managa. Econ. ,* vol. 32 (6), pp. 595-607, 2014.

[13] J. A. E.C. Lim, «Construction productivity: issues encountered by contractors in Singapore,» *Int. J. Proj. Manag.,* vol. 13 (1), pp. 51-58, 1995.

[14] I. F. K. T. T. Lo, «Construction delays in Hong Kong civil engineering projects,» *J. Constr. Eng. Mahag,* vol. 132 (6), pp. 636-649, 2006.

[15] A. D. S. I. P. B. G. H. M.S. Abdel-Wahab, «Trends of skills and productivity in the UK construction industry,» *Eng. Constr. Archit. Manag.,* vol. 15 (4), pp. 372-382, 2008.

[16] H. J. S. E. W. P. Cima MJ, «Three dimensional printing techniques,» *US Patent,* Vol. %1 di %25,204,055, pp. 4-20, 1993.

[17] S. D. Gibson I, «Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process,» *Rapid Prototyping,* vol. 3 (4), pp. 129-36, 1997.

[18] J. W. X. W. P. Wu, «A critical review of the use of 3-D printing in the construction industry,» *Autom. in Constr.,* Vol. %1 di %268 (21-31), pp. 1-22, 2016.

[19] D. C. H.W. Kang, «Development of an indirect stereolithography technology for scaffold fabrication with a wide range of biomaterial selectivity,,» *Tissue Eng. Part C Methods,* vol. 18 (9), pp. 719-729, 2012.

[20] C. Hull, «Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography.,» *US Patent 4575330 A,,* 1986.

[21] D. D. Kulkarni P, «Deposition strategies and resulting part stiffnesses in fuses deposition modelling,» *J Manuf Sci Eng,* vol. 121 (1), pp. 93-103, 1999.

[22] H. LJ, «Digital light processing update: status and future applications.,» *Electronic imaging'99. International Society for Optics and Photonics,* pp. 158-

70, 1999.

[23] H. K. O. T. Ikuta K, «Three dimensional micro integrated fluid systems (MIFS) fabricated by stereo lithography,» *Micro Electro Mechanical Systems, MEMS/94, Proceedings, IEEE Worshop ,* pp. 1-6, 1994.

[24] J. KK, «Standards for the rapid prototyping industry.,» *Rapid Prototyping J,* vol. 5 (4), pp. 169-78, 1999.

[25] X. M. J. c. L. Y. P. Feng, «Mechanical properties of structures 3D printed with cementitious powders,» *Construction and Building Materials,* vol. 93, pp. 486-97, 2015.

[26] S. D. A. R. G. M. Utela B, «A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP).,» *J Manuuf. Process,* vol. 10 (2), pp. 96-104, 2008.

[27] S. R., «Three dimensional printing for casting applications: a state of art and future persective,» *Adv Mater Res ,* vol. 83, pp. 342-9, 2010.

[28] T. K. L. M. I. Gibson, «Rapid prototyping for architectural models,,» *Rapid Prototyp.,* vol. 8 (2), pp. 91-95, 2002.

[29] MIT, «Three dimensional printing: any composition, any material and any geometry,,» 2000. [Online]. Available: http://www.mit.edu/~tdp/whatis3dp.html. [Consultato il giorno (cited 06 Mar 2015).].

[30] I. B. G. G. H. D. W. B. G. Ryder, «Rapid design and manufacture tools in architecture,» *Autom. Constr.,* vol. 11, pp. 2779-290, 2002.

[31] S. C. T. C. C. Hinczewski, «Stereolithography for the fabrication of ceramic three-dimensional parts.,» *Rapid Prototyp J.,* vol. 4 (3), p. 104+111, 1998.

[32] D. C. H.W. Kang, «Development of an indirect stereolithography technology for scaffold fabrication with a wide range of biomaterial selectivity,» *Tissue Eng. Part C Methods,* vol. 18 (9), pp. 719-729, 2012.

[33] R. R. H. K. S. B. B. Khoshnevis, «Contour crafting—a layered fabricaton technology,» *Spec. Issue IEEE Robot. Autom Mag.,* vol. 8 (3), pp. 33-42, 2001.

[34] R. B. T. L. S. A. A. G. T. T. S. Lim, «Develpments in construction-scale additive manufacturing processes,» *Autom. Constr.,* vol. 21, pp. 262-268, 2010.

[35] K. S. N. D.-B. D. Kimitrov, «Advances in three dimensional printing—state of atr and future perspective,» *J. N. Gener. Sci.,* vol. 4 (1), pp. 21-49, 2006.

[36] R. Bogue, «3D printing: the dawn of a new era in manufacturing,» *Assem. Autom. ,* vol. 33 (4), pp. 307-311, 2013.

[37] L. P. P. B. J. Kietzmann, «Disruptions, decisions and destinations: entre the age of 3-D printing and additive manufacturing,» *Bus. Horiz. ,* vol. 58 (2), pp. 209-215, 2015.

[38] Y. L. F. Liang, «Study on the status quo and problems of 3D printed buildings in China,» *Glob. J. Hum. Soc. Sci.,* vol. 14 (5), pp. 7-10, 2014.

[39] <.-s. D-Shape.

[40] H. D. Y. K. Y. Z. Khoshnevis B, «Mega-scale fabrication by contour crafting,» *Int. J. Industrial and Systems Engineering,* vol. 1, pp. 301-19, 2006.

[41] C. F. M. Z. E. Caessa, «Large Scale 3D Printing: from Deep,» in *Low-cost 3D printing*, ICTP—The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics, 2013.

[42] «Stone spray project, <http://www.stonespray.com/>,» [Online].

[43] «Contour Crafting, <http://www.contourcrafting.org/>.,» [Online].

[44] K. B., «Automated construction by contour crafting – related robotics and information technologies,» *Autom Constr,* vol. 13 (1), pp. 5-19, 2004.

[45] «3D Concrete Printing, <http://www.buildfreeform.com/>.,» [Online].

