



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

## UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE

DOTTORATO IN ARCHITETTURA, PROGETTO, CONOSCENZA E SALVAGUARDIA DEL PATRIMONIO  
CULTURALE

XXXVI CICLO

COORDINATORE Prof. Fabrizio Franco Vittorio Arrigoni

---

### **Gli effetti delle azioni ambientali sulla durabilità del calcestruzzo.** Considerazioni sul deterioramento di strutture in c.a. di interesse culturale esposte ad agenti ambientali

Settore Scientifico Disciplinare ICAR/09

#### **Dottoranda**

Dott.ssa Marta Castellini

*Marta Castellini*

#### **Tutore**

Prof. Marco Tanganelli

*Marco Tanganelli*

#### **Co-Tutore**

Dott. Cristiano Riminesi

*Cristiano Riminesi*

#### **Coordiatore**

Prof. Fabrizio Franco Vittorio Arrigoni

*Fabrizio F.V. Arrigoni*

Anni 2020/2024

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE

Dottorato di Ricerca in “Architettura, progetto, conoscenza e salvaguardia del patrimonio culturale”

Curriculum in “Strutture e Restauro dell’Architettura e del Patrimonio Culturale”

XXXVI ciclo

ICAR 09

*Autore:*

Marta Castellini

*Titolo:*

“Gli effetti delle azioni ambientali sulla durabilità del calcestruzzo. Considerazioni sul deterioramento di strutture in c.a. di interesse culturale esposte ad agenti ambientali”

## **Abstract**

Il tema della durabilità di edifici in c.a. rispetto alle azioni ambientali vede, ad oggi, una crescente attenzione scientifica rivolta allo sviluppo e all'adozione di modelli analitici condivisi: centrali sono, infatti, le esigenze di sostenibilità del patrimonio costruito in calcestruzzo e, particolarmente, delle strutture di interesse culturale, mediante l'adozione di strategie di conservazione preventiva.

In merito agli indicatori di durabilità e agli indici per la stima del danno microstrutturale interno, l'affidabilità dei parametri caratteristici da introdurre nei modelli è correlata alla disponibilità di dati derivanti da sperimentazione accelerate realistiche, connesse ad osservazioni in situ; tuttavia, in letteratura, le ricerche che si applicano puntualmente in questa direzione sono limitate.

Il principale contributo di questa ricerca consiste nello sviluppo di una lettura comparata tra il processo di invecchiamento naturale, misurato su un caso studio reale, e il processo di invecchiamento artificiale accelerato di una miscela per quanto possibile analoga, per effetto di quattro diversi meccanismi di deterioramento ambientali. In particolare, sono stati analizzati gli effetti di ciascuna azione ambientale sulla durabilità del calcestruzzo, in termini di variazione delle principali proprietà meccaniche e fisico-chimiche. Infine, nell'ottica della conservazione del patrimonio architettonico esposto ad agenti ambientali, sono illustrate le potenzialità legate a strategie di mitigazione del danno tramite misure di protezione delle superfici.



## Sommario

1. Introduzione .....	1
1.1. Durabilità di strutture esistenti in c.a.: verso un approccio sistematizzato alla valutazione .....	1
1.2. Il contributo della ricerca nell’ottica della lettura comparata tra invecchiamento naturale e accelerato .....	5
2. La durabilità del cls in relazione all’esposizione ambientale: dal meccanismo di danno alle forme di degrado. Stato dell’arte. ....	1
2.1. Meccanismi di deterioramento per azioni ambientali .....	2
2.1.1. Gelo/disgelo .....	2
2.1.2. Carbonatazione.....	6
2.1.3. Attacco di sali .....	11
2.1.4. Attacco di acidi .....	17
2.1.5. Altre reazioni di attacco (Reazione alcali-silice, Attacco di acqua pura) .....	21
2.2. Classi di esposizione ambientale .....	23
PARTE I - SPERIMENTAZIONE.....	31
3. Caso studio: l’edificio ‘A’ di Savioli a Sorgane (FI) .....	34
3.1. L’edificio e la sua costruzione .....	34
3.2. Valutazione dell’esposizione ambientale dell’edificio .....	41
3.3. Caratterizzazione della miscela .....	46
3.4. Indagine diagnostica degli elementi resistenti.....	48
3.4.1. Caratterizzazione meccanica .....	48
3.4.2. Valutazione dei parametri coinvolti nel processo di corrosione .....	55
3.5. Parametri caratteristici per la sperimentazione.....	62
4. Materiali e metodi della sperimentazione.....	64
4.1. Materiali e confezionamento dei provini .....	64

---

4.2. Metodi di invecchiamento accelerato.....	66
4.3. Caratterizzazione multitecnica dei campioni durante i processi di invecchiamento.....	75
4.3.1. Proprietà meccaniche.....	75
4.3.2. Proprietà fisico-chimiche.....	79
4.3.3. Proprietà di permeabilità ai liquidi.....	80
4.3.4. Proprietà dielettriche.....	82
5. Risultati e discussione.....	86
5.1. Proprietà meccaniche.....	87
5.1.1. Variazione dei parametri durante gli invecchiamenti accelerati.....	87
5.1.2. Confronto con i parametri registrati sul caso studio.....	108
5.2. Proprietà fisico-chimiche.....	114
5.2.1. Variazione dei parametri durante gli invecchiamenti accelerati e comparazione con i dati registrati sul caso studio.....	114
5.3. Proprietà di permeabilità ai liquidi.....	124
5.3.1. Variazione dei parametri durante gli invecchiamenti accelerati.....	124
5.4. Proprietà dielettriche.....	128
5.4.1. Variazione dei parametri durante gli invecchiamenti accelerati e comparazione con i dati registrati sul caso studio.....	128
5.5. Conclusioni: riflessioni sulla durabilità in ambiente naturale e accelerato.....	133
6. Metodi sperimentali per la determinazione del contenuto di cloruri nel cls indurito mediante test rapidi e non distruttivi.....	136
PARTE II – STRATEGIE DI MITIGAZIONE: PROTEZIONE DELLE SUPERFICI.....	145
7. Trattamenti protettivi del cls: il contributo alla durabilità rispetto alle azioni ambientali.....	148
7.1. L'applicazione di trattamenti sul <i>weathered concrete</i> : cenni su prodotti impregnanti innovativi.....	148

---

7.2. L'impiego dei protettivi nel controllo dell'avanzamento della carbonatazione ..	156
7.2.1. Motivazione e obiettivo del test sperimentale .....	157
7.2.2. Caso studio: il Palazzo degli Affari di Spadolini a Firenze .....	158
7.2.3. Materiali e metodi .....	160
7.2.4. Risultati e discussione.....	165
7.2.5. Conclusioni .....	171
8. Considerazioni conclusive: avanzamento rispetto allo stato dell'arte e <i>research needs</i> .....	173
Simboli e abbreviazioni .....	176
Elenco delle Figure .....	179
Elenco delle Tabelle.....	186
Bibliografia.....	187



# 1. Introduzione

## 1.1. Durabilità di strutture esistenti in c.a.: verso un approccio sistematizzato alla valutazione

Nel linguaggio comune il termine ‘*durabilità*’ definisce in senso lato “la qualità e condizione di ciò che può durare nel tempo”<sup>1</sup>. Nell’ambito delle costruzioni tale termine trova una declinazione specifica che può essere sintetizzata come la “capacità di assolvere alla funzione data lungo il ciclo di vita previsto, resistendo al deterioramento senza una eccessiva manutenzione”.

In questo senso, si comprende come la durabilità non sia un concetto assoluto, ma legato al tempo necessario affinché la prestazione del materiale o, a scala più ampia, della struttura, decresca fino a un livello minimo stabilito. Di conseguenza, si può intendere la durabilità come la capacità di avere una riduzione della performance in un tempo abbastanza lungo da soddisfare l’aspettativa di utilizzo. Più la caduta prestazionale è veloce più il processo di degrado che interessa la struttura è severo: durabilità e deterioramento sono quindi due aspetti complementari della vita di un edificio, ma questo concetto ha guadagnato un’attenzione crescente solo negli ultimi decenni. Oggi, la durabilità è uno degli aspetti centrali all’interno del più ampio tema dello sviluppo sostenibile delle città e delle comunità, tratteggiato da ultimo nel Sustainable Development Goal 11 dell’Agenda UNESCO 2030<sup>2</sup>. Questo obiettivo appare particolarmente significativo quando si parla del patrimonio costruito in calcestruzzo; infatti, da uno screening europeo su edifici con più di 50 anni di vita, emerge come in Italia, nel 60% dei casi, il cambio della destinazione d’uso originale abbia portato a una dismissione dell’edificio e solo il 20% degli edifici sia stato interessato da interventi conservativi (Pardo Redondo et al., 2021).

La sedimentazione del sapere scientifico inerente ai processi di deterioramento del c.a. pone ad oggi le condizioni per una lettura condivisa della durabilità tramite *Indicatori (Durability Indicators, DIs)* definibili come caratteristiche o proprietà di un materiale o

---

<sup>1</sup> Vocabolario Treccani on line, Roma, Istituto dell’Enciclopedia Italiana (cons. 5/12/2023).

<sup>2</sup> SDG 11 “Sustainable cities and communities” (<https://www.un.org/sustainabledevelopment/cities/>, cons. 27/12/2023).

di una struttura in grado di fornire informazioni su uno stato di degrado che può inficiarne la durabilità. Tali proprietà possono essere descrittive di meccanismi di deterioramento che coinvolgono la struttura nella sua interezza (Indicatori globali) oppure di meccanismi che agiscono in modo puntuale o su parti della struttura (Indicatori locali, preferibili per i meccanismi di tipo ambientale). Questo tipo di approccio all'analisi della durabilità – sia essa in fase di progetto che di verifica dell'esistente – ha subito una recente fase di discussione e sistematizzazione, sfociata in una più approfondita formulazione nel nuovo *fib* Model Code 2020, che aggiorna e amplia la trattazione della durabilità sotto azioni ambientali (*environmental loads*) pubblicata nel *fib* Bulletin 34: 2006 *Model Code for Service Life Design*, poi recepita nel *fib* Model Code 2010.

Nella progettazione di un edificio in c.a., la previsione del possibile deterioramento causato dalle azioni ambientali è uno dei temi che stanno alla base del percorso logico-operativo, richiamato nei principi fondamentali delle NTC 2018. L'identificazione dei requisiti di durabilità richiede la definizione della classe di Vita Nominale del Progetto,  $V_N$ , insieme alla corretta identificazione delle tipologie di degrado che possono verificarsi in relazione della collocazione ambientale della struttura, tali da inficiare la durabilità dell'opera nell'arco temporale previsto. Per questo scopo, le norme di settore e in particolare la UNI EN 206: 2021 e relativo documento di applicazione nazionale (prima norma europea EN 206-1: 2000, recepita dalla UNI-EN 206-1: 2001) – richiamata anche dall'Eurocodice 2<sup>3</sup> – fornisce un metodo analitico-operativo di supporto: partendo dall'associazione delle tipologie di degrado per il cls e l'acciaio (degrado del cls per cicli di gelo/disgelo, corrosione delle armature per carbonatazione o in presenza di cloruri, etc.) ai diversi contesti ambientali (urbano, costiero, etc.), vengono standardizzate delle Classi e sottoclassi di esposizione ambientale che identificano il potenziale grado di “aggressività” delle azioni ambientali. In questo modo, per ciascuna sottoclasse, sarà possibile assegnare le prescrizioni minime per il calcestruzzo, tra cui: classe di resistenza ( $f_{ck}/R_{ck}$ ), rapporto massimo a/c; dosaggio minimo di cemento, etc. Inoltre, la durabilità delle strutture è vincolata anche al rispetto dei valori minimi di copriferro,  $c_{min, dur}$ , previsti dall'EC 2 (parte 1-1, punto 4.4.1) per le corrispettive classi di esposizione ambientale. Invece, nel caso di strutture esistenti, la valutazione della durabilità rispetto agli *environmental loads* vede un tentativo di sistematizzazione solo nei tempi più recenti,

---

<sup>3</sup> EC 2, UNI EN 1992-1-1: 2015. Eurocodice 2 - Progettazione delle strutture di calcestruzzo - Parte 1-1: Regole generali e regole per gli edifici, cap. 4.

proprio a causa della complessità di tali meccanismi che, per alcune azioni, necessitano ancora di modelli largamente condivisi. Tuttavia, l'idea di base consiste nella possibilità di disporre di modelli delle azioni ambientali sufficientemente accurati e con parametri quantificati statisticamente (T, RH, episodi di precipitazione, etc.), in cui inserire gli Indicatori di Durabilità più atti a descrivere la capacità del materiale di opporsi a quella determinata azione ambientale. L'output delle analisi corrisponde alla predizione della vita residua ai fini della valutazione conservativa, che può portare a un giudizio di estensione della funzionalità o, viceversa, di necessità di riparazione.

Tra gli Indicatori di Durabilità, si annoverano alcune proprietà fisico-chimiche coinvolte nella maggioranza dei fenomeni di degrado (Indicatori universali): per esempio, la porosità accessibile all'acqua, la permeabilità ai liquidi e ai gas, il coefficiente di diffusione ionica e il contenuto iniziale di idrossido di calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Altre proprietà sono invece significative per specifici processi di deterioramento, quali il gelo/disgelo, la reazione alcali-silice etc. (Indicatori specifici). La variazione di questi indicatori per effetto dell'azione ambientale viene descritta nel Capitolo 2 di questo lavoro, insieme alla variazione degli indici più comunemente assunti per la stima del danno microstrutturale interno. Inoltre, l'approccio delineato dal Modello *fib* individua un'ulteriore relazione di esclusività tra l'Indicatore di Durabilità e lo Stato Limite che si intende verificare all'interno del meccanismo di deterioramento scelto.

Rispetto a quanto descritto finora, è necessario evidenziare i limiti delle attuali modellazioni qualora permangano alcune incertezze sui parametri descrittivi del materiale; per questo motivo la loro affidabilità in termini di valori medi e deviazione standard viene rimessa alla validazione tramite "sperimentazioni di laboratorio realistiche e osservazioni in sito"<sup>4</sup>, e tuttavia permangono delle incertezze intrinseche nell'applicazione dei risultati derivanti da prove accelerate di breve durata per valutazioni sul campo e in una prospettiva di lungo termine.