[46] S. R. P. M. G. A. Buswell RA, «<https://dspace.lboro.ac.uk/2134/10144>,» Investigation of the potential for applying freeform processes to construction, 2005. [Online].

[47] P. M. J. V. V. J.-P. Kruth, «Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting,» *Rapid Prototyp J.,* vol. 11 (1), pp. 26-36, 2005.

[48] M. Molitch-hou, «Brach technology is 3D printing the future of construction one wall at a time,» 2015. [Online]. Available: http://3dprintingindustry.com/2015/07/28/branch-technology-is-3dprinting-3dprinting-.

[49] B. R. L. T. A. S. G. A. Lim S., «Developments in construction-scale additive manufacturing processes,» *Autom Constr,* vol. 21, pp. 266-8, 2012.

[50] J. W. X. W. H. C. W. Shou, «A comparative review of building information modelling implementation in building and infrastructure industries,» *Arch. Comput. Meth. Eng. ,* pp. 1-18, 2014.

[51] W. S. W. S. X. W. C. W. H.-Y. C. Y. L. C. S. J. Wang, «integrating BIM and LiDAR for real-time construction quality control,» *J. Intell. Robot. Syst.,* pp. 1-16, 2014.

[52] H. D. Seo, «A basic study on Korean-style house model manufacturing with 3D laser printer based on BIM (building information modeling),,» *Adv. Sci. Technol. Lett.,* vol. 47, pp. 21-24, 2014.

[53] D. Laubner, «Use 3DVIA to make a 3D print of your 3D models today,» 18 10 2014. [Online]. Available: http://www.3dvia.com/blog/use-3dvia-to-make-a-3d-print-of-your-3dmodels-.

[54] D. Bak, «Rapid prototyping or rapid productio 3D printing processesmove industry toward the latter,» *Assem. Autom.,* vol. 23 (4), pp. 340-345, 2003.

[55] B. Khoshnevis, «Automated construction by contour crafting—related robotics and information formation technologies,» *Autom. Contru.,* vol. 13 (1), pp. 5-19, 2004.

[56] R. S. A. G. A. T. R.A. Buswell, «Freeform construction: mega-scale rapid manufactoring for construction,» *Autom. Constr.,* vol. 7 (3), pp. 907-920, 2006.

[57] Q. W. C. Wei, «On rapid prototyping instrument applied in BIM technology,» *China Munic. Eng.,* vol. 026, p. 6, 2012.

[58] S. B. H. K. J. S. S. Khoshnevis, «Experimental investigation of contour crafting using ceramics materials,» *Rapid Prototyp J.,* vol. 7 (1), pp. 32-41, 32-41 2001.

[59] S. A. S. L. R. B. A. G. T. T. T.T. Le, «Hardened properties of high-performance printing concrete,» *Cem. Concr. Res.,* vol. 42 (3), pp. 5558-566, 2012.

[60] S. A. S. L. R. B. A. G. T. T. T.T. Le, «Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete,» *Mter. Struct,,* vol. 45, pp. 1221-1232, 2012.

[61] D. D. Koker, «Manufacturing processes for engineered cement-based composite material products,» *M.Sc thesis,* vol. Stellenbosch University, n. South Africa, 2004.

[62] Y. W. D. T. P. B. M. J. T. C. P. Suvash, «Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction,» *Archives of civil and Mechanical Engineering,* vol. 18, pp. 311-319, 208.

[63] S. P. M. T. G.P.A.G. Van Zijl, «Properties of 3D printable concrete, in: Proceedings of the 2nd International Conference on Progress in Additive Manufacturing,» *Research Publishing,* pp. 421-426, 2016.

[64] M. K. M. N. V. M. V.N. Nerella, «Studying printability of fresh concrete for formwork free Concrete onsite 3D Printing technology (CONPrint3D),» *Proceeding for the 25th Conference on Rheology of Building Materials,* pp.

Regensburg, Germany, 206.

[65] J. I. Daniel, «State-of-the-Art Report on Fiber Concrete,» *Americn Concrete Institute ACI Committee.,* vol. 544, 2002.

[66] S. K. &. P. Balanguru, «Postcrack creep of polymeric fiber-reinforced concrete in flexure,» *Cement and Concrete Research,* vol. 30 (2), pp. 183-190, 2000.

[67] G. Mancini, «Uninettuno Tecnica delle Costruzioni Lez 9 gli Effetti Strutturali del Fuage I,» 4 6 2012. [Online]. Available: http://www.youtube.com/watch?v=OxaHuNB1fAs.

[68] Z. P. Bazant, «af Creep and Shrinkage in Concrete Structures: a Precis of Recent Developments,» *Northstern University, Evanston, Illinois. S. Nemat-Nasse,* Vol. %1 di %22, chapt. 1, pp. 1-93, 1975.

[69] L. M. S. C. Atzeni, Il cemento, 1984.

[70] O. K. J.P. Bombled, Comportament Rheologique des pâtes, mortiers et bétons: mesure, evolution, influence de certains paramètres – revue des materiaux, 1967.

[71] R. Lapasin, Il cemento, 1982.

[72] K. Asaga e D. Roy, «Rheological properties of cement mixes,» *Cem. Concr. Res.,* vol. 10, pp. 287-295, 1980.

[73] P. B. G.H. Tattersall, The rheology of fresh concrete, London: Pitman Books Limited, 1983.

[74] S. G. M. Ish-Shalom, The rheology of fresh portland cement, 1962.

[75] M. Collepardi, Il nuovo calcestruzzo, 2003.

[76] U. C. F. Massazza, Il Cemento, 1982.

[77] Ø. Bjøntegaard, Thermal Dilation and Autogenous Deformation as Driving Forces to Self-Induced Stresses in High Performance Concrete, ISBN 82-

7984-002-8, ISSN 0802-3271, 1999:121.

[78] Z. P. Bazant, Theory af Creep and Shrinkage in Concrete Structures: a Precis of Recent Developments, Northstern University, Evanston, Illinois. S. Nemat-Nasse: Vol. 2. Chapt. I. 1-93 p, 1975.

[79] Z. P. Bazant, «Mathematical Modeling of Creep and Shrinkage of Concrete,» *Northwestern University, Evanston, Illinois. S. Nemat-Nasse,* 1988.

[80] D. S. Atrushi, «Tensile and Compressive Creep of Early Age Concrete: Testing and Modelling,» *The Norwegian University of Science and Techology,* 2003.

[81] A. N. e. P. A. C. Aitcin, «Integrated View of Shrinkage Deformation,» 1997.

[82] M. Mamillan, «Checking the Principle of Superposition by Testing.,» *Fundamental Research on Creep and Shrinkage of Concrete,* pp. 135-148, 1982.

[83] G. Mancini, «Uninettuno Tecnica delle Costruzioni Lez 9 gli Effetti Strutturali del Fuage II,» 4 6 2012. [Online]. Available: http://www.youtube.com/watch?v=oH0PfCkVjLA.

[84] D. E. Branson, Deformation of Concrete Structures, 1977: McGraw Hill Book Co., New York.

[85] D. J. a. K. H. Chu., «Time Dependent Cyclic Deflections in RIC Beams.,» *Journal of Structural Engineering, ASCE,* vol. 112, n. 5, pp. 943-959, 1986.

[86] D. A. L. S. A. A. H. S. L. Østergaard, «Tensile basic creep of early-age concrete under constant load.,» *Cement and Concrete Research 31,* pp. 1895-1899, 2001.

[87] P. Banfill, «Rheology of fresh cement and concrete,» *Rheology Reviews,* pp. 61-130, 2006.

[88] N. Roussel, «A thixotropic model for fresh theory, validation and applications,»

Cement and Concrete Research, vol. 36, pp. 17977-1806, 2006.

[89] J. A. K.H. Khayat, «Effect of w/cm and high-range water-reducing admixture on formwork pressure and thixotropy of self-consolodating concrete,» *ACI Materials Journal,* vol. 103 (3), pp. 186-193, 2006.

[90] D. L. N. R. R.J. Flatt, «Linking yield stress measurements: spread test versus viskomat,» *Cement and Concrete Research,* vol. 36, pp. 99-109, 2006.

[91] M. e. R. L.Coppola, «Materiali cementizi innovativi: dagli HPC verso RPC,» *L'industria Italiana del Cemento - I calcestruzzi ad alte prestazioni,* n. I.

[92] D. Veenendaal e P. B. M. West, «History and overview of fabric formwork: using fabrics for concrete casting,» *Structural Concrete,* vol. 12, n. 3, 2011.

[93] B. P. a. S. J. W. B. W. F. Price, «The effects of permeable formwork on the surface properties of concrete,» *Magazine of concrete research,* vol. 43, n. 155, pp. 93-104, 1991.

[94] S. K. S.Kothandaraman, «The effect of controlled permeable formwork liner on the mechanical and durability properties of self compacting concrete,» *Construction and Building Materials,* vol. 118, pp. 319-326, 2016.

[95] S. T. A. B. L. Montanaro, Strumenti per l'ingegneria: La scieza dei materiali, CELID, 2001.

[96] J. S. Lehmann J., «Biochar for environmental management: an,» in *Biochar for environmental management* -, London, Edited Earthscan, 2009, pp. 1-12.

[97] P. C. S. P. Mohan D, «Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A,» *Energy & Fuels,* n. 20, pp. 848-889, 2006.

[98] D. A., «Calcestruzzi leggeri strutturali,» in *Strumenti Ambiente*, Maggioli Editore, 1998.

[99] C. A. N. L. a. J.-M. C. P. Rousset, «Enhancing the,» *Bioresource Technology,* vol. 102, n. 17, pp. 8225-8231, 2011.

[100] G.-j. W. J.-h. K. Y.-l. Z. a. Y.-h. L. J. Deng, «Pretreatment of,» *Journal of Analytical,* vol. 86, n. 2, pp. 331-337, 2009.

[101] W.-H. C. Y.-S. C. a. Ø. S. Q.-V. Bach, «Predictions of biochar,» *Bioresource Technology,* vol. 215, pp. 239-249, 2016.

[102] A. F. a. M.-M. T. A. Kruse, «Hydrothermal conversion of biomass to,» *Current Opinion in Chemical Biology,* vol. 174, pp. 977-987, 2013.

[103] I. B. Institute, «Pyrolysis and gasification of biosolids to produce biochar,» IBI White, 2013.

[104] B. F. L. P. L. S. H. C. O. T. C. L. W.-H. C. E. P. N. K. L. Yu, «Recent developments on algal biochar production and,» *Biorespurece Technology,* vol. 246, pp. 2-11, 2017.

[105] S. G. a. E. B. H. M. H. Duku, «Biochar production potential in Ghana—A,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 15, pp. 3539-3551, 2011.

[106] D. O. J. Z. T. P. Z. S. D. C. T. a. D. H. B. Zhao, «Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed,» *Journal of Cleaner Production,* vol. 174, pp. 977-987, 2018.

[107] K. W. a. P. Quiker, «Properties of biochar,» *Fuel,* vol. 217, pp. 240-261, 2018.

[108] L. Restucia, «Re-think, Re-use: agro-food and C&D waste for high-performance,» Politecnico di Torino, Torino, 2015.

[109] H. W. K. a. S. Y. T. C. S. Gupta, «Use of biochar-coated polypropylene,» *Cement and Concrete Composites,* vol. 83, pp. 171-187, 2017.

[110] I.Cosentino, «L'uso del bio-char per calcestruzzi sostenibili e durevoli,» Politecnico di Torino, Torino, 2017.

[111] T. A., «Silica fumes as a pozzolanic material,» *Il cemento,* vol. 3, n. 36, p. 376, 1978.

[112] V. M. Malhotra, «Condensed silica fume in concrete,» *CRC Press,* 2018.

[113] R. G. Aitcin P.C., «Valorization of condensed silica fume from silicon and ferrosilicon plants,» in *Seminar of Mineral Fil*, Toronto, 1981.