Nell'ambito delle strutture in c.a. di interesse culturale, l'aspetto della durabilità assume, poi, risvolti ulteriormente complessi per l'urgenza, da un lato, di approntare strategie di conservazione efficaci e la difficoltà, dall'altro, di operare su beni intrinsecamente più fragili in assenza di protocolli normativi condivisi di diagnosi e valutazione. Rispetto a questo tema, si evidenzia a livello sovranazionale una crescente partecipazione dei principali organismi di tutela, pubblici e privati, e di valorizzazione del patrimonio

---

<sup>4</sup> *fib* MC SLD 2006, p.1.

culturale: la commissione scientifica di ICOMOS dedicata al patrimonio culturale del XX secolo (ISC20) mantiene l'attenzione sulle strutture di significato culturale a rischio e supporta attivamente nella conservazione (Heritage Alerts Initiative), inoltre ha stilato degli standard metodologici sull'approccio alla conservazione (Madrid-New Delhi Document 2017, The Cádiz Document 2022); la Fondazione Getty, tra il 2014 e il 2020, ha bandito il *Keeping It Modern* Grant, un finanziamento che ha contribuito alla conservazione di oltre settanta architetture moderniste, costituendo una repository di studi scientifici e piani di conservazione (Macdonald, Arato Gonçalves 2020). A fronte della recente produzione scientifica e pratica professionale, sono ormai note e condivise le invariabili che contraddistinguono la conservazione del calcestruzzo 'storico' rispetto alla mera riparazione, in ordine al mantenimento della significatività estetica e materica (Fig. 1.1). Per questo motivo – al fine di limitare la perdita di materiale originale o di giungere alla necessità di più invasivi interventi di rinforzo strutturale – le principali strategie di mitigazione del deterioramento (e quindi di incremento della durabilità) consistono nelle misure di protezione delle superfici rispetto all'aggressione degli agenti ambientali e, particolarmente, nell'utilizzo di trattamenti impregnanti. Negli ultimi anni l'industria chimica, supportata dalla ricerca scientifica e dalle organizzazioni professionali ha compiuto grandi avanzamenti nella messa a punto di prodotti sempre più performanti; in questo ambito, l'obiettivo del prossimo futuro è l'ottimizzazione della long-time performance, sia in termini di compatibilità estetica che di mantenimento dell'efficacia rispetto alle diverse azioni ambientali.



**Figura 1.1.** Firenze, Palazzo degli Affari (1974). Veduta del prospetto tergale prima dell'intervento di restauro conservativo (foto M. Castellini, 2021).

## 1.2. Il contributo della ricerca nell'ottica della lettura comparata tra invecchiamento naturale e accelerato

La presente ricerca intende fornire un contributo in merito all'analisi delle proprietà descrittive della durabilità del cls esposto alle azioni ambientali, comparandone le variazioni in ambiente naturale e accelerato. A questo scopo è stato selezionato come caso studio un edificio rappresentativo del patrimonio in c.a. avente interesse culturale, con un tempo di vita di circa 50 anni (Cap. 3); il cls in opera è stato quindi riprodotto in laboratorio e invecchiato in modo accelerato simulando quattro meccanismi di deterioramento ambientale corrispondenti a diverse classi di esposizione (Cap. 4). Il monitoraggio delle proprietà meccaniche e fisico-chimiche dei provini durante gli invecchiamenti ha consentito di evidenziare gli effetti delle azioni ambientali in termini di danno microstrutturale interno, compattezza dello strato corticale, deterioramento superficiale, permeabilità ai liquidi e altri indicatori specifici. La caduta prestazionale registrata in ambiente accelerato è stata quindi comparata con il deterioramento globale misurato sulle componenti resistenti in c.a. del caso studio reale, validando l'attivazione di alcuni meccanismi di degrado compatibili con l'esposizione dell'edificio (Cap. 5).

In assenza di posizioni largamente condivise in merito ai modelli di correlazione tra i tempi dell'invecchiamento naturale e accelerato (che per la complessità del tema esula dagli scopi di questo lavoro), la ricerca si colloca nell'ambito degli studi scientifici che indagano la propagazione del deterioramento, prodotto dalle azioni ambientali, parametrizzato tramite proprietà-indicatori di durabilità.

Inoltre, nell'ottica del mantenimento della durabilità del patrimonio in c.a. di interesse culturale, vengono illustrate le possibilità di mitigazione dei meccanismi di deterioramento tramite misure di protezione delle superfici, restituendo alcuni cenni sulle performance di trattamenti innovativi (Cap. 7). Nel caso di calcestruzzi storici è necessario, infatti, osservare come il substrato ricettore del trattamento ha tutte le peculiarità proprie di un materiale 'invecchiato' e in letteratura appaiono ancora limitate le ricerche inerenti all'interazione dei trattamenti impregnanti con i *weathered materials*. A questo proposito viene dato conto delle evidenze scientifiche circa gli effetti benefici di alcuni principi attivi sullo strato subsuperficiale, anche in relazione al meccanismo di deterioramento condizionante, e delle potenzialità legate allo sviluppo di impregnanti multifunzionali nella conservazione di edifici di interesse culturale esposti ad azioni ambientali aggressive. Infine, considerando i trattamenti attualmente utilizzati, vengono

presentati gli esiti di un test sperimentale accelerato circa le possibilità di inibizione del processo di carbonatazione mediante l'impiego di protettivi commerciali (Par. 7.2). Il processo della ricerca è sintetizzato in Figura. 1.2.

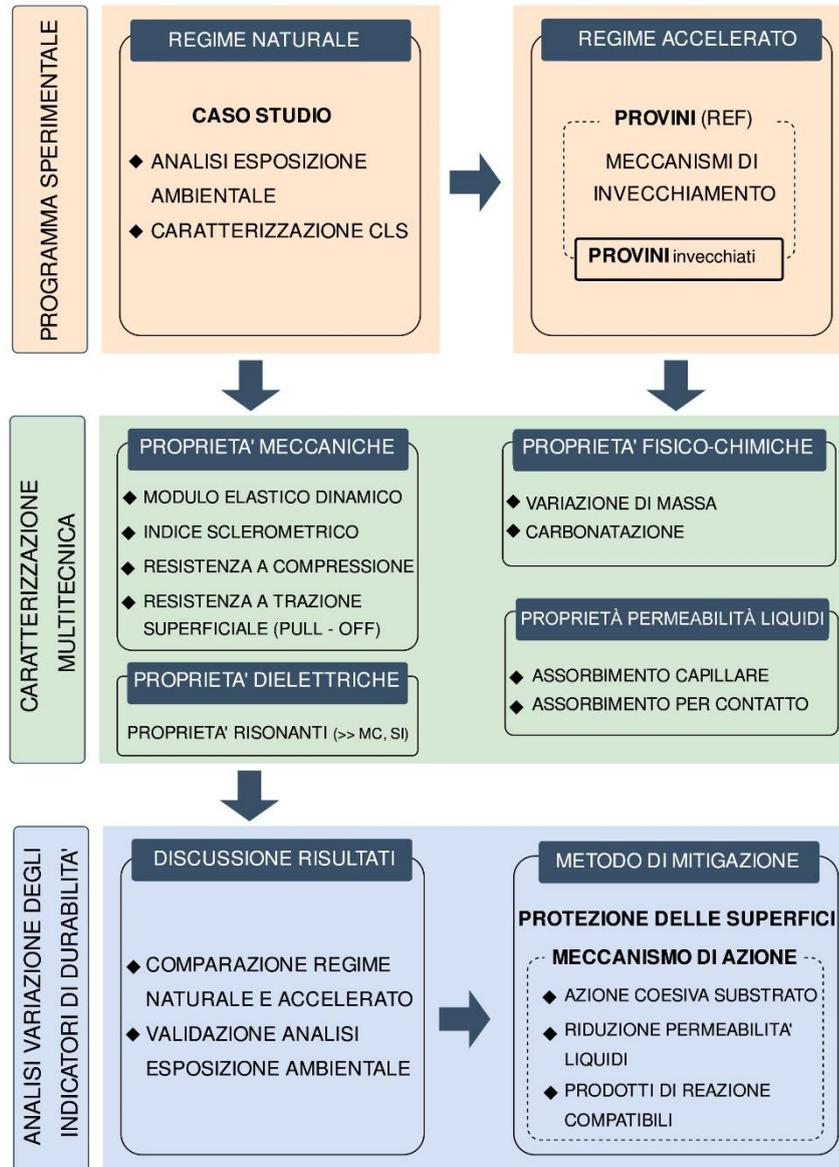
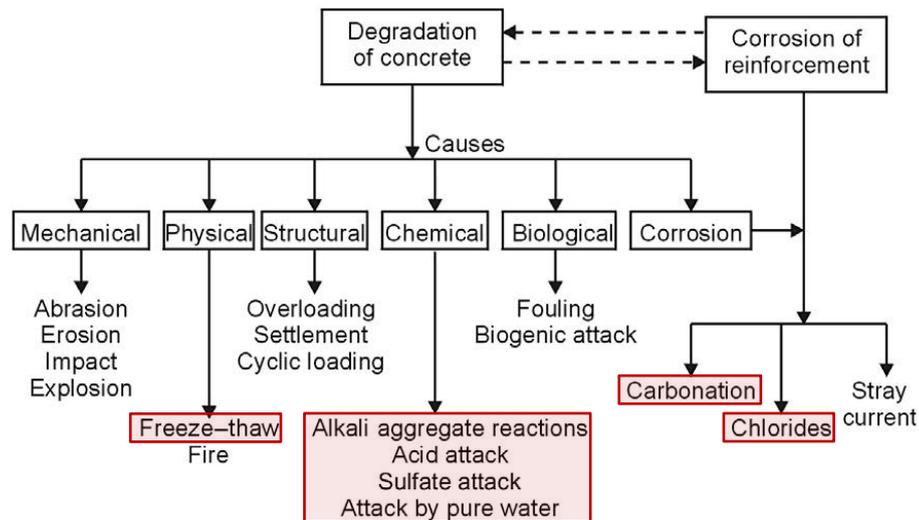


Figura 1.2. Flowchart della ricerca.

## **2. La durabilità del cls in relazione all'esposizione ambientale: dal meccanismo di danno alle forme di degrado. Stato dell'arte.**

Sul tema della durabilità del calcestruzzo, i meccanismi di deterioramento attivati dall'esposizione alle azioni ambientali sono, come noto, un elemento di primario interesse poiché, in mancanza del rispetto delle corrette prescrizioni per il cls, questi possono inficiare il mantenimento della struttura nelle condizioni di servizio. Se poi ci riferiamo più specificamente all'ambito delle strutture di interesse culturale, anche il solo deterioramento della finitura delle superfici costituisce una perdita dei valori di rappresentatività e significatività del manufatto (Macdonald, Arato Gonçalves, 2020; Arato Gonçalves et al. 2019).

All'interno dei meccanismi di degrado ambientale possiamo distinguere: i processi di alterazione di tipo fisico (*Physical weathering*) che producono un deterioramento senza l'innescò di reazioni di tipo chimico che modifichino il materiale; i processi di alterazione di tipo chimico (*Chemical weathering*) che comportano, invece, una reazione chimica tra gli agenti esterni e le componenti del materiale (aggregati e matrice). In Figura 2.1, i principali meccanismi di deterioramento causati da azioni ambientali sono evidenziati all'interno dello schema riassuntivo delle cause di deterioramento di strutture in c.a. elaborato da Bertolini et al. (2013). Nel presente capitolo si fornisce una panoramica degli effetti delle azioni ambientali su cls ordinario, esaminandone (in modo semplificato) la cinetica del meccanismo e le reazioni chimiche associate, evidenziando il collegamento tra il meccanismo di danno e le forme di degrado visibili e, infine, fornendo alcune indicazioni circa le variazioni delle proprietà descrittive della prestazione meccanica, evidenziate dalle sperimentazioni di letteratura in ambiente artificiale accelerato.

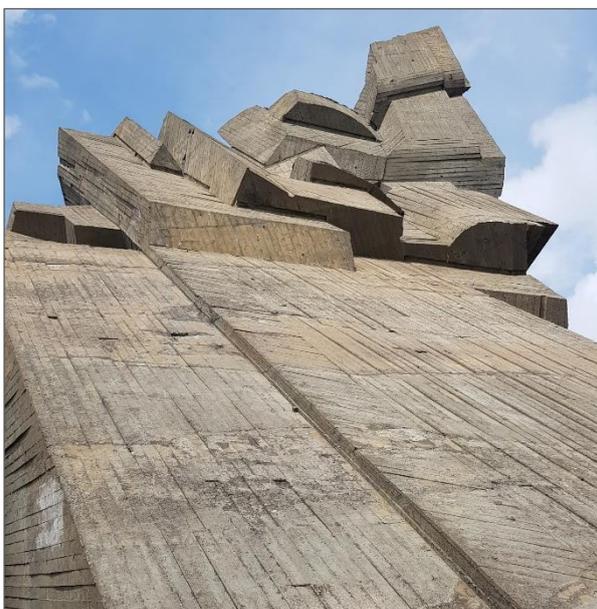


**Figura 2.1.** Cause del deterioramento di strutture in c.a. (da Bertolini et al., 2013). In evidenza, alcuni dei principali meccanismi attivati dalle azioni ambientali.

## 2.1. Meccanismi di deterioramento per azioni ambientali

### 2.1.1. Gelo/disgelo

Quando la temperatura raggiunge valori al di sotto di 0 °C, l'acqua contenuta nel sistema poroso del calcestruzzo può congelare, con un conseguente aumento di volume di circa il 9%. In questo caso si generano delle tensioni interne di trazione che possono, a loro volta, innescare fenomeni di *scaling*, fessurazioni ed espulsione del copriferro, oppure la disgregazione della matrice attorno agli aggregati (Fig. 2.2).

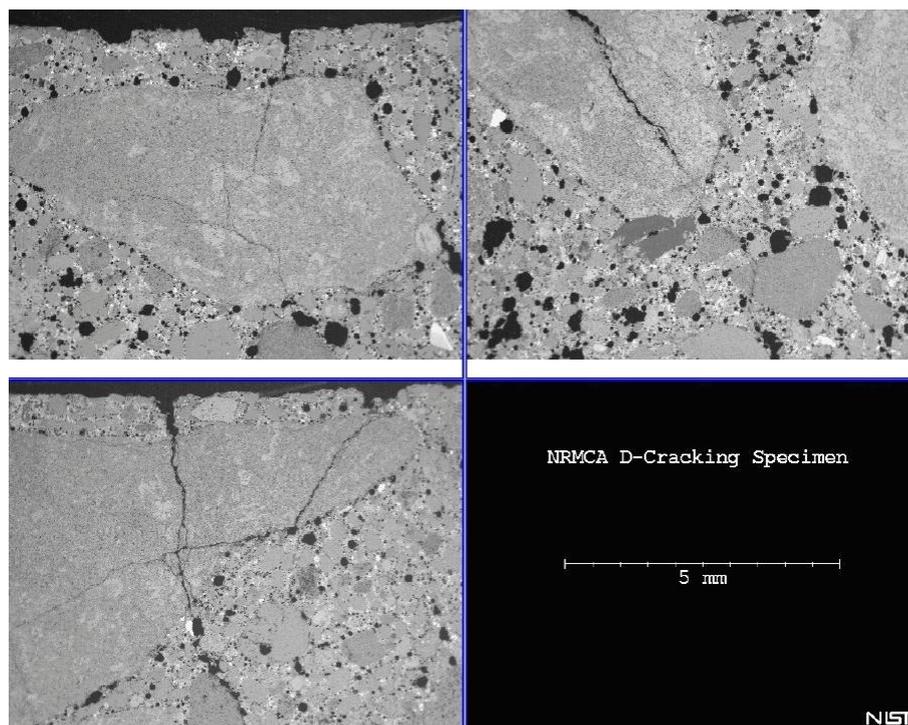


**Figura 2.2.** Kaunas (Lituania), IX Fort Memorial (1984). Dettaglio delle superfici interessate da fenomeni ciclici di gelo/disgelo, con segni di delaminazione ed erosione in atto (foto M. Castellini 2021).