[114] M.Collepardi, Gli additivi per calcestruzzo. Come funzionano e come si impiegano, Villlorba: Editore Tintoretto, 2012.

[115] G. S. J. F. Y. Ping Lu, «Phase Composition of Hydrated DSP Cement Pastes,» *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 76, n. 4, pp. 1003-1007, aprile 1993.

[116] S. &. S.Sahu, «Densified silica fume: particle sizes and dispersion in,» *Materials and Structures,* vol. 39, pp. 849-859, 2006.

[117] J. K. Z. J. H. L. X. M. MA, «Review on superabsorbent polymer as internal curing agent of high performance cement-based material,» *J. Chin. Ceram. Soc,* vol. 43, n. 8, pp. 1099-1110, 2015.

[118] J. Dutkiewicz, «Superabsorbent materials from shelldish waste - a review,» *J. Biomed. Mater. Res,* vol. 63, n. 3, pp. 373-381, 2002.

[119] D. S. P. D. S. V. V. N. D. B. A. Mignon, «Crack mitigation in concrete: superabsorbent polymers as kes to success,» *Material MDPI,* vol. 10, n. 237, pp. 3-25, 2017.

[120] H. R. V. Mechtcheine, Application of super absorbent polymers (SAP) in concrete construction, Netherlands: Springer, 2017.

[121] K. S. A.J. Klemm, «The effect of superabsorbent polymers (SAP) on microstructure and mechanical properties of fly ash cementitious mortars,» *Constr. Build. Mater.,* vol. 43, pp. 134-143, 2013.

[122] A. S. Y. G. Z. L. D. L. X. Q. M. Z. Z. W. Z. HE, «Cement-based modified with superabsorbent polymers: a review,» *Construction and Building Materials,* vol. 225, pp. 569-590, 2019.

[123] H. W. N. B. H.X.D. Lee, «Potential of superabsorbent polymer for self-sealing cracks in concrete,» *Adv. Appl. Ceram.,* vol. 109, pp. 296-302, 2010.

[124] C. S. M. W. M. G. P. L. D. C. J. M. N. D. B. D. S. K. I. S. I. V. F. S. F. J. B. P. K. A. M. H. R. S. S. A. B. R. J. C. V. Mechtcherine, «Effect of superabsorbent polymers (SAP) on the freeze–thaw resistance of concrete: results of a RILEM interlaboratory study,» *Materials and Structures,* vol. 50, n. 14, 2017.

[125] V. P. N. C. J. Pierard, «Mitigation autogenous shrinkage in HPC by internal curing using superabsorbent polymers,» *Advances in construction materials,* 2007.

[126] H. K. S. P. S. Gupta, «Combination of polypropylene fibre and superabsorbent polymer to improve physical properties of cement mortar,» *Man. Concr. Res.,* vol. 70, n. 7, pp. 350-364, 2018.

[127] G. T. P. L. M.Wyrzykowski, «Expansive high-performance concrete for chemical-prestress applications,» *Cem. Concr. Res.,* vol. 107, pp. 275-283, 2018.

[128] P. C. V. F. L.P. Esteves, «Mechanical properties of cement mortars with superabsorbent polymers,» *Advances in construction materials,* 2007.

[129] S. F. A. K. P. H. A. Pourjavadi, «Improving the performance of cement-based composites containing superabsorbent polymers by utilization of nano-SiO2 particles,» *Mater. Des.,* vol. 42, pp. 94-101, 2012.

[130] M. G. M. A. H. Beushausen, «The influence of superabsorbent polymers on strength and durability properties of blended cement mortars,» *Cem. Concr. Compos,* vol. 52, pp. 73-80, 2014.

[131] M. G. H. Beushausen, «The use of superabsorbent polymers to reduce cracking of bonded mortar overlays,» *Cem. Concr. Composi,* vol. 52, pp. 1-8, 2014.

[132] M. W. D. B. P. L. J. Justs, «Internal curing by superabsor polymers in ultra-

high performance concrete,» *Cem. Concr. Res.,* vol. 76, pp. 82-90, 2015.

[133] A. K. M. R. A. Y. H. AzariJafari, «Effects of pre-soaked superabsorbent polymer in high-strength concrete and it's mechanism,» *J. Buid. Mater.,* vol. 4, pp. 559-571, 2014.

[134] M. V. J. M. P. D. S. V. N. B. A. Mignon, «Development of amine-based pH-responsive superabsorbent polymers for mortar applications,» *Constr. Build. Mater.,* vol. 132, pp. 556-564, 2017.

[135] E. Union, *Communication from the commission to the European parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions. A policy framework for climate and energy in the period from 2020 to 2030,* 1-18, 2014.

[136] K. A. S. G. S. M. Namsone E, «The environmental impacts of foamed concrete production and exploitation,» *Conference Series: Materials Science and Engineering,* vol. 251, n. 1, 2017.

[137] M. S. H. A. Monteiro PJ, «Towards sustainable concrete,» *Nature materials,* vol. 16, n. 7, p. 698, 2017.

[138] M. SA, «Supplementary cementitious materials to mitigate greenhouse gas emissions from concrete: can there be too much of a good thing?,» *Journal of Cleaner Production,* vol. 178, pp. 587-598, 2018.

[139] H. A. M. P. Miller SA, «Readily implementable techniques can cut annual CO2 emissions from the production of concrete by over 20%.,» *Environmental Research Letters,* vol. 11, n. 7, p. 074029, 2016.

[140] M. C, «Concrete and sustainable development,» *ACI SPECIAL PUBLICATIONS,* vol. 206., pp. 501-512, 2002.

[141] H. M. Kajaste R, «Cement industry greenhouse gas emissions–management options and abatement cost,» *Journal of Cleaner Production,* vol. 112, pp. 4041-4052, 2016.

[142] G. E. D. D. D. R. G. Falliano D, «Experimental Investigation on the Mechanical Strength and Thermal Conductivity of Extrudable Foamed Concrete and Preliminary Views on Its Potential Application in 3D Printed Multilayer Insulating Panels,» *First RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication – Digital Concrete 2018,* Vol. %1 di %2DOI: 10.1007/978-3-319-99519-9_26, pp. 277-286, 2019.

[143] Y. C. Y. Z. J. Wei S, «Characterization and simulation of microstructure and thermal properties of foamed concrete,» *Construction and Building Materials,* vol. 47, pp. 1278-1291, 2013.

[144] D. D. D. D. R. G. G. E. Falliano, «Key factors affecting the compressive strength of foamed concrete.,» *Conference Series: Materials Science and Engineering,* vol. 6, n. 062009, p. 431, 2018.

[145] D. Panesar, «Cellular concrete properties and the effect of synthetic and protein foaming agents,» *Construction and Building Materials,* vol. 44, pp. 575-584, 2013.

[146] D. D. D. D. R. G. G. E. Falliano, «Experimental investigation on the compressive strength of foamed concrete: Effect of curing conditions, cement type, foaming agent and dry density.,» *Construction and Building Materials,* vol. 165, pp. 735-749, 2018.

[147] N. E. R. G. Ramamurthy K, «classification of studies on properties of foam concrete.,» *Cement and Concrete Composites,* vol. 31, n. 6, pp. 388-396, 2009.

[148] D. D. D. S. A. R. G. R. L. F. G. T. J. G. E. Falliano D, «Influence of biochar additions on the fracture behavior of foamed concrete,» *Frattura ed Integrità Strutturale,* vol. 14, n. 51, pp. 189-198, 2020.

[149] D. D. D. R. G. G. E. Falliano D, «Compressive and flexural strength of fiber-reinforced foamed concrete: Effect of fiber content, curing conditions and dry density,» *Construction and Building Materials,* vol. 198, pp. 479-493, 2019.

[150] Z. W. N. L. Bing C, «Experimental research on properties of high-strength foamed concrete,» *Journal of Materials in Civil Engineering,* vol. 2, n. 1, pp. 113-118, 2011.

[151] D. D. D. R. G. G. E. Falliano D, «Improving the flexural capacity of extrudable foamed concrete with glass-fiber bi-directional grid reinforcement: An experimental study.,» *Composite Structures,* vol. 209, pp. 45-49, 2019.

[152] S. A. D. D. D. M. N. L. P. G. E. R. G. Falliano D, «Fiber-reinforced lightweight foamed concrete panels suitable for 3D printing applications.,» *Conference Series: Materials Science and Engineering,* vol. 615, n. 1, p. 012018, 2019.

[153] K. M. K. A. Kozłowski M, «Fracture energy of foamed concrete based on three-point bending test on notched beams.,» *Procedia Engineering,* vol. 108, pp. 349-354, 2015.

[154] D. D. D. S. A. R. G. R. L. T. J. G. E. Falliano D, «Fracture behavior of lightweight foamed concrete: the crucial role of curing conditions.,» *Theoretical and Applied Fracture Mechanics,* vol. 103, p. 112297, 2019.

[155] D. D. D. S. A. R. G. R. L. F. G. T. J. G. E. Falliano D, «Investigation on the fracture behavior of foamed concrete.,» *Procedia Structural Integrity,* vol. 18, pp. 525-531, 2019.

[156] C. D. Leese R, «Embodied CO2e of UK cement, additions and cementitious material.,» *Report of Mineral Products Association (MPA),* p. Fact Sheet 18, 2012.

[157] C. D. Leese R, «Embodied CO2e of UK cement, additions and cementitious material,» *Report of Mineral Products Association (MPA),* p. Fact Sheet 18, 2012.

[158] K. E. I. &. T. Institute. [Online]. Available: epd.or.kr/eng/lci/lciCo200.do. [Consultato il giorno 11 01 2020].

[159] «Enco Srl,» [Online]. Available: https://www.encosrl.it/il-nuovo-calcestruzzo-

additivi-chimici/. [Consultato il giorno 14 02 2021].

[160] S. C. L. C. R. T. A. Borsoi, «Advances in Superplasticizers for Concrete Mixtures,» *Industria Italiana del Cemento,* vol. 741, pp. 234-245, 1999.

[161] D. D. D. S. Q. P. C. G. R. L. R. G. A. F. D. Falliano, «Mechanical properties and carbon footprint of 3D-printable cement mortars with biochar additions,» in *10th International Conference of Advanced Models and New Concepts in Concrete and Masonry Structures*, Lublin, 2020.

[162] *UNI 11104.*

[163] *UNI EN 206-1.*

[164] T. A. Baracchi A., Chimica, Torino: S. Lattes & C. Editori, 1999.

[165] T. P. P. K. C. A. Wongkeo W., «Compressive,» *Materials & Design,* vol. 35, pp. 434-439, 2012.

[166] E. U. M. T. Hauser A., «Fly ash from cellulose industry as,» *Cement and Concrete,* vol. 29, n. 3, pp. 297-302, 1999.

[167] F. K. J. Du L., «Mechanisms of air entrainment in concrete,» *Cement and concrete research,* vol. 35, n. 8, pp. 1463-1471, 2005.

[168] H. M. Kajaste R, «Cement industry greenhouse gas emissions–management options and abatement cost,» *Journal of Cleaner Production,* vol. 112, pp. 4041-4052, 2016.

[169] A. M. V. S. M. Collepardi, «L'influenza del lignosolfonato di calcio sull'idratazione dei cementi,» in *Il Cemento*, 1973, pp. 3-14.