Il processo di congelamento dell'acqua all'interno del materiale avviene gradualmente, cominciando dalla parte più esterna e dalle porosità più grandi e proseguendo verso l'interno e nelle porosità più piccole solo se il gradiente termico supera una data soglia. Come prima notazione, è necessario sottolineare che il meccanismo del congelamento riguarda principalmente l'acqua contenuta nei *pori capillari* (diametro 0.01-1  $\mu\text{m}$ ), mentre i *gel pores* (diametro 0.001-0.01  $\mu\text{m}$ ) risultano troppo piccoli per consentire il congelamento e gli *air voids* (o pori dovuti all'inglobamento di aria, diametro superiore a 1 mm e generalmente saturi di aria) non sono coinvolti<sup>5</sup>. Il meccanismo di danno interno è stato spiegato utilizzando diverse teorie, fra le quali si accenna brevemente una delle più note, la "teoria della pressione idraulica" proposta da Powers (1975). Secondo questa teoria, via via che l'acqua congela all'interno delle porosità capillari, il ghiaccio, espandendosi, comprime l'acqua residua allo stato liquido; quest'ultima, per disperdere la pressione generatasi, deve necessariamente spostarsi nelle porosità adiacenti. Per questo motivo l'azione di gelo avrà delle conseguenze più severe in un sistema poroso saturo d'acqua, poiché in quel caso l'unico modo per diminuire la pressione interna è espandere i vuoti all'interno della microstruttura, con la conseguente apertura di microfessurazioni (Fig. 2.3). Un incremento di resistenza al fenomeno di gelo/disgelo è offerto infatti dall'introduzione di additivi aeranti nella miscela, che determinano la formazione di microbolle di diametro 0.05-0.2 mm, utili a ridurre lo stress generato dal congelamento dell'acqua.

---

<sup>5</sup> Operando una macro-categorizzazione delle porosità presenti nel cls possiamo distinguere tra: *gel pores* ( $\varnothing$  0.001-0.01  $\mu\text{m}$ ), ovvero i pori interstiziali che si trovano tra i layers costituenti il gel C-S-H e che di fatto non condizionano la durabilità del materiale in quanto, per le loro dimensioni, non consentono il trasporto di sostanze aggressive; *pori capillari* ( $\varnothing$  0.01-1  $\mu\text{m}$ ), ovvero i vuoti nella matrice non riempiti dai prodotti di idratazione; pori dovuti all'inglobamento di aria che possono verificarsi a seguito di una imperfetta compattazione del cls (*macro-vuoti*,  $\varnothing > 1$  mm) oppure essere intenzionali attraverso l'utilizzo di additivi aeranti (*microbolle*,  $\varnothing$  0.05-1 mm).



**Figura 2.3.** Immagine SEM esemplificativa della microstruttura di un cls esposto a fenomeni ciclici di gelo/disgelo; in evidenza la formazione di microfessure negli aggregati e all'interfaccia matrice-aggregati (immagine dalla banca dati: *Concrete Microscopy Library*, University of Illinois. <http://publish.illinois.edu/concretemicroscopylibrary/freeze-thaw/>, cons. 03/01/2024).

Un prospetto dei principali parametri che governano l'azione di gelo/disgelo è offerto dall'Appendice A della norma UNI 11104: 2016<sup>6</sup>, i cui contenuti saranno trattati più ampiamente nel Paragrafo 2.2:

- **Temperatura minima media giornaliera** ( $T_{\min, \text{media}}$ ). Questo parametro è particolarmente significativo se associato alle specificità del sistema poroso del calcestruzzo. Infatti, durante la fase di congelamento, la soluzione contenuta nei pori capillari del cls subisce un abbassamento del punto di congelamento dovuto alla presenza di sali disciolti e alla bassa conducibilità termica del cls. Per questo motivo si può assumere che: per temperature comprese tra 0 e -5 °C, solo il 30% della porosità è interessato dal processo di congelamento e le tensioni interne risultano molto ridotte; per temperature comprese tra -10 e -5 °C, fino l'80% della porosità è interessato dal processo di congelamento e l'alternanza di gelo/disgelo può comportare un danno accentuato; per

<sup>6</sup> La norma UNI 11104: 2016 è il documento di applicazione nazionale della UNI EN 206: 2021, norma di riferimento per l'individuazione dei fattori di rischio legati all'ambiente di esposizione, che fornisce un sistema standardizzato di classi ambientali e relativi gradi di aggressività.

temperature inferiori a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la porosità coinvolta nel processo di congelamento aumenta, arrivando al 94% per T pari a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Per questo motivo tale temperatura rappresenta in genere il limite inferiore dei cicli termici in una prova di gelo/disgelo;

- **Escursione termica giornaliera.** Si definisce propriamente “ciclo di gelo-disgelo” potenzialmente dannoso per il cls, un'escursione termica che, partendo da temperature superiori a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , scende al di sotto dei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

- **Gradiente termico.** Per temperature inferiori a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , l'aumento del gradiente di raffreddamento genera un aumento della tensione interna di trazione generata durante il processo di congelamento. Si considerano gradienti termici medi dei valori di  $0.1\text{-}0.5\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ , mentre sono gradienti ritenuti rischiosi quelli superiori a  $1\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ ;

- **Numero dei cicli di gelo/disgelo.** La progressione delle alternanze gelo/disgelo può determinare l'apertura di nuove porosità per effetto delle tensioni di trazione, dove, a sua volta, può verificarsi il congelamento dell'acqua interstiziale. In questo modo l'alternanza di gelo/disgelo si configura come un meccanismo di accumulo progressivo del danno.

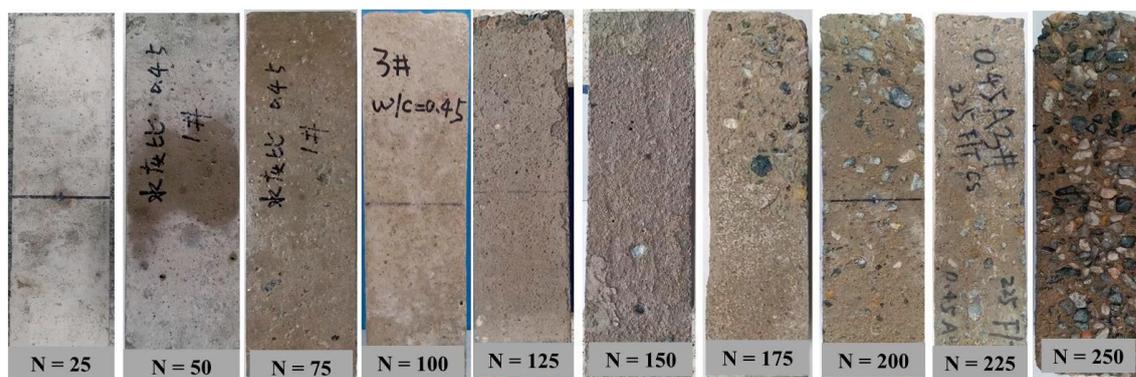
- **Umidità relativa dell'aria.** Il grado di saturazione della struttura porosa del cls è fondamentale per l'innescò del fenomeno di gelo disgelo. Il valore critico del grado di saturazione è pari all'85%, un limite che può essere superato se siamo in presenza di un alto livello di umidità dell'ambiente.

La progressione del degrado visibile, associato ai cicli di gelo/disgelo, è ben leggibile tramite i test sperimentali di invecchiamento accelerato (*weathering test*) reperibili in letteratura. Considerando dei provini sottoposti a cicli di gelo/disgelo rapidi in conformità allo standard ASTM C666: 2015<sup>7</sup> (vedi Par. 4.2), il deterioramento superficiale si manifesta inizialmente tramite fenomeni di *scaling* (dopo 125 cicli), quindi prosegue col distacco progressivo della matrice attorno agli aggregati (dopo 150 cicli) e con la comparsa di vuoti e microfrazture localizzate. Dopo 200 cicli, il deterioramento del provino diventa gradualmente più severo, con l'erosione degli spigoli e la completa esposizione superficiale dell'aggregato grosso per la perdita di legante (Fig. 2.4). La progressione del danno interno all'aumentare dei cicli di gelo/disgelo è chiaramente rilevabile tramite i parametri normalmente utilizzati come indici di danno (perdita di

---

<sup>7</sup> ASTM C666: 2015. *Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing*.

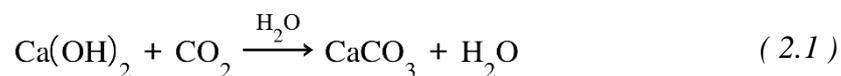
massa, variazione della velocità di propagazione dell'onda ultrasonica, resistenza a compressione): Zhang et al. (2021) misura una riduzione della resistenza a compressione di circa il 50% dopo 150 cicli. Inoltre, una migliore resistenza all'azione di congelamento è rilevabile in presenza di bassi rapporti acqua/cemento, che comportano una maggiore densità del materiale e, di conseguenza, una minore permeabilità all'acqua.



**Figura 2.4.** Deterioramento superficiale visibile in un cls esposto a cicli di gelo/disgelo (da Zhang et al., 2021).

### 2.1.2. Carbonatazione

La carbonatazione è un fenomeno fisico-chimico che si innesca naturalmente nel calcestruzzo esposto all'atmosfera. Infatti, l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) che si diffonde nella struttura porosa del materiale reagisce con i prodotti di idratazione alcalini – idrossido di calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e silicati idrati di calcio (C-S-H)<sup>8</sup> – producendo carbonato di calcio e rilasciando acqua (Eq. 2.1-2.2):



La reazione di Equazione (2.1) ha come principale effetto la diminuzione di pH del liquido interstiziale che pervade le porosità del cls, da un valore compreso tra 13 e 14 a un valore di circa 9; tale decremento di alcalinità determina la rottura del film passivante

<sup>8</sup> La reazione avviene più prontamente con l'idrossido di calcio, ma quando quest'ultimo si esaurisce i C-S-H reagiscono a loro volta con la CO<sub>2</sub>, determinando la formazione di calcio carbonato e silice gel (Savija, Luković, 2016).

che riveste l'armatura interna agli elementi resistenti, rendendola suscettibile all'azione di ossigeno e acqua, e ponendo così le condizioni per l'innescò della corrosione (Fig. 2.5).



**Figura 2.5.** Firenze, Sorgane, edificio A (1981) Dettaglio del fenomeno di *spalling* causato della corrosione della staffa, in presenza di copriferro carbonatato (foto M. Castellini 2021).

Poiché due terzi del patrimonio esistente in c.a. è esposto a condizioni ambientali che favoriscono il processo di corrosione indotta dalla carbonatazione, la comprensione del meccanismo di avanzamento della carbonatazione è centrale per indirizzare le scelte progettuali e conservative, soprattutto in un'ottica predittiva. In primo luogo, il meccanismo della carbonatazione può essere descritto come processo di diffusione della CO<sub>2</sub> nel materiale in un dato tempo di esposizione, mediante la prima legge di Fick:

$$d_k(t) = \sqrt{\frac{2D_{CO_2} C_s}{d}} \sqrt{t} \quad (2.3)$$

dove,  $d_k$  è la profondità di carbonatazione media al tempo  $t$ , in mm;  $t$  è il tempo di esposizione alla CO<sub>2</sub>, in anni;  $D_{CO_2}$  è la diffusività della CO<sub>2</sub>, in m<sup>2</sup>/s;  $C_s$  è la concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera, in kgCO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>;  $d$  è la quantità di CO<sub>2</sub> per unità di volume di cls necessaria per carbonatare tutto l'idrossido di calcio contenuto, in kg/m<sup>3</sup>. Inoltre, si evidenzia come la diffusività  $D_{CO_2}$  sia a sua volta influenzata da molteplici parametri, tra i quali il grado di idratazione del cls, le condizioni di *curing* e il contenuto di umidità.

Assumendo costanti le caratteristiche della microstruttura del cls, l'Equazione (2.3) può

essere semplificata nella ben nota (2.4):

$$d_k = k_c \sqrt{t} \quad (2.4)$$

dove il coefficiente di carbonatazione  $k_c$  (in mm/anni<sup>1/2</sup>) è il parametro indicativo della velocità di avanzamento della carbonatazione.

Il coefficiente di carbonatazione,  $k_c$ , è quindi influenzato da vari parametri esterni ed interni al materiale, tra i quali si evidenziano sinteticamente quelli principali:

- **Umidità relativa (RH):** si tratta di uno dei fattori che maggiormente influenzano la cinetica della carbonatazione. Infatti, se da un lato la penetrazione della CO<sub>2</sub> avviene molto velocemente attraverso le porosità asciutte del cls, la presenza di acqua è necessaria per attivare la reazione di cui all'Equazione (2.1), in quanto l'anidride carbonica deve dissolversi in soluzione acquosa acida. D'altro lato, un sistema di pori saturo d'acqua non consentirebbe il trasporto della CO<sub>2</sub> all'interno del materiale. Come riportato in letteratura, il valore ottimale di RH per la progressione della carbonatazione si attesta attorno al 60-70% (Elsalamawy et al., 2019; Phung et al., 2020), tuttavia altre condizioni come cicli di asciutto/bagnato o il tempo di bagnatura possono modificare la velocità di carbonatazione;

- **Temperatura:** A parità di condizioni a contorno, l'incremento della temperatura determina un incremento del coefficiente di carbonatazione (Bertolini et al., 2013);

- **Concentrazione di CO<sub>2</sub>:** Il contenuto di anidride carbonica presente nell'atmosfera varia usualmente tra 0.03 % in ambiente rurale e 0.1% in ambiente urbano, ma tali valori possono aumentare consistentemente per effetto di valori addizionali dovuti a sorgenti di emissione (per esempio nel caso dei tunnel stradali, o di impiego di motori a combustione). L'aumento di concentrazione di CO<sub>2</sub> produce un'accelerazione della carbonatazione, per questo motivo si evidenzia come il tema dell'aumento delle emissioni possa avere delle ricadute sul processo di deterioramento del patrimonio costruito in c.a.

- **Composizione della miscela del cls:** la penetrazione di CO<sub>2</sub> all'interno del cls è facilitata in presenza di una microstruttura molto porosa e quindi permeabile ai gas. Di conseguenza, assumono una particolare importanza il rapporto acqua/cemento e le modalità di *curing* del getto, che, se non adeguatamente predisposte, potrebbero determinare difetti in fase di idratazione del cemento, e quindi una matrice più porosa. Questa considerazione vale a maggior ragione per lo strato del copriferro, che in fase di maturazione è quello più esposto a rischio di evaporazione.