9 Indice delle figure

Figura 1: confronto della distribuzione granulometrica tra calcestruzzo antico e moderno 17

Figura 2: distribuzione delle fabbriche di cemento nel XIX secolo [3]..... 19

Figura 3: sedi dei cementifici in Europa nel XIX secolo [3] 20

Figura 4 - distribuzione dei costi medi per la realizzazione di una nuova struttura in calcestruzzo [4]..... 24

Figura 5 - illustrazione dei componenti e processi della SLS [18] 27

Figura 6 - illustrazione dei componenti e del processo di stereolitografia [18]..... 27

Figura 7 - Illustrazione dei componenti e processi in FDM [18] 28

Figura 8 - classificazione delle tecnologie RP 29

Figura 9 - sculture realizzate con la D-shape 32

Figura 10 - prototipo di casa realizzato con la D-shape..... 33

Figura 11 - illustrazione dei componenti e processi del contour crafting [18] 34

Figura 12 - impianto elettrico realizzato dalla WinSun: non è integrato all'interno del processo di stampa 3D..... 35

Figura 13 - vista della villa costruita mediante stampa 3D dalla WinSun in Cina ... 36

Figura 14 - schema di progettazione BIM che tiene conto di tutta la vita della struttura 37

Figura 15 - campi di studio e approfondimenti della progettazione in modalità BIM 38

Figura 16 - diverse configurazione di applicazione del carico di compressione degli oggetti stampati 3D [62]..... 42

Figura 17 - diverse configurazione di applicazione della flessione degli oggetti stampati 3D [62] 43

Figura 18 - comparazione effetto dell'ugello circolare con quello rettangolare 45

Figura 19: schema tensionale in caso di flusso a taglio..... 49

Figura 20: fluido newtoniano..... 50

Figura 21: confronto tra un fluido plastico (curva "a") e di Bingham (curva "b")..... 51

Figura 22: modello di fluido pseudoplastico..... 53

Figura 23: grafico del comportamento generico di un fluido dilatante..... 54

Figura 24: reogramma caratteristico di un fluido a comportamento tissotropico..... 54

Figura 25: comportamento di un fluido antitissotropico 56

Figura 26: reogramma di un fluido reopectico 57

Figura 27: reogramma per diversi rapporti a/c adottando un cemento Portland [69] 60

Figura 28: reogramma di pasta con aggiunta di cenere volante al 30% al cemento Portland per diversi valori di a/c..... 60

Figura 29: reogramma di pasta con aggiunta di loppa d'altoforno al 30% al cemento Portland per diversi valori di a/c..... 61

Figura 30: reogramma di pasta con aggiunta di pozzolana al 30% al cemento Portland per diversi valori di a/c..... 61

Figura 31: diversi cicli di isteresi al variare della superficie specifica $S_2>S_1$ [71]..... 62

Figura 32: risposta della pasta di cemento a uno sforzo di taglio nel tempo a gradiente di velocità costante [71] 64

Figura 33: relazione tra la consistenza C a diversi rapporti a/c in funzione del tempo [70] 66

Figura 34: variazione del limite di scorrimento al variare del contenuto di C_3A [74] 67

Figura 35: variazione della viscosità plastica in funzione del contenuto di C_3A [74] 67

Figura 36: variazione dell'area di isteresi a seconda del quantitativo di C_3A [74] ... 68

Figura 37: rapporto a/c = 0.35, limite di scorrimento in funzione del tempo di idratazione e diversi cementi [75] 69

Figura 38: a/c = 0.35, viscosità plastica in funzione del tempo di idratazione per diversi cementi [75]..... 69

Figura 39: variazione del limite di scorrimento di paste realizzate con diversi cementi allo scorrere del tempo [75]..... 70

Figura 40: viscosità plastica in funzione del tempo di idratazione per impasti con diverse tipologie di cemento [75] 70

Figura 41: variazione dell'area di isteresi in funzione della tipologia di cemento adottato con il rapporto a/c = 0.35 [75] 71

Figura 42: variazione dell'area di isteresi in funzione della tipologia di cemento adottato con il rapporto a/c = 0.40 [75] 71

Figura 43: influenza della temperatura su τ_0 e μ [76]..... 73

Figura 44: variazione del ritiro e della viscosità sotto carico: la linea verde è la deformazione totale reale del campione "a", mentre la linea rossa rappresenta la deformazione del campione "b" dovuta al solo ritiro. La linea tratteggiata grigia è il ritiro del campione “a” e la linea rosa è la deformazione viscosa del campione. 76

Figura 45: spiegazione grafica del principio di Mac-Henry 78

Figura 46: funzione della coesione al variare del rapporto acqua/cemento e determinazione del limite di saturazione L_s [76]..... 85

Figura 47: test della valutazione del ritiro a breve termine su diversi campioni additivati con diversa quantità di polimeri super-assorbenti 95

Figura 48: illustrazione concettuale dell'effetto dell'aggiunta di additivo super-assorbente ad un calcestruzzo soggetto ad auto-essiccamento 96

Figura 49: confronto tra malte composte esclusivamente da particelle di sabbia di peso normale (a sinistra), con quelle composte da una quantità 1:1 di sabbia-aggregato fine (a destra), con notevole riduzione di volume della pasta di cemento e percolazione 97

Figura 50: immagine del biochar 101

Figura 51: Silice colloidale micronizzata AEROSIL 2000 102

Figura 52: picnometri con rappresentate alcuni materiali oggetto di studio, quali la sabbia vulcanica, la sabbia standard, il fumo di silice e il biochar 108

Figura 53: cilindri di sedimentazione per la verifica del biochar, sabbia vulcanica e fumo di silice 109

Figura 54: immagine base delle curve granulometriche di Fuller e Bolomey con A = 12 110

Figura 55: curva di distribuzione granulometrica per l'aggregato D1 (passante al vaglio 1 mm) 110

Figura 56: curva granulometrico della sabbia vulcanica con le curve teoriche 111

Figura 57: curva granulometrica della sabbia standard con le curve teoriche 111

Figura 58: curva granulometrica della sabbia azolo D1 con le curve teoriche 111

Figura 59: curve granulometriche del biochar con le quantità di 4,8, 40 grammi .. 112

Figura 60: curve granulometrica del fumo di silice per 1.05 e 2.5 grammi di materiale 112

Figura 61: sversamento e costipamento delle malte all'interno dei casseri 4x4x16 cm..... 116

Figura 62: confronto tra una malta stampabile (a sinistra) e non stampabile (a destra) 117

Figura 63: prove a flessione (a sinistra) prove a compressione (a destra) 117

Figura 64: posizionamento dei coltelli per l'esecuzione della prova a flessione ... 118

Figura 65: prova a flessione a controllo di apertura della fessura 118

Figura 66: confronto σ_c le σ_f per malte realizzate con sabbia Vulcanica D1, con un diverso rapporto di: aggregato/cemento e additivo super-fluidificante/ cemento per un tempo di maturazione di 28 giorni..... 119

Figura 67: confronto σ_c le σ_f per malte realizzate con sabbia Vulcanica D1, con un diverso rapporto di: aggregato/cemento e additivo super-fluidificante / cemento per un tempo di maturazione di 7 giorni..... 120

Figura 68: confronto σ_c le σ_f per malte realizzate con sabbia di Azolo D1 con quella D3 per un tempo di maturazione di 7 giorni..... 121

Figura 69: andamento della forza in N al variare dell'apertura della fessura in mm per i tre campioni denominati HPC 127 Azolo D1..... 122

Figura 70: andamento dei risultati di prove di compressione per due campioni denominati HPC 127 Azolo D1 122

Figura 71: Andamento della forza in N al variare dell'apertura della fessura in mm per 3 campione denominati HPC 127 Azolo D1, HPC 127 Standard D1 e HPC 127 Basalto D1 123

Figura 72: risultati delle σc le delle σf per malte denominate HPC 127Azolo D1, HPC127 Standard D1 e HPC 127 Basalto D1 per un tempo di maturazione di 28 giorni..... 124

Figura 73: risultati della GF per malte denominate HPC 127Azolo D1, HPC127 Standard D1 e HPC 127 Basalto D1 124

Figura 74: andamento della forza in N al variare dell'apertura della fessura in mm per 2 campioni rappresentativi di malte denominate HPC 89 Basalto D1 e HPC 127 Basalto D1 125

Figura 75: risultati delle σc e delle σf per malte denominate HPC 89 Basalto D1 e HPC 127 Basalto D1 per un tempo di maturazione di 28 giorni..... 126

Figura 76: risultati della GF per malte denominate HPC 89 Basalto D1 e HPC 127 Basalto D1 126

Figura 77: risultati delle caratteristiche meccaniche per malte denominate HPC 89 Standard D1 e HPC 127 Standard D1 per un tempo di maturazione di 7 giorni ... 127

Figura 78: risultati delle caratteristiche meccaniche per le malte denominata HPC 89 Basalto D1 e HPC 127 Basalto D1 per un tempo di maturazione di 7 giorni ... 127

Figura 79: Risultati delle σ_c le delle σ_f per una stessa malte denominata HPCnBCnSF 21-02 Vulcanica D1 per un tempo di maturazione di 7 e di 28 giorni 128

Figura 80: risultati delle resistenze a compressione per diverse malte per un tempo di maturazione di 28 giorni..... 129

Figura 81: risultati delle σ_c le delle σ_f per tre diverse malte denominata HPC1 89 Azolo D1, HPC 89 Standard D1 e HPC 127 Basalto D1 per un tempo di maturazione di 7 giorni 130

Figura 82: istogramma relativo alle resistenze meccaniche delle malte come da norma JCI-S-001-2003 per un tempo di maturazione di 28 giorni 138

Figura 83: curve forza-deformazione per provini testati controllo della fessurazione per le malte con un rapporto aggregato su cemento di 127% e aggregato tipo azolo, standard e basalto e tempo di maturazione di 28 giorni. 138

Figura 84: resistenze meccaniche per provini testati controllo della fessurazione per le malte con un rapporto aggregato su cemento di 127% e aggregato tipo azolo standard e basalto e tempo di maturazione di 28 giorni 139

Figura 85: rilevamento delle diverse energie di frattura per provini testati controllo della fessurazione per le malte con un rapporto aggregato su cemento di 127% e aggregato tipo azolo standard e basalto e tempo di maturazione di 28 giorni..... 139

Figura 86: confronto tra risultati utilizzando aggregato basaltico/cemento pari al 127% e 89% 140

Figura 87: curve forza-deformazione per provini testati controllo della fessurazione per le malte con un rapporto aggregato su cemento di 127% e aggregato tipo azolo standard e basalto e tempo di maturazione di 28 giorni 141

Figura 88: resistenze meccaniche per provini testati controllo della fessurazione per le malte con aggregato tipo azolo, standard e basalto additivati con biochar e silice e tempo di maturazione di 28 giorni..... 142

Figura 89: istogramma dell'energia di frattura di provini testati controllo della fessurazione per le malte con aggregato tipo azolo, standard e basalto additivati con biochar e silice e tempo di maturazione di 28 giorni 142

Figura 90: confronto tra i risultati ottenuti dai test di malta HPC BC+S Azolo D1 con la stessa miscela 143

Figura 91:confronto tra i risultati ottenuti dai test di malta HPC FS+S 50 Azolo D3 con la stessa miscela 143

Figura 92: caratterizzazione meccanica delle tre malte con azolo come aggregati, aventi costanti rapporti aggr/c, a/c ma con aggiunte o meno di minerali 144

Figura 93: energia di frattura per le tre malte con azolo come aggregati, aventi costanti rapporti aggr/c, a/c ma con aggiunte o meno di minerali..... 144

Figura 94: comparazione delle prestazioni meccaniche tra malte a base basalto che hanno i medesimi rapporti a meno del valore di aggregato su cemento..... 146

Figura 95: comparazione dell'energia di frattura tra malte a base basalto che hanno i medesimi rapporti a meno del valore di aggregato su cemento..... 146

Figura 96: confronto delle resistenze a compressione dei campioni stagionati in aria (colorati in blu), quelli pre-stagionati in cassero per le prime 48 h e poi in aria (colorati in rosso) e la percentuale di riduzione delle prestazioni meccaniche rispetto alla stagionatura in cassero in grigio) 156