Negli edifici esistenti, ma non esposti a pioggia battente, il valore di  $k_c$  varia in un intervallo compreso tra 2 a 15 mm/anni<sup>1/2</sup> dove, in linea generale, si può assumere la seguente categorizzazione (Bertolini et al., 2013): per  $2 < k_c < 6$ , siamo in presenza di un cls a bassa porosità (ovvero ben compattato e maturato, con un basso rapporto a/c), per  $6 < k_c < 9$  il cls denota una media porosità, mentre  $k_c > 9$  indica un cls fortemente poroso (ovvero compattato e maturato in modo non adeguato, con un elevato rapporto a/c). È interessante riportare l'osservazione di Bertolini et al. (2013), secondo il quale applicando l'Equazione semplificata (2.4), per una struttura con un tempo di vita,  $T_a$ , pari a 50 anni può verificarsi che  $d_k < 20$  mm solo per  $k_c < 2.82$ , ovvero in presenza di un cls particolarmente compatto. Poiché tale condizione difficilmente si verifica in edifici in c.a. costruiti durante gli anni Sessanta e Settanta, si può assumere che negli edifici con  $T_a > 50$  anni, la profondità di carbonatazione abbia verosimilmente raggiunto la profondità delle armature, in quanto in assenza delle specifiche attuali, gli spessori di copriferro erano normalmente compresi tra 10 e 30 mm (Fig. 2.6).



**Figura 2.6.** Determinazione della profondità di carbonatazione tramite metodo della fenolftaleina su una carota prelevata da un edificio con  $T_a = 44$  anni. Le parti esterne carbonatate non mostrano alcuna alterazione di colore, mentre la parte interna non carbonatata ( $\text{pH} > 9$ ) è evidenziata dal viraggio al colore viola. La profondità di carbonatazione su entrambe le estremità della carota è di circa 4 cm (foto M. Castellini 2021).

A fronte delle semplificazioni sopra adottate, è necessario sottolineare che, data la natura di tipo *self-terminating* del processo di carbonatazione, l'equazione parabolica (2.4) deve ammettere un coefficiente di carbonatazione  $k_c$  che diminuisce nel tempo, via via che il materiale si satura. Nonostante ciò, tutti i modelli che descrivono il meccanismo di

carbonatazione basandosi sull'approccio di Fick assumono sostanzialmente una progressione infinita del fenomeno (sebbene con un tasso decrescente) che contrasta con le evidenze reali. A partire da questa considerazione, tra le molteplici formulazioni proposte, si riporta sinteticamente il modello sviluppato da Czarnecki e Woyciechowski (2012; 2015), che sarà oggetto di una trattazione più estesa nella Parte II di questo lavoro (Par. 7.2). Nel modello citato, l'avanzamento della carbonatazione,  $d_k$ , viene descritto attraverso la funzione iperbolica di seguito riportata:

$$d_k(t) = a - b t^{-0.5} \quad (2.5)$$

dove il limite superiore dato dall'asintoto della funzione rappresenta la massima profondità di carbonatazione raggiungibile nel materiale, dopo l'esaurimento della capacità di diffusione della CO<sub>2</sub>:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} d_k(t) = a \quad (2.6)$$

Nell'Equazione (2.5)  $a$  e  $b$  sono fattori empirici caratteristici, dove  $a$  dipende dalle caratteristiche del cls (rapporto  $a/c$ , tipo di cemento, tempo di maturazione), mentre  $b$  è influenzato dalla diffusività della CO<sub>2</sub> e dalla concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera.

Da quanto finora esaminato, risulta evidente come i parametri interni che influenzano la velocità di avanzamento della carbonatazione sono, al tempo stesso, indicativi per la prestazione meccanica del materiale. Per questo motivo il rapporto tra carbonatazione e resistenza a compressione del cls è oggetto di ricerca tanto in ambiente naturale quanto in regime di invecchiamento artificiale accelerato, mediante sperimentazioni che forzano l'insufflazione di CO<sub>2</sub> nel materiale. Le prove di carbonatazione accelerata prevedono concentrazioni di CO<sub>2</sub> variabili tra l'1% e il 20% a seconda dello standard normativo adottato<sup>9</sup>. Una delle principali evidenze riportate in letteratura è la modificazione microstrutturale dello strato corticale del cls a seguito del processo di carbonatazione: in particolare si verifica una parziale occlusione delle porosità capillari di diametro 0.01-0.1

---

<sup>9</sup> Per esempio, la norma UNI EN 13295: 2005, che disciplina l'esecuzione del test su malte e calcestruzzi di riparazione, prescrive una esposizione dei provini standard di cls all'1% di CO<sub>2</sub> per 56 giorni, mentre la norma UNI EN 12390-12: 2020, per la determinazione della resistenza alla carbonatazione del calcestruzzo indurito, prevede un'invecchiamento al 3% di CO<sub>2</sub> per 70 giorni. Lo standard cinese di riferimento GB/T 50082-2009, prevede infine un'esposizione al 20% di CO<sub>2</sub>.

µm, per effetto della precipitazione di carbonato di calcio, volumetricamente superiore rispetto all'idrossido di calcio, e per l'incremento dei componenti C-S-H (Bertolini et al., 2013; García-Lodeiro et al., 2021). Il processo di carbonatazione determina quindi un aumento della compattezza dello strato superficiale del cls, che è rilevabile, a livello corticale, tramite i parametri meccanici indicativi (indice sclerometrico, resistenza a trazione superficiale) e che si ripercuote sulla resistenza meccanica globale dell'elemento con un minimo incremento della resistenza a compressione.

### 2.1.3. Attacco di sali

Nell'ambito del deterioramento del cls da attacco di sali, la condizione ambientale più rappresentativa è senz'altro l'**esposizione all'ambiente marino**, che può causare diversi tipi di danno: erosione superficiale per l'impatto di onde o maree, rigonfiamento causato dalla cristallizzazione di sali, attacco chimico promosso dai sali disciolti nell'acqua (cloruri e solfati). Un fattore peggiorativo è inoltre costituito dall'alternanza bagnato/asciutto, che si verifica nelle cosiddette *tidal and splash zones* (Fig. 2.7), oppure nelle zone saltuariamente soggette ad aerosol marino. Questo perché, durante la fase di evaporazione, si verifica una cristallizzazione dei sali nelle porosità del cls, con la conseguente formazione di tensioni e microfessurazioni interne. Il grado di severità del danno dipende dalla quantità d'acqua assorbita dal materiale; quindi, tutte le variabili che contribuiscono a mantenere una bassa permeabilità del cls sono determinanti rispetto alla resistenza all'attacco salino.

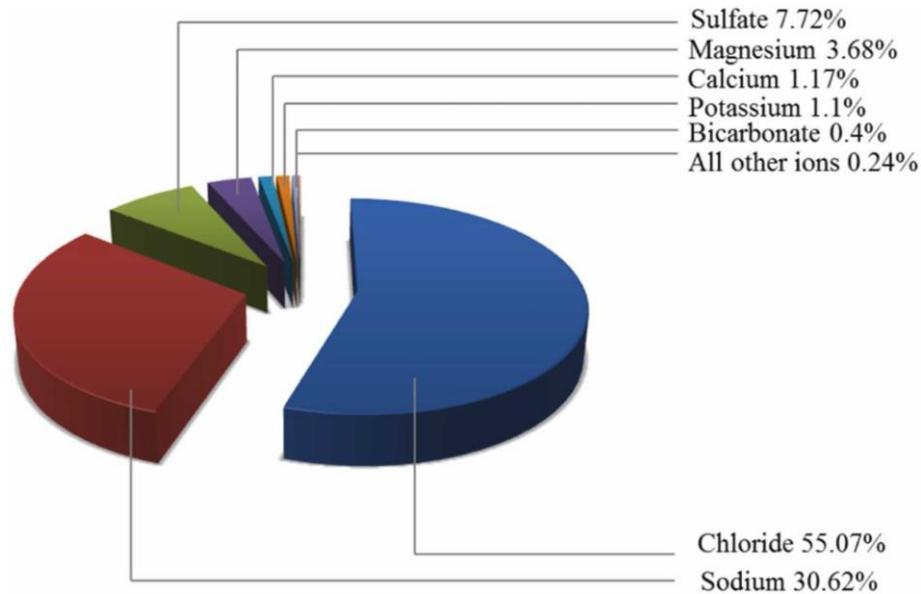


**Figura 2.7.** Esempio di struttura in c.a. in ambiente marino, in parte permanente sommersa, in parte sottoposta a bagnatura ciclica in corrispondenza delle *tidal and splash zones*.

Diversa è invece la situazione nel caso di strutture permanente sommerse, dove la microstruttura rimane inalterata eccetto per le reazioni chimiche che si sviluppano nei primi mm di spessore del materiale. Infine, la combinazione di cicli di gelo/disgelo ed esposizione all'acqua marina può aggravare il danno in modo consistente, poiché entrambi i meccanismi determinano la formazione di pressioni interne e la necessità di espandere i vuoti all'interno della microstruttura, con la conseguente apertura di microfessurazioni (Wang et al., 2022).

Uno dei fattori che maggiormente determina la vulnerabilità del cls rispetto all'acqua di mare è la presenza, in quest'ultima, dello ione solfato ( $\text{SO}_4^-$ ), che è in grado di reagire con l'idrossido di calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e gli alluminati idrati di calcio (C-A-H) contenuti nel cls, secondo le reazioni nelle Equazioni (2.7-2.8) descritte nel Paragrafo 2.1.4. Per ridurre la formazione di prodotti espansivi, l'orientamento tradizionale prevedeva la limitazione del contenuto di alluminato tricalcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) nel cemento Portland, preferibilmente tra il 6% e il 10%. L'utilizzo di cemento a basso contenuto di  $\text{C}_3\text{A}$ , pur incrementando la resistenza all'attacco solfatico, ha tuttavia dimostrato una minore resistenza alla corrosione delle armature; infatti, è stato rilevato che, in presenza di cemento a basso contenuto di  $\text{C}_3\text{A}$ , il valore critico della concentrazione di ioni cloruro necessario per attivare il processo di corrosione scende anche al di sotto dello 0.4% rispetto alla massa del cemento (Bertolini et al., 2013). Attualmente, quindi, l'orientamento scientifico indirizza all'utilizzo di cementi d'altoforno e cementi pozzolanici, in quanto contengono una minore quantità di idrossido di calcio, reattivo allo ione solfato; inoltre, la struttura porosa di minore diametro riduce il trasporto sia di ioni solfati che di ioni cloruro.

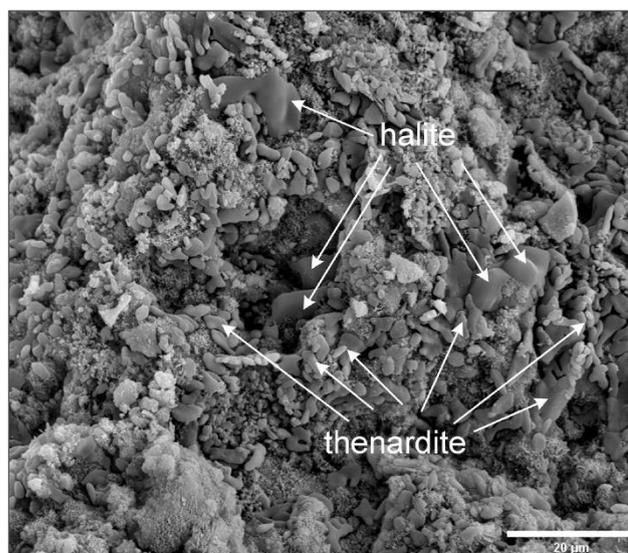
Per quanto riguarda gli ioni cloruro, che costituiscono la maggiore quotaparte degli ioni contenuti nell'acqua di mare (Fig. 2.8), la letteratura ha evidenziato come il loro ingresso attivi due principali processi dannosi: la cristallizzazione dei sali all'interno dei pori del cls e la lisciviazione degli ioni di calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ).



**Figura 2.8.** Composizione dell'acqua di mare (da Sun et al., 2022).

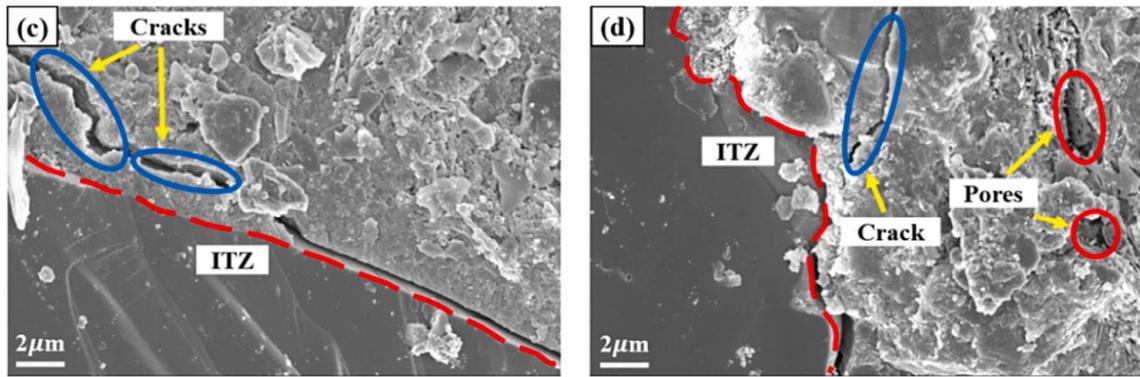
Negli studi di settore che analizzano il meccanismo di attacco dei sali in ambiente accelerato, la varietà dei meccanismi di penetrazione dei sali dall'esterno ha determinato, di conseguenza, un'ampia diversificazione delle prove di invecchiamento artificiale. Ad esempio, la normativa europea di riferimento per determinare la resistenza del cls indurito (e dei materiali e prodotti di riparazione) rispetto all'ingresso di cloruri (Par. 4.2) prevede l'esposizione dei provini a una soluzione di cloruro di sodio al 3%, attivando la diffusione dei cloruri in regime unidirezionale tramite immersione, ponding o capovolgimento. In letteratura è possibile, tuttavia, rilevare un'ampia diversificazione nel set-up sperimentale. In primis, la tipologia di sale impiegato: solfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , che risulta essere il più aggressivo), solfato di magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ), cloruro di sodio ( $\text{NaCl}$ ) e l'eventuale utilizzo combinato (Jiang et al., 2022; Sun et al., 2022); in secondo luogo, la modalità di contaminazione: cicli alternati bagnato/asciutto, immersione parziale continua (ovvero meccanismo di assorbimento capillare attraverso una superficie del provino ed evaporazione attraverso la superficie opposta), spraying (Lubelli et al., 2018). Limitandoci a considerare i test che impiegano cicli alternati bagnato/asciutto con immersione in soluzione di cloruro di sodio, gli studi evidenziano una riduzione delle prestazioni meccaniche del materiale misurabile attraverso i consueti indici di danno (velocità di propagazione dell'onda ultrasonica, resistenza a compressione) (Zarzueta et al., 2023b; Chen et al., 2023). Ciò è dovuto principalmente alla modificazione della microstruttura interna che, a seguito dell'accumulo dei sali cristallizzati all'interno dei

pori<sup>10</sup>, risente di tensioni interne responsabili della formazione di microfessure o dell'aumento di dimensioni dei pori, che possono anche connettersi tra di loro (Figg. 2.9-2.10). Questo esito è tuttavia condizionato dal verificarsi di più processi che si compenetrano tra loro: l'accumulo dei sali all'interno del materiale e la loro migrazione in superficie durante la fase di asciugatura; la formazione di un eventuale fronte di asciugatura all'interno del materiale che può determinare delle sub-florescenze (più dannose delle efflorescenze). Dall'altro lato, la degradazione del materiale può essere causata dalla lisciviazione degli ioni di calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), la cui riduzione determina una perdita di resistenza e di elasticità del cls. Come noto, questo processo può essere accelerato in presenza di ioni cloruro; in particolare, recenti studi hanno dimostrato un'accentuata reazione in presenza di basse concentrazioni di cloruro di sodio ( $\text{NaCl}$  3%), mentre per concentrazioni alte la lisciviazione è inibita dalla minore solubilità dell'idrossido di calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (Wang et al., 2019).



**Figura 2.9.** Cristalli di thenardite e halite visibili tramite SEM-EDS in un provino parzialmente immerso in una soluzione combinata di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  (da Jiang et al., 2022).

<sup>10</sup> In presenza di cloruro di sodio ( $\text{NaCl}$ ) e solfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), le fasi cristalline attese sono, rispettivamente, la produzione di halite e thenardite o mirabilite.



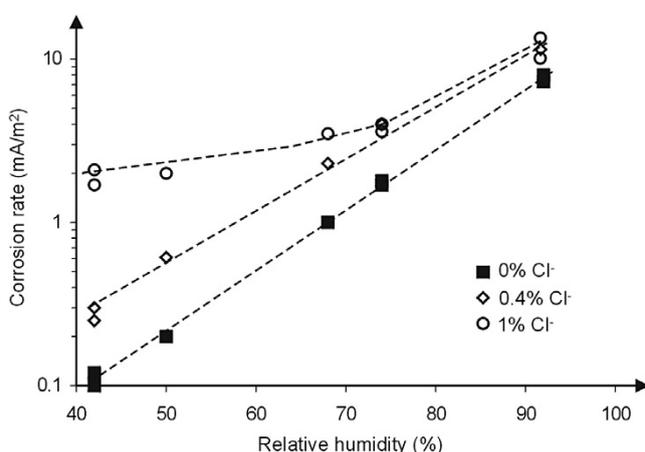
**Figura 2.10.** Microfessurazioni e apertura di nuovi pori visibili tramite SEM-EDS in un provino soggetto a 72 cicli di bagnato/asciutto in soluzione di NaCl al 5% (da Chen et al., 2023).

L'attacco salino può altresì avvenire in conseguenza del contatto con **sali disgelanti** oppure a causa di una **contaminazione dei materiali costituenti**. A tale proposito la norma UNI EN 206: 2021 stabilisce un contenuto massimo di ioni cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) ammesso nella miscela, pari a 0.2-0.4% della massa di cemento per elementi in c.a. e 0.1-0.2% per elementi in c.a. precompressi (Tab. 2.1). In edifici esistenti – specialmente se costruiti negli anni Sessanta e Settanta – è possibile, tuttavia, rilevare l'impiego di acqua e aggregati contaminati (per esempio sabbia di mare o ghiaia non lavata) oppure l'introduzione di cloruro di calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) come additivo accelerante. Le attuali prescrizioni normative si devono infatti alle successive acquisizioni scientifiche circa il rischio di corrosione delle armature associato all'ingresso di cloruri, che è considerato il più notevole tra i meccanismi di deterioramento del c.a. Infatti, in un cls carbonatato, la presenza di cloruri determina un incremento del coefficiente di corrosione dovuto a una maggiore igroscopia del cls, e quindi a una minore resistività (Fig. 2.11); tuttavia, anche in un cls in condizioni di alcalinità, i cloruri possono intaccare puntualmente il film passivante che riveste le armature, determinando episodi di corrosione localizzata (*pitting*). Generalmente, in strutture con cls non carbonatato (cemento Portland) esposte all'atmosfera, dove l'ossigeno può penetrare attraverso il sistema poroso fino alla profondità delle armature, si considera che il rischio di corrosione indotta da cloruri sia basso per un contenuto di cloruri al di sotto dello 0.4% (rispetto alla massa di cemento) e alto per contenuti superiori all'1% (Coppola, 2007).

**Tabella 2.1.** Contenuto massimo di cloruri nel calcestruzzo (da UNI EN 206: 2021, Prospetto 10).

Impiego del calcestruzzo	Contenuto massimo di Cl <sup>-</sup> rispetto alla massa del cemento (%)*
Non contenente armatura di acciaio o inserti metallici ad eccezione dei dispositivi di sollevamento resistenti alla corrosione	1.00
Contenente armatura di acciaio o altri inserti metallici	0.20
	0.40
Contenente armatura di acciaio da precompressione in diretto contatto con il calcestruzzo	0.10
	0.20

\*La classe da applicare per uno specifico utilizzo del calcestruzzo dipende da disposizioni valide nel luogo d'impiego del calcestruzzo.



**Figura 2.11.** Relazione tra l'umidità relativa RH e il coefficiente di corrosione (in mA/m<sup>2</sup>) in un cls carbonatato artificialmente, per un contenuto di ioni cloruri pari a 0%, 0.4% e 1% della massa del cemento (da Glass et al., 1991).

Di conseguenza, la produzione scientifica degli ultimi decenni si è ampiamente dedicata allo studio del meccanismo di corrosione indotta da cloruri, sia in condizioni naturali che accelerate e una particolare attenzione è stata dedicata all'individuazione della cosiddetta *chloride threshold value*, ovvero la soglia critica del contenuto di cloruri che causa la depassivazione dell'armatura e i successivi stati di danno (Andrade, 2019; Bertolini et al., 2013; Coppola, 2007). Mentre l'ingresso dei cloruri dall'esterno può essere escluso – se la struttura non si trova in ambiente costiero, se non è stata esposta a sali disgelanti e se l'area circostante non si configura come un ambiente chimicamente aggressivo – il contenuto di cloruri interno al cls è rilevabile solo tramite analisi dedicate. In particolare, a seguito del campionamento di polveri a diverse profondità, il tenore di ioni cloruro viene

misurato mediante analisi chimica in conformità alla UNI EN 14629: 2007<sup>11</sup>, ed espresso come percentuale di cloruri rispetto alla massa del cemento ( $Cl^-_{\%}$ ) o del calcestruzzo ( $Cl^-_{\% \text{ cls}}$ ). Per la valutazione in situ esistono dei test rapidi commerciali concepiti per soluzioni acquose<sup>12</sup> e adattati alla polvere di calcestruzzo, che tuttavia non sono ancora stati validati sperimentalmente in modo sufficientemente ampio (Casprini, 2021). Dato il vantaggio significativo che potrebbe derivare dalla messa a punto di un apposito test rapido di semplice utilizzo, nell'ambito delle attività sperimentali di questa ricerca, è stato sviluppato un progetto multidisciplinare trasversale tra ISPC-CNR di Firenze e i Dipartimenti DISA-UniBg, CMIC-Polimi e DICeA-UniFI. Il progetto, entrato a regime a marzo 2023 e attualmente in pieno svolgimento, ha come obiettivo lo sviluppo e la comparazione di differenti metodologie di indagine per la misura del contenuto di cloruri nel cls indurito: Dielettrometria in campo Evanescente (completamente non distruttivo), test rapidi con strisce titolatrici per soluzioni acquose (semidistruttivo) e analisi chimica conforme alla UNI EN 14629: 2007 (Casprini, 2024). I risultati preliminari delle prove sperimentali sono presentati nel Capitolo 6.

#### 2.1.4. Attacco di acidi

Il tema della durabilità del calcestruzzo sotto l'effetto di attacco acido è, ad oggi, centrale anche in ragione del fenomeno di acidificazione delle piogge, la cui severità si è accentuata fortemente negli ultimi trent'anni. Il problema appare infatti di carattere tecnologico, conservativo e più in generale socio-economico, qualora si considerino paesi come la Cina, dove si stima che più di un terzo del territorio sia soggetto a piogge acide. In Italia la distribuzione delle precipitazioni acide, e lo studio delle dinamiche di interazione con il patrimonio monumentale, sono oggetto di crescente attenzione specialmente dagli anni Novanta, con la predisposizione di programmi di monitoraggio e valutazione (Camuffo, 1990; Camuffo et al., 2021).

L'azione 'corrosiva' esercitata dalle piogge acide è dovuta alle reazioni chimiche che intercorrono tra alcune componenti quali gli ossidi di azoto ( $NO_x$ ) e gli ossidi di zolfo

---

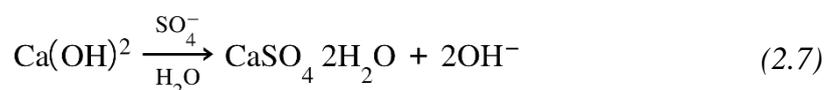
<sup>11</sup> UNI EN 14629: 2007. *Prodotti e sistemi per la protezione e la riparazione delle strutture di calcestruzzo - Metodi di prova - Determinazione del contenuto di cloruri nel calcestruzzo indurito.*

<sup>12</sup> Tra queste, risultati promettenti sono stati ottenuti con le strisce titolatrici Quantab Test Strips® di HACH®, commercializzate per la misura del contenuto di cloruri in soluzioni acquose; le strisce graduate sono impregnate con argento dicromato che reagisce con gli ioni cloruro in soluzione, restituendo la concentrazione di cloruri in ppm.

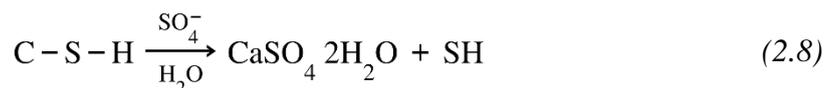
(SO<sub>x</sub>) con l'acqua presente nell'atmosfera, dando luogo alla formazione di acidi che ricadono in forma di deposizione acida umida, con un pH pari a circa 3.5-4 nei primi minuti di pioggia. Altresì, può verificarsi una ricaduta al suolo di sostanze acide in forma di gas o di particelle microscopiche, senza si renda necessaria la loro soluzione (deposizioni secche); questo processo si verifica soprattutto nelle aree più vicine ai punti di emissione.

Il meccanismo di deterioramento del cls esposto a piogge acide è molto complesso e, nonostante le numerose ricerche, non esiste ancora una teorizzazione definitiva (Li et al., 2022). Il primo effetto di un *acid rain environment* su un manufatto in c.a. è la riduzione del pH della soluzione interstiziale contenuta nella struttura porosa del cls indurito a causa della reazione chimica tra lo ione idrogeno H<sup>+</sup> e l'idrossido di calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), che determina un aumento della profondità di neutralizzazione del cls. Oltre ai ben noti rischi di innesco del processo di corrosione delle armature, vi è una graduale perdita delle prestazioni meccaniche del cls, che si manifesta con fessurazioni, perdita di massa, riduzione della resistenza, fino al rischio di collasso.

Ciò è dovuto al fatto che, oltre all'azione corrosiva dell'acido solforico, la presenza dello ione SO<sub>4</sub><sup>-</sup> – il più severo degli agenti aggressivi del cls – determina una serie di reazioni chimiche, di seguito semplificate, che vanno ad attaccare i prodotti di idratazione, compromettendone la qualità meccanica (Colleparidi et al., 2022). In primo luogo si verifica l'interazione tra lo ione SO<sub>4</sub><sup>-</sup> e l'idrossido di calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) contenuto nel cls, con la produzione di solfato di calcio o gesso idrato (CaSO<sub>4</sub>) secondo la seguente reazione:



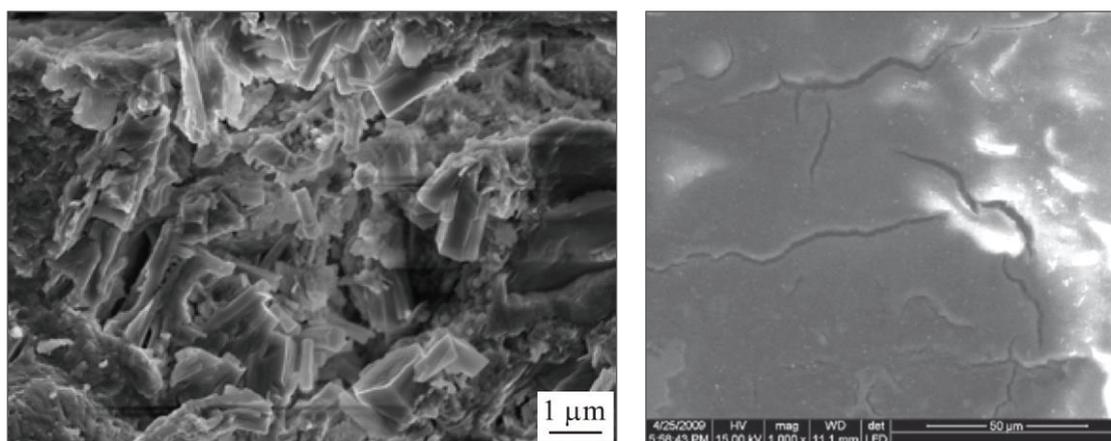
Dal momento che il solfato di calcio è un prodotto espansivo, più voluminoso dell'idrossido di calcio, la reazione può provocare tensioni interne al materiale e quindi rigonfiamenti, fessurazioni e delaminazione superficiale (Fig. 2.12). In secondo luogo, l'attacco solfatico può comportare un calo di resistenza meccanica e di adesione del materiale, a causa della decomposizione dei prodotti di idratazione, a cui si devono principalmente le prestazioni meccaniche del cls. Infatti, dopo la trasformazione della calce di idrolisi in gesso secondo la reazione (2.7), l'attacco solfatico può coinvolgere anche i C-S-H, determinandone la trasformazione in silice idrata (SH), priva di capacità legante:



Infine, il gesso prodotto con le reazioni (2.7-2.8) può, a sua volta, reagire con gli alluminati idrati di calcio (C-A-H) dando origine alla formazione di ettringite ( $3\text{CaSO}_4$ ) secondo la reazione in Equazione (2.9):



Parlando di ettringite è infatti necessario fare una distinzione tra ettringite *primaria* o Early Ettringite Formation (EEF) ed ettringite *secondaria* o Delayed Ettringite Formation (DEF). La prima si forma durante la fase di presa del cls, per reazione degli alluminati anidri con l'acqua e il gesso aggiunto come ritardante; apporta un'azione benefica alla resistenza del materiale, ritardando l'idratazione degli alluminati, e la sua formazione produce tensioni modeste nell'intera miscela di cls, che è ancora in fase plastica. L'ettringite *secondaria*, legata all'ingresso di solfati, si forma in un cls ormai indurito e molto rigido: l'espansione che accompagna la sua formazione provoca, quindi, delle tensioni che non vengono assorbite dal materiale e che sono concentrate solo nella parte corticale, fino alla profondità di penetrazione dei solfati.



**Figura 2.12.** Immagini SEM esemplificative della microstruttura e morfologia di un cls esposto all'attacco di acido: a sx dettaglio delle formazioni cristalline di solfato di calcio formatosi (da Li et al., 2022); a dx dettaglio di una microfrattura formatasi nella matrice cementizia a causa delle tensioni generate dai composti espansivi (da Fan et al., 2010).

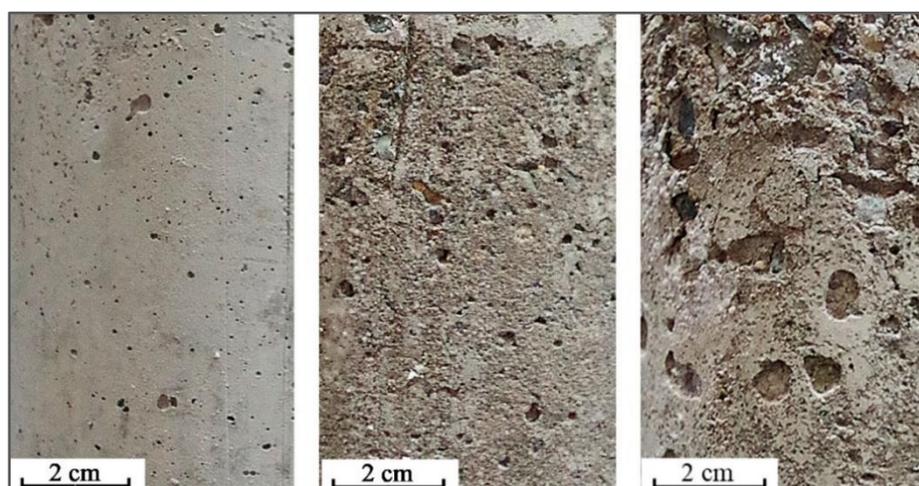
Per chiarire il cambiamento della composizione chimica del cls indurito sottoposto a

questi processi, e per quantificarne l'impatto sulle proprietà del cls, sono rintracciabili in letteratura vari studi sperimentali basati su prove di invecchiamento accelerato che simulano l'azione delle piogge acide mediante soluzioni di acido solforico e acido nitrico, con un pH generalmente variabile tra 1 e 5. I protocolli sperimentali prevedono principalmente due metodi di esposizione dei provini alle soluzioni acide, ovvero l'immersione e lo *spraying* a cicli intermittenti; quest'ultimo, essendo più simile al processo di bagnatura naturale, permette una indagine sperimentale più conforme alla realtà ma un'accelerazione dell'invecchiamento molto minore (Xie et al., 2004). Dalle prove di invecchiamento accelerato emerge che l'esposizione a soluzione acida produce un danno microstrutturale interno misurabile in una riduzione della resistenza a compressione che si attesta attorno al 15% per provini immersi in soluzioni di acido solforico e acido nitrico, con un pH variabile tra 1.5 e 3.5, per un tempo variabile, rispettivamente, tra 130 e 180 giorni (Fan et al., 2010). In generale, è stato evidenziato che nella fase iniziale di test, i parametri utilizzati come indici di danno (perdita di massa, variazione della velocità di propagazione dell'onda ultrasonica, resistenza a compressione) mostrano una fase iniziale di instabilità o addirittura di leggero miglioramento del valore, poi una soglia di stabilizzazione, e quindi la fase di decremento: questo è dovuto alla compenetrazione tra il meccanismo di danno, da un lato, e l'effetto *pore-blocking* inizialmente esercitato dai prodotti di reazione come il solfato di calcio e l'ettringite che, riempiendo le porosità capillari del materiale, rendono i provini più compatti (Zhang et al., 2022). Una volta raggiunto il punto critico del tempo di immersione del provino (che diminuisce tanto più la soluzione è acida), l'effetto inizialmente benefico di *filling* si esaurisce con la formazione delle tensioni interne, e diviene ben leggibile il progredire del fenomeno di deterioramento.

Per quanto riguarda la lettura del degrado associato all'attacco acido, il danno interno dovuto alle tensioni dei prodotti espansivi si manifesta attraverso fenomeni di delaminazione, rigonfiamenti e fessurazioni (Fig. 2.13). L'azione erosiva superficiale determina invece una progressiva perdita di materiale per gradi crescenti di severità, con la comparsa di segni di disgregazione e vuoti superficiali, fino all'esposizione degli aggregati e alla comparsa di *honeycombs* (Fig. 2.14).



**Figura 2.13.** Esempio di struttura interessata da attacco solfatico, con dettagli dei rigonfiamenti e conseguenti delaminazioni in atto (foto da [www.mapei.com](http://www.mapei.com), cons. 03/01/2024).



**Figura 2.14.** Deterioramento superficiale di cls con differente rapporto a/c (0.40, 0.48, 0.55) esposti a soluzione di acido solforico al 10% (da Zhao et al., 2020).

#### 2.1.5. Altre reazioni di attacco (Reazione alcali-silice, Attacco di acqua pura)

Una delle principali reazioni che possono attivarsi in calcestruzzi con aggregati alcali-reattivi è la **Reazione alcali-silice (ASR)**, dovuta appunto alla reattività di alcune tipologie di aggregati silicei con gli ioni sodio ( $\text{Na}^+$ ) e potassio ( $\text{K}^+$ ). La reazione determina fenomeni espansivi dannosi, con la formazione di fessurazioni. La reazione ASR è un meccanismo complesso, che, semplificando, può essere descritto come la reazione tra gli ioni alcali e l'acido ortosilicico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , uno dei composti principali del silicio; tale reazione determina la formazione di un prodotto in forma di gel ((Na,K)-Si-OH gel), che, una volta solidificato, assorbe acqua e incrementa il suo volume. Questo

provoca delle tensioni nel materiale che si manifestano esteriormente tramite la formazione di caratteristiche fessurazioni in forma di reticolare (*map cracking*) (Fig. 2.15a). Un altro tipico fenomeno conseguente è il *pop-out*, ovvero l'espulsione di piccole porzioni di cls (Fig. 2.15b). Oltre alla potenziale reattività degli aggregati, al contenuto di ioni già presenti nel cls o penetrati dall'esterno (per esempio il sodio in ambiente costiero), un altro fattore determinante è l'esposizione ad alti quantitativi di umidità, in quanto con RH inferiore all'80-90% è stato dimostrato che alcali e aggregati reattivi possono coesistere senza la formazione di meccanismi di danno.



**Figura 2.15.** a) *map cracking* del cls dovuto all'innesco di reazioni alcali-silice; b) dettaglio dell'espulsione di un aggregato dovuto al fenomeno di *pop-out* (da [www.usa.sika.com](http://www.usa.sika.com), cons. 03/01/2024).

Un ulteriore meccanismo di attacco deriva dall'**acqua pura**, ovvero con un basso contenuto di solidi disciolti tra cui in particolare gli ioni di calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), che esercita un'azione aggressiva verso il cls mediante il processo di idrolisi dei prodotti di idratazione. Infatti, quando il flusso di acqua è consistente, l'idrossido di calcio all'interno della miscela (il più solubile delle componenti della pasta cementizia) viene rimosso e in seguito gli altri prodotti vengono attaccati. Altri fattori di rischio sono costituiti dalla concentrazione di  $\text{CO}_2$  libera all'interno dell'acqua, dal pH, dalla presenza di ammonio, magnesio e ioni solfato: il livello di "aggressività" delle acque a contatto col cls, in base alle più diffuse tipologie di agenti chimici e la loro concentrazione, è normato dalla UNI EN 206: 2021, Prospetto 2 (vedi Par. 2.2).

## 2.2. Classi di esposizione ambientale

Nell'ambito delle strutture in calcestruzzo la valutazione dell'esposizione ambientale è di fondamentale importanza per identificarne i fattori di 'aggressività'. Nel caso del progetto di una nuova costruzione, la rilevazione dei fattori di rischio permette infatti di assegnare le corrette prescrizioni al fine di garantire la vita di servizio prevista dalla struttura. Nell'ambito delle costruzioni esistenti, l'analisi del contesto ambientale permette di valutare quanto la struttura sia predisposta – per caratteristiche composizionali e tecnologiche – al mantenimento della durabilità e di prevederne la vita di servizio residua. Per individuare la tipologia di ambiente di esposizione, la norma UNI EN 206: 2021 fornisce un sistema standardizzato di classi, che ha come riferimento le condizioni climatiche del continente europeo (punto 4.1, prospetto 1); per l'Italia, tali classi vengono declinate nella norma UNI 11104: 2016, che è il relativo documento di applicazione nazionale, come riportato in Tabella 2.2. Secondo questo metodo analitico-operativo a ciascun contesto ambientale (urbano, in prossimità della costa, in presenza di agenti chimici, etc.) vengono associate le rispettive fenomenologie di degrado per il cls e l'acciaio, come per esempio il deterioramento del cls per cicli di gelo/disgelo, la corrosione delle armature per la carbonatazione o in presenza di cloruri, etc., identificando il potenziale grado di "aggressività" delle varie azioni ambientali.

**Tabella 2.2.** Classi di esposizione ambientale (da UNI EN 11104: 2016, Prospetto 1).

Classe di esposizione		Descrizione dell'ambiente	Esempi informativi di situazioni a cui possono corrispondere le Classi di esposizione
No rischio corrosione o attacco	X0	Per calcestruzzo privo di armatura o inserti metallici: tutte le esposizioni eccetto dove c'è gelo e disgelo, abrasione o attacco chimico. Calcestruzzi con armatura o inserti metallici: in ambiente molto asciutto.	Calcestruzzo all'interno di edifici con con umidità dell'aria molto bassa. Calcestruzzo non armato all'interno di edifici. Calcestruzzo non armato immerso in suolo non aggressivo o in acqua non aggressiva. Calcestruzzo non armato soggetto a cicli di bagnato asciutto ma non soggetto ad abrasione, gelo o attacco chimico.
Per calcestruzzo con armatura o inserti metallici:			

Corrosione indotta da carbonatazione		XC 1	Permanentemente secco, acquoso o saturo d'acqua.	Calcestruzzo all'interno di edifici con umidità relativa dell'aria bassa. Calcestruzzo permanentemente immerso in acqua o esposto a condensa.
		XC 2	Prevalentemente acquoso o saturo d'acqua, raramente secco.	Calcestruzzo a contatto con acqua per lungo tempo. Calcestruzzo di strutture di contenimento acqua. Calcestruzzo di molte fondazioni.
		XC 3	Moderata o alta umidità dell'aria.	Calcestruzzo in esterni con superfici esterne riparate dalla pioggia, o in interni con umidità dell'aria da moderata ad alta.
		XC 4	Ciclicamente secco e acquoso o saturo d'acqua.	Calcestruzzo in esterni con superfici soggette ad alternanze di ambiente secco ed acquoso o saturo d'acqua. Calcestruzzo ciclicamente esposto all'acqua in condizioni che non ricadono nella classe XC2.
Corrosione indotta da cloruri	Acqua di mare	XS 1	Aria che trasporta salsedine marina in assenza di contatto con l'acqua di mare.	Calcestruzzo per strutture in zone costiere.
		XS 2	Acqua di mare, permanente sommerso.	Calcestruzzo di parti di strutture marine completamente immerse in acqua.
		XS 3	Aree soggette a marea, moto ondoso, spruzzi di acqua di mare.	Calcestruzzo di opere portuali, per esempio banchine, moli, pontili. Calcestruzzo di opere di difesa marittima, per esempio barriere frangiflutti, dighe foranee.
	Cloruri diversi	XD 1	Moderata umidità dell'aria.	Calcestruzzo esposto all'azione aggressiva dei cloruri trasportati dall'aria, per esempio, derivanti dall'uso di sali disgelanti. Per esempio, impalcati da ponti, viadotti o barriere stradali.
		XD 2	Prevalentemente acquoso o saturo d'acqua, raramente secco.	Calcestruzzo per impianti di trattamento acque o esposto ad acque contenenti cloruri, per esempio acque industriali o di piscine.
		XD 3	Ciclicamente secco e acquoso o saturo d'acqua.	Calcestruzzo esposto a spruzzi di soluzioni di cloruri, per esempio derivanti da sali disgelanti. Per esempio, su impalcati da ponti, viadotti o barriere stradali. Calcestruzzo di opere accessorie stradali (muri di sostegno), parti di ponti, pavimentazioni stradali o industriali o di parcheggi.

Attacco da gelo/disgelo	XF 1	Condizioni che determinano una moderata saturazione del calcestruzzo, in assenza di agente disgelante.	Calcestruzzo di facciate, colonne o elementi strutturali verticali o inclinati esposti alla pioggia ed ai cicli di gelo/disgelo.
	XF 2	Condizioni che determinano una moderata saturazione del calcestruzzo in presenza di agente disgelante.	Calcestruzzo di facciate, colonne o elementi strutturali verticali o inclinati esposti alla pioggia ed ai cicli di gelo/disgelo in presenza di sali disgelanti, per esempio opere stradali esposte al gelo in presenza di sali disgelanti trasportati dall'aria.
	XF 3	Condizioni che determinano una elevata saturazione del calcestruzzo in assenza di agente disgelante.	Calcestruzzo di elementi orizzontali in edifici dove possono aver luogo accumuli d'acqua.
	XF 4	Condizioni che determinano una elevata saturazione del calcestruzzo con presenza di agente antigelo oppure acqua di mare.	Calcestruzzo di elementi orizzontali, di strade o pavimentazioni, esposti al gelo ed ai sali disgelanti oppure esposti al gelo in zone costiere.
Ambienti chimici aggressivi	XA 1	Ambiente chimicamente debolmente aggressivo*.	Calcestruzzo esposto a terreno naturale e acqua del terreno con caratteristiche chimiche del prospetto 2 della UNI EN 206: 2014
	XA 2	Ambiente chimicamente moderatamente aggressivo*.	“
	XA 3	Ambiente chimicamente fortemente aggressivo*.	“
* Le caratteristiche chimiche del terreno e dell'acqua del terreno a cui viene esposto il cls, sono riportate in UNI EN 206: 2021, Prospetto 2.			

All'interno della Classe di esposizione XA, la classificazione del grado di aggressività richiede analisi chimiche del terreno o dell'acqua del terreno a cui viene esposto il cls. I risultati vengono quindi confrontati con i valori di riferimento riportati nel Prospetto 2 della UNI EN 206: 2021, dove sono elencate le più diffuse tipologie di agenti chimici e la loro concentrazione (Tabella 2.3).

**Tabella 2.3.** Valori limite per le classi di esposizione per l'attacco chimico nel terreno naturale e nell'acqua del terreno (da UNI EN 206: 2021, Prospetto 2)

Caratteristica chimica	Metodo di prova di riferimento	XA1	XA2	XA3
<b>ACQUA NEL TERRENO</b>				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	EN 196-2	≥ 200 e ≤ 600	> 600 e ≤ 3.000	> 3.000 e ≤ 6.000
Ph	ISO 4316	≤ 6.5 e ≥ 5.5	< 5.5 e ≥ 4.5	< 4.5 e ≥ 4.0
CO <sub>2</sub> mg/l aggressiva	prEN 13577	≥ 15 e ≤ 40	> 40 e ≤ 100	> 100 fino a saturazione
NH <sub>4</sub> mg/l	ISO 7150-1	≥ 15 e ≤ 30	> 30 e ≤ 60	> 60 e ≤ 100
Mg <sup>2+</sup> mg/l	ISO 7980	≥ 300 e ≤ 1000	> 1000 e ≤ 3000	> 3000 fino a saturazione
<b>TERRENO</b>				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/kg totale	EN 196-2	≥ 2000 e ≤ 3000	> 3000 e ≤ 12000	> 12000 e ≤ 24000
Acidità secondo Baumann Gully ml/kg	prEN 16502	> 200	Non incontrato in pratica	

Nella norma, ad ogni classe di esposizione ambientale, sono poi associati determinati requisiti in termini di: tipi e classi ammesse dei costituenti; rapporto massimo a/c; dosaggio minimo di cemento; classe minima di resistenza a compressione e, ove pertinente, contenuto minimo di aria del cls (Tab. 2.4). Tali requisiti devono prevedere una vita utile di progetto di almeno 50 anni nelle condizioni di manutenzione ordinaria. Nel caso, infine, di classi di esposizione combinate si applica il requisito più restrittivo. Sebbene tali prescrizioni riguardino il progetto della vita di servizio, possono comunque fornire utili valutazioni anche nell'ambito delle strutture esistenti, in merito al grado di aggressività di ciascuna classe di esposizione in relazione alle diverse proprietà del cls.

**Tabella 2.4.** Valori limite raccomandati per la composizione e le proprietà del calcestruzzo per ciascuna classe di esposizione (da UNI 11104: 2016, Prospetto 5).

Classe di esposizione		Massimo a/c	Classe di resistenza minima	Contenuto minimo di cemento (kg/m <sup>3</sup> )	Contenuto minimo di aria (%)	Altri requisiti	
No rischio corrosione o attacco		X0	-	C12/15	-	-	
Corrosione indotta da carbonatazione		XC 1	0.60	C25/30	300	-	
		XC 2	0.60	C25/30	300	-	
		XC 3	0.55	C30/37	320	-	
		XC 4	0.50	C32/40	340	-	
Corrosione indotta da cloruri	Acqua di mare	XS 1	0.50	C32/40	340	-	
		XS 2	0.45	C35/45	360	-	
		XS 3	0.45	C35/45	360	-	
	Cloruri diversi	XD 1	0.55	C30/37	320	-	
		XD 2	0.50	C32/40	340	-	
		XD 3	0.45	C35/45	360	-	
Attacco da gelo/disgelo		XF 1	0.50	C32/40	320	Aggregati con sufficiente resistenza al gelo/disgelo (EN 1260)	
		XF 2	0.50	C25/30	340		4.0
		XF 3	0.50	C25/30	340		4.0
		XF 4	0.45	C30/37	360		4.0
Ambienti chimici aggressivi		XA 1	0.55	C30/37	320	-	
		XA 2	0.50	C32/40	340	-	
		XA 3	0.45	C35/45	360	-	Cemento resistente ai solfati

Partendo dalle schematizzazioni sopra riportate, bisogna poi evidenziare la complessità dei fenomeni ambientali che, nella realtà, interagiscono tra di loro. Infatti, il cls può essere soggetto, contemporaneamente, a più di una delle azioni descritte nel prospetto precedente: in questo caso una corretta descrizione prevede la combinazione di più classi di esposizione e l'assegnazione delle prescrizioni corrispondenti alla classe più gravosa. Viceversa, può accadere che all'interno di una struttura – o addirittura all'interno di un medesimo componente strutturale – le superfici siano soggette ad azioni ambientali diverse (condizioni micro-ambientali).

A completamento delle prescrizioni precedenti, la durabilità delle strutture è inoltre vincolata al rispetto dei valori minimi di copriferro,  $c_{min, dur}$ , previsti dall'EC2 (parte 1-1, punto 4.4.1) in funzione della classe di esposizione ambientale e della classe strutturale.

I valori minimi del copriferro, riportati in Tabella 2.5, possono essere opportunamente modificati, incrementando o riducendo la classe strutturale, nelle seguenti circostanze: si prevede un incremento della vita nominale di progetto; si utilizza calcestruzzo con una classe di resistenza superiore rispetto a quella minima imposta dai Prospetto 5 della UNI 11104 (Tab. 2.4); l'elemento da realizzare ha una forma particolare; si esercitano controlli di qualità speciali sulle forniture di calcestruzzo.

**Tabella 2.5.** Valori minimi di copriferro in mm,  $c_{min, dur}$ , in relazione alla durabilità delle armature rispetto all'esposizione ambientale (da EC 2, UNI EN 1992-1-1: 2015, Tavola 4.4N). In evidenza i valori per la classe strutturale S4, normalmente presa a riferimento per gli edifici ( $V_N$  50 anni) e S6 ( $V_N$  100 anni).

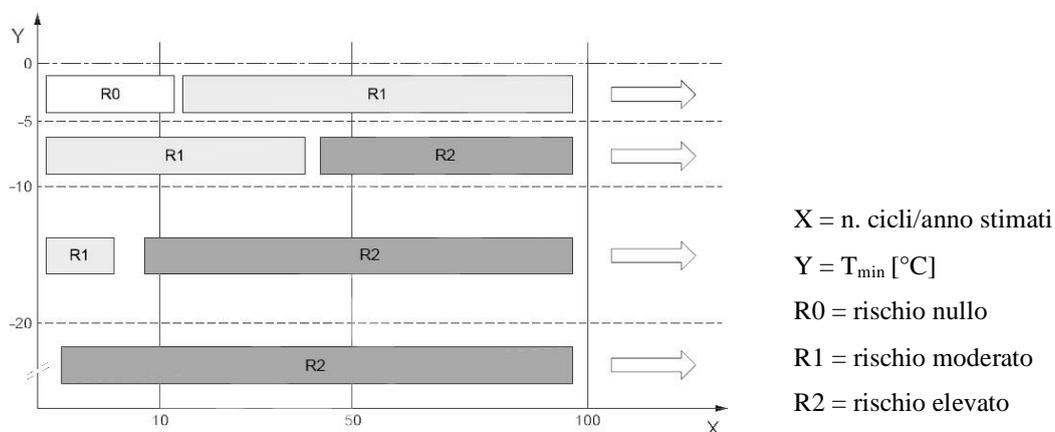
Classe strutturale	Classe di esposizione ambientale						
	X0	XC1	XC2/XC3	XC4	XD1/XS1	XD2/XS2	XD3/XS3
S1	10	10	10	15	20	25	30
S2	10	10	15	20	25	30	35
S3	10	10	20	25	30	35	40
S4	10	15	25	30	35	40	45
S5	15	20	30	35	40	45	50
S6	20	25	35	40	45	50	55

Per quanto riguarda, nello specifico, il rischio di *attacco da gelo* in rapporto alle condizioni climatiche del territorio italiano, si riportano di seguito alcune linee guida utili a stimarne il potenziale, e, ai fini di questa ricerca, a valutare una possibile attivazione sul caso studio oggetto di questo lavoro (Par. 3.2). Per innescare il degrado per cicli di gelo/disgelo i principali parametri coinvolti sono quelli di tipo climatico trattati nel Paragrafo 2.1.1, dopodiché incidono, naturalmente, gli aspetti progettuali della struttura e l'orientamento azimutale delle diverse superfici. Ai fini della mappatura del territorio in base al rischio di attacco da gelo, vengono considerati prevalenti i due parametri seguenti:

- temperatura minima media giornaliera ( $T_{min, media}$ );
- numero di alternanze gelo/disgelo in un anno, ovvero il numero di giorni/anno in cui si verifica che:  $T_{min, media} \leq -5 \text{ °C}$  ed escursione termica  $\geq 0.8 * T_{min, media}$ <sup>13</sup>.

<sup>13</sup> Queste informazioni sono ricavabili dalle banche dati dalle Agenzie di Raccolta dei dati meteo

Dalla correlazione dei precedenti parametri, la UNI 11104: 2016 individua tre classi di rischio di esposizione ai fenomeni di gelo/disgelo, secondo lo schema riportato in Figura 2.16):



**Figura 2.16.** Schema dei livelli di rischio (UNI 11104: 2016, figura A.1).

Infine, considerando la distribuzione statistica dei dati della temperatura minima, delle escursioni termiche giornaliere e del numero di giorni/anno per i quali  $T_{\min}$  è inferiore a  $0^{\circ}\text{C}$  ( $N_g$ ), la norma fornisce una mappatura del rischio potenziale di attacco da gelo utilizzando la suddivisione del territorio nelle nove aree climatiche (ISPRA)<sup>14</sup> (Fig. 2.17):

Aree Climatiche		3° quartile $Q_{III}$	Ng/anno	Livelli di Rischio	
1	Alpi e Prealpi	-15	160 - 180	R2	Elevato
2,a	Pianura Padana	-9	60 - 80	R2	Elevato
2,b	Centro Padana	-9	40 - 60	R1	Medio
3	Alto Adriatico	-9	40 - 60	R1	
4	Appennino	-9	60 - 80	R2	Elevato
5,b	Versante Ligure	-5	0 - 20	R0	Nulla
5,a	Alto Tirreno	-5	20 - 40	R0/R1 <sup>*)</sup>	Medio
6	Medio Tirreno	-5	0 - 20	R0	Nulla
7	Medio Adriatico e Basso Adriatico	-4	0 - 20	R0	
8	Basso Tirreno Calabria tirrenica e Sicilia	-1	0 - 20	R0	
9	Sardegna	-3	0 - 20	R0	

\*) a seconda della distanza dalla costa.

**Figura 2.17.** Classificazione del livello di rischio per aree climatiche. Nella tabella  $Q_{III}$  = terzo quartile della distribuzione di  $T_{\min}$ ; Ng/anno = numero di giorni/anno per i quali  $T_{\min} \leq 0^{\circ}\text{C}$ .

presenti sul territorio (ARPA, ISPRA, Servizio Meteorologico dell'Aeronautica).

<sup>14</sup> I dati di distribuzione statistica sono resi disponibili da SCIA ISPRA e riguardano i valori medi del decennio 2004-2013.

Come si osserva, sia per l'area 2 "Pianura Padana", che per l'area 5 "Versante ligure e Alto Tirreno", si verificano delle differenze tra aree contigue relative a intervalli di Ng/anno apprezzabilmente diversi. Per esempio, all'interno dell'area 5, è stato opportunamente distinto il Versante Ligure (Ng 0-20) dall'Alto Tirreno (Ng 20-40) e, in questo secondo caso, il livello di rischio varia da R0 (rischio nullo) a R1 (rischio moderato) in relazione alla distanza dalla costa.

---

## PARTE I - SPERIMENTAZIONE

La sperimentazione condotta in questa ricerca prende le mosse dalla lacuna scientifica, rintracciabile in letteratura, in merito alla comparazione tra l'invecchiamento naturale del calcestruzzo e quello accelerato, artificialmente riprodotto in laboratorio. Accanto al macro-tema della correlazione tra i tempi dell'invecchiamento naturale e accelerato (che esula dagli scopi di questa ricerca)<sup>15</sup>, si colloca la questione – ad oggi totalmente aperta – della modellazione degli indicatori di durabilità, ovvero i parametri di ‘resistenza’ del materiale (espressi in forma di proprietà meccaniche, fisico-chimiche etc.) rispetto al deterioramento causato dalle azioni ambientali. Soprattutto, è opinione condivisa che i parametri caratterizzanti del materiale, derivanti da prove accelerate di breve durata, possano manifestare una intrinseca incertezza se utilizzati per valutazioni sul campo e in una prospettiva di lungo termine. A fronte di queste difficoltà, la modellazione dei meccanismi di deterioramento ambientali è un tema ampiamente indagato in letteratura. Una trattazione ampiamente condivisa della durabilità rispetto agli *environmental loads* è stata dapprima pubblicata nel *fib Bulletin 34: 2006 Model Code for Service Life Design*, poi recepita nel *fib Model Code 2010* (ora aggiornato dal *Model Code 2020*). Si tratta di una procedura sistematizzata per quantificare i meccanismi di deterioramento ambientali, che può essere utilizzata per la verifica di Stati Limite nel progetto di nuove strutture, ma anche nelle costruzioni esistenti per aggiornarne la previsione della vita di servizio e per il calcolo della vita di servizio residua. Nel Codice, sono considerati alcuni meccanismi di deterioramento ambientale<sup>16</sup>, modellandone da un lato l'azione ambientale attraverso parametri statistici, dall'altro la capacità del cls di opporsi a tale azione attraverso dei parametri di resistenza. Su quest'ultimo aspetto, la validità del modello viene però sottoposta “a sperimentazioni di laboratorio realistiche e osservazioni in sito, così che i valori medi e le deviazioni dei parametri di resistenza siano noti”.

---

<sup>15</sup> Tentativi, in questa direzione, sono reperibili per esempio negli studi di Neves et al. (2013) e Zhang et al. (2023).

<sup>16</sup> Corrosione indotta dalla carbonatazione, corrosione indotta da cloruri, azione gelo-disgelo senza sali disgelanti, azione gelo-disgelo con presenza di sali disgelanti. Altri meccanismi di deterioramento quali reazione alcali-silicati e attacco di solfati non vengono indagati per mancanza di modelli largamente condivisi (fib MC SLD 2006, cap. 0).

---

Sulla base dei quesiti aperti riscontrati in letteratura, nel presente lavoro di ricerca è stata quindi implementata una sperimentazione ‘realistica’ ovvero calibrata *ad hoc* su un caso studio reale:

- assunto come rappresentativo di edifici in c.a. di interesse culturale situati in ambiente urbano;
- con un tempo di vita,  $T_a$ , di circa 50 anni, ovvero la vita di esercizio almeno prevista nelle normali condizioni di manutenzione.

Poiché le metodologie sviluppate nell’ambito di questa ricerca sono principalmente rivolte al patrimonio architettonico di interesse culturale, nella scelta di un caso studio toscano è parso opportuno valutare l’inserimento delle architetture presenti nel quartiere INA-Casa di Sorgane, a Firenze. L’edificio ritenuto maggiormente adeguato alla conduzione delle attività sperimentali è il “Fabbricato A”, progettato da Leonardo Savioli nel 1963 e costruito tra il 1973 e il 1981.

Sull’edificio è stata condotta un’ampia campagna di studio in accordo con l’ente gestore Casa S.p.a (Par. 3.1): le indagini diagnostiche hanno permesso di definire i parametri caratteristici dell’edificio (per  $T_a = 44$  anni)<sup>17</sup> sotto il profilo meccanico, fisico-chimico, di permeabilità ai liquidi etc. (Parr. 3.3-3.5). A seguito di caratterizzazione mineralogico-petrografica, la miscela di cls in opera è stata poi riprodotta in laboratorio, con il confezionamento di 70 provini cubici di dimensione standard, che rappresentano le prestazioni iniziali della miscela a  $T_0$  (anno di costruzione della struttura) (Par. 4.1). Quindi i campioni sono stati stressati in modo accelerato tramite metodologie di invecchiamento artificiale, simulando l’impatto delle diverse azioni ambientali che plausibilmente possono attivarsi su edifici situati in ambiente urbano, costiero e industriale; in particolare, sono stati riprodotti processi di tipo fisico (cicli di gelo-disgelo) e di tipo chimico (carbonatazione accelerata, cristallizzazione di cloruro di sodio e attacco di acido solforico). L’effetto dei processi di invecchiamento sulla miscela di cls costituente i provini, è stato analizzato mediante una caratterizzazione multitecnica che ne ha rilevato i cambiamenti dei parametri considerati al crescere dei cicli di invecchiamento (Par. 4.3). La sperimentazione ha quindi consentito di analizzare le

---

<sup>17</sup> Data l’estensione temporale del cantiere dell’edificio (1973-1981), per definire il tempo di vita dell’edificio,  $T_a$ , è stato assunto come anno di costruzione,  $T_0$ , il momento del collaudo delle strutture in c.a. (1977). Inoltre, il tempo di vita,  $T_a$ , è stato calcolato rispetto al momento di acquisizione dei dati durante la campagna diagnostica dell’edificio, svoltasi nel 2021.

---

modalità con cui ciascun meccanismo di degrado impatta sulle proprietà descrittive della durabilità del materiale e sulla sua resistenza meccanica tra il tempo  $T_0$  e il tempo  $T_n$  cicli; inoltre, la variazione di ciascun parametro in regime accelerato, è stata confrontata con un *threshold* corrispondente al valore medio per  $T_a = 44$  anni, acquisito sull'edificio reale (Cap. 5).

I risultati della sperimentazione sono confluiti in un ampio database di informazioni, utili per analizzare il comportamento di una miscela in ambiente accelerato rispetto all'invecchiamento naturale; tuttavia, alcune semplificazioni sono state necessariamente adottate. Tra queste, lo studio dei meccanismi di deterioramento ciascuno considerato singolarmente, e non in modo combinato come più verosimilmente accade nella realtà (He et al., 2016; Wang et al., 2022). Per questi aspetti e per le ulteriori prospettive di sviluppo della ricerca si rimanda al Paragrafo 5.5 e alle considerazioni conclusive di questo lavoro (Cap. 8).

### 3. Caso studio: l'edificio “A” di Savioli a Sorgane (FI)

L'indagine conoscitiva dell'edificio ha previsto diverse fasi di lavoro che, a partire dalla consultazione della documentazione presso l'archivio dell'Istituto Autonomo per le Case Popolari (IACP) di Firenze, hanno supportato le attività diagnostiche. Tutte le attività in situ sono state condotte in accordo con l'Ing. Lorenzo Panerai (Casa S.p.a., Ufficio Progetti e Cantieri).



**Figura 3.1.** Firenze, veduta del quartiere di Sorgane. In primo piano l'edificio “A” progettato da Leonardo Savioli e collaboratori (© 2018 MIBAC).

#### 3.1. L'edificio e la sua costruzione

Il fabbricato cosiddetto “A. Savioli” è uno degli edifici più significativi realizzati nel quartiere di Sorgane, a Firenze, costruito su finanziamento di INA-Casa in qualità di quartiere autosufficiente di edilizia popolare sovvenzionata (Fig. 3.1). La progettazione

di Sorgane fu demandata a un Centro studi, coordinato da Giovanni Michelucci, formato da 37 architetti a loro volta divisi in sette gruppi. Dopo numerose vicissitudini incentrate sull'aspetto urbanistico del progetto, e dopo l'apposizione del vincolo paesaggistico sulla collina di Sorgane (1957), nel 1962 venne approvato il progetto per "Sorgane ridotto", che vide le dimissioni di Michelucci dal ruolo di coordinatore e la riassegnazione degli incarichi ai soli tre gruppi di progettisti guidati da Ferdinando Poggi, Leonardo Ricci e Leonardo Savioli (Ricco, 2016).

Proprio quest'ultimo gruppo (costituito da Savioli con gli ingegneri Melucci e Dezzi Bardeschi e gli architetti Santi, Giorgini e Gori) realizzò nel 1963 il progetto per il "Fabbricato A", un edificio costituito da 57 alloggi di cinque diverse tipologie per conformazione e metratura. Il progetto venne assunto dal Servizio tecnico sezione architettura dell'Incis (Istituto nazionale per le case degli impiegati statali), a cui subentrò nel 1972 l'Istituto autonomo per le case popolari (Iacp), mentre l'appalto principale venne aggiudicato all'impresa Augusto Lupano di Roma (1973). La vicenda costruttiva subì alcune battute d'arresto e in particolare fu necessaria la predisposizione di un progetto di variante, concessa nel 1981, in quanto a costruzione già avanzata, emersero delle difformità rispetto ai disegni allegati alla licenza, soprattutto in merito alla disposizione interna degli alloggi<sup>18</sup>.

L'edificio si configura come una struttura a sviluppo longitudinale, con una lunghezza di circa 180 m e una larghezza di 11 m. La distribuzione agli alloggi avviene, sul fronte e sul lato sud, tramite dei ballatoi esterni sospesi, accessibili dalla strada; dal lato nord si accede tramite il corpo scala e il blocco ascensore situati allo snodo angolare tra il primo e il secondo corpo strutturale. Il carattere brutalista dell'edificio è enfatizzato dall'esposizione degli elementi strutturali, proiettati a sbalzo esternamente alle superfici, e dall'utilizzo del cemento a vista (Fig. 3.2).

---

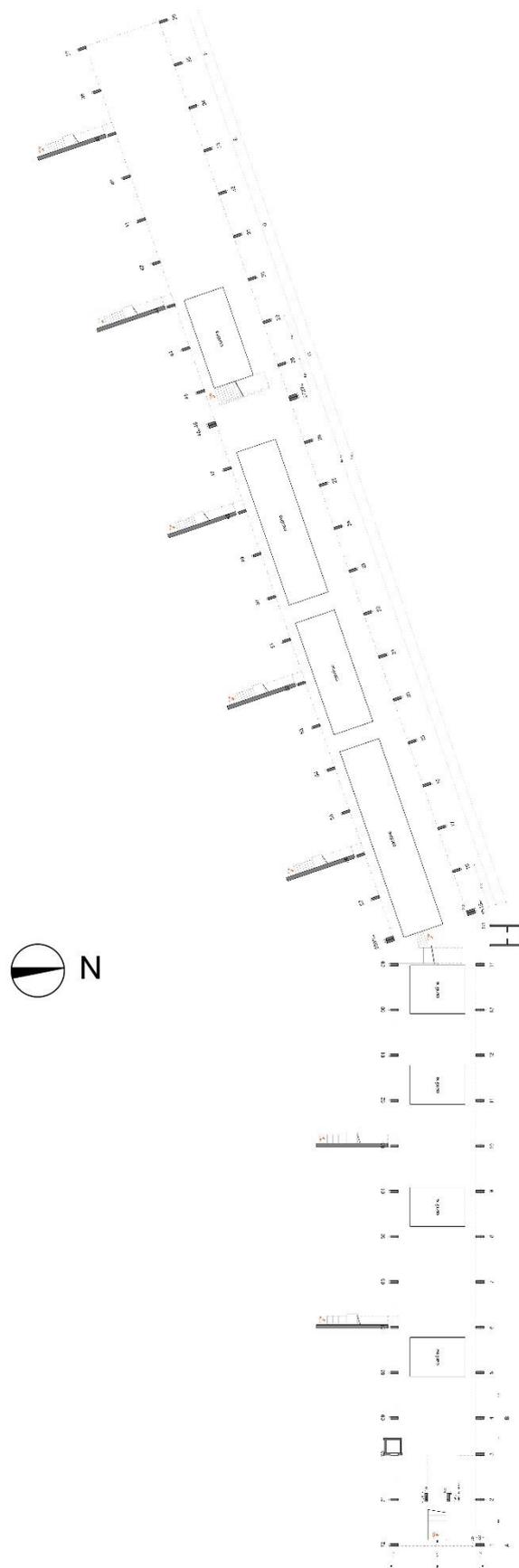
<sup>18</sup> La vicenda costruttiva dell'edificio è ben documentata presso l'Archivio dell'Istituto Autonomo Case Popolari (IACP), serie Cantiere "Sorgane" (1955-1974), sottoserie Incis e legge 408 (1963-1981), 13 buste. Nella documentazione l'edificio è denominato "Fabbricato A Savioli" oppure "via Isonzo 1-19".



**Figura 3.2.** Sorgane, edificio A (1981). Vedute dei prospetti (foto M. Castellini, 2021).

Strutturalmente, il fabbricato si compone di tre corpi collegati da giunti con raddoppio del telaio; in alzato sono distinguibili cinque diversi telai strutturali che presentano dai 5 ai 2 piani, conferendo all'edificio un andamento digradante verso la parte terminale, dove sono collocate le terrazze comuni scoperte (Figg. 3.3-3.4). Il piano terra venne concepito come uno spazio liberamente percorribile (i corpi delle cantine sono una variazione rispetto al progetto originale), con dei percorsi delimitati dai *pilotis* perimetrali che sollevano il corpo dell'edificio. I pilastri, 76 in totale, mostrano uno dei tratti distintivi della firma di Savioli, ovvero una sezione rettangolare che va rastremandosi verso l'alto mantenendo fisso il filo interno: la sezione misura infatti  $100 \times 25 \text{ cm}^2$  alla base e  $50 \times 25 \text{ cm}^2$  alla quota del secondo livello, da cui prosegue poi con sezione costante. La comprensione della disposizione delle armature interne è stata uno dei primi passi, preliminari alla progettazione della campagna diagnostica: le armature sono state studiate attraverso i disegni di progetto delle strutture in c.a. (Fig. 3.5) e successivamente verificate in situ tramite misure pacometriche<sup>19</sup>.

<sup>19</sup> Archivio IACP, serie Cantiere "Sorgane" (1955-1974), sottoserie Incis e legge 408 (1963-1981), busta 29: via Isonzo 1-19 – Progetto e collaudo cemento armato (1971-1977), Disegni del cemento armato: tavv. 1-26.



**Figura 3.3.** Restituzione della pianta dell'edificio, a quota + 1.50 m, scala 1:650.

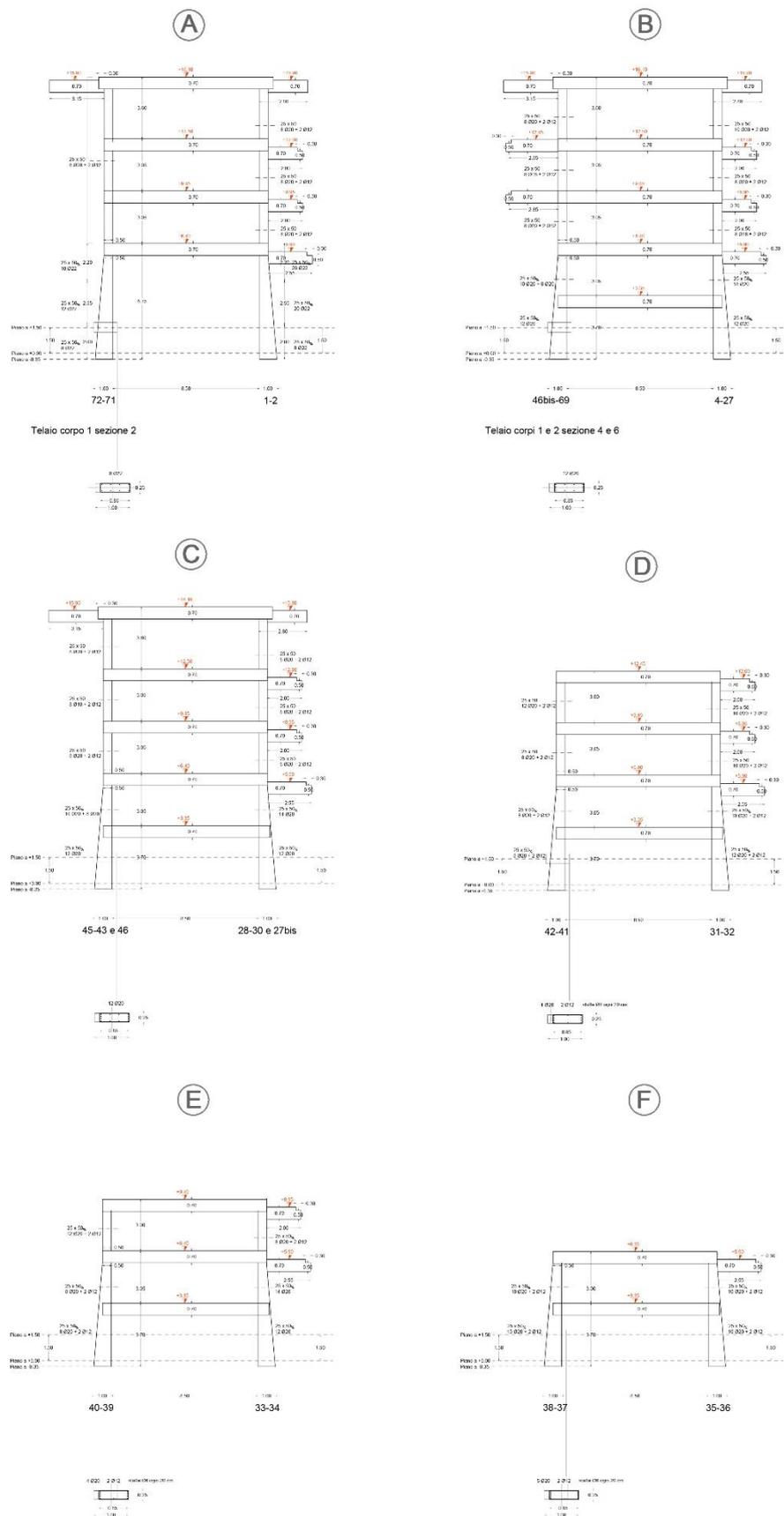