Figura 97: confronto delle resistenze a flessione/trazione dei campioni stagionati in aria (colorati in blu), quelli pre-stagionati in cassero per le prime 48 h e poi in aria (colorati in rosso) e la percentuale di riduzione delle prestazioni meccaniche rispetto alla stagionatura in cassero in grigio 157

Figura 98: variazione delle resistenze meccaniche dei campioni stagionati in aria al variare del rapporto a/c. In blu la resistenza alla compressione in MPa, in grigio la percentuale del rapporto acqua su cemento, mentre in rosso la percentuale di variazione delle resistenze rispetto al campione senza additivi e corrispondente al HPC 127 Basalto (D1) 158

Figura 99: variazione delle resistenze meccaniche dei campioni stagionati in aria al variare del rapporto a/c. In blu la resistenza alla compressione in MPa, in grigio la percentuale del rapporto acqua su cemento, mentre in rosso la percentuale di variazione delle resistenze rispetto al campione senza additivi e corrispondente al HPC 127 Basalto (D1) 29 159

Figura 103: prestazioni meccaniche in riferimento alla sostituzione del biochar con il cemento, con miscele con rapporto del 3,00 – 5,00 – 7,67% biochar/cemento.... 166

Figura 104: variazione delle prestazioni meccaniche con la sostituzione del biochar al cemento 167

Figura 105: principi di ritiro autogeno in sistemi con un alto rapporto acqua/cemento (a) a basso rapporto acqua/cemento senza (b) e con internal curing (c) [148]..... 168

Figura 106: schema di ricucitura delle micro-fessure in calcestruzzi additivati con SAP [152] 169

Figura 107: immagine dell'area di lavoro e del reometro per studiare la viscosità della pasta di cemento additivata con biochar 170

Figura 108: confronto delle prove reologie tra le paste al 1,5%, 2,0% e 3,0% 172

Figura 109: raffigurazione del comportamento reologico per la miscela al 1,5%.. 173

Figura 110: raffigurazione del comportamento reologico per la miscela al 2,0%.. 174

Figura 111: raffigurazione del comportamento reologico per la miscela al 3,0%.. 175

Figura 112: fasi preparatorie dell'impasto 176

Figura 100: emissione di CO2 per kg di clinker nelle varie regioni del mondo [123] 182

Figura 101: emissioni di CO_2e dei principali materiali che possono comporre il conglomerato per ogni chilogrammo di materiale utilizzato 187

Figura 102: confronto tra emissioni di CO_2 per le singole miscele e relativa emissione di CO_2 188

10 Indice delle tabelle

Tabella 1: comparazione delle caratteristiche del calcestruzzo antico e quello moderno 18

Tabella 2 - caratteristiche delle tecnologie per la stampa 3D [18] 30

Tabella 3 - lo sviluppo delle stampanti 3D nel settore delle costruzioni [18]..... 31

Tabella 4: classificazione delle deformazioni..... 77

Tabella 5 : problemi e risoluzione delle funzioni di rilassamento e viscosità 81

Tabella 6 - Tabella di composizione calcestruzzo estruso di Suvash et al. [62] per la determinazione della viscosità..... 88

Tabella 7: scheda tecnica cemento Portland (CEM I 52,5 R) utilizzato 99

Tabella 8: caratteristiche tecniche della silice colloidale micronizzata AEROSIL 2000 104

Tabella 9: caratteristiche tecniche MasterEase 7000 105

Tabella 10; pesi specifici dei materiali utilizzati per le malte..... 107

Tabella 11: definizione del parametro A dell'equazione di Bolomey..... 110

Tabella 12: mix design della miscela base studiata da Collepardi..... 114

Tabella 13: riepilogo delle miscele adoperate per la prima campagna di prove con in rosso le malte non lavorabili adeguatamente 115

Tabella 14: miscele sviluppate che includono solo il biochar..... 132

Tabella 15: miscele sviluppate solo il fumo di silice come aggiunta minerale..... 134

Tabella 16: miscele sviluppate con aggiunta minerale sia il biochar che il fumo di silice 134

Tabella 17: sintesi dei test contenenti aggregato di sabbia Vulcanica con diametro 1 mm e biochar, maturazione 28 giorni 136

Tabella 18: sintesi dei test contenenti aggregato di sabbia Vulcanica con diametro 1 mm e fumo di silice, maturazione 28 giorni 136

Tabella 19: sintesi dei test contenenti aggregato di sabbia Vulcanica con diametro 1 mm e additivo composto sia dal fumo di silice che dal biochar, maturazione 28 giorni..... 137

Tabella 20: sintesi delle resistenza a flessione/trazione dei test della seconda campagna di prove 150

Tabella 21 sintesi delle resistenza a compressione dei test della seconda campagna di prove 151

Tabella 22: energia di frattura dei campioni della seconda campagna di prova ... 152

Tabella 23: dati di dettaglio dell'energia di frattura dei singoli campioni 152

Tabella 24: miscele della terza campagna di prove realizzate usando solo il basalto come aggregato..... 154

Tabella 25: scheda con la i rapporti specifici della miscela e le resistenze meccaniche della terza campagna di prove per i provini testati a 28 giorni di maturazione, a seconda della condizione di stagionatura. In verde chiaro i provini stagionati che hanno avuto una stagionatura interamente in aria, in verde scuro i provini che per le prime due ore sono stati in cassero e poi in aria 156

Tabella 29: miscele per sostituire parzialmente il biochar al cemento 165

Tabella 26: consumo di CO_2 equivalente in UK per la produzione di cemento, cenere volante e altri materiali..... 183

Tabella 27: emissioni di CO2 equivalente per ogni tipologia di materiale utilizzato per produzione di malte e calcestruzzi 184

Tabella 28: tabella riepilogativa di emissione di CO2 per diverse miscele allegerite e composte da inerti riciclati con mix design di cui (arancione scuro) [143] e malte estruse discusse nel Capitolo 4 (colore verde). Nella tabella sono riportate le miscele con i materiali espressi in kg, la densità dei materiali alleggeriti, la resistenza raggiunta e la relativa emissione di CO2..... 186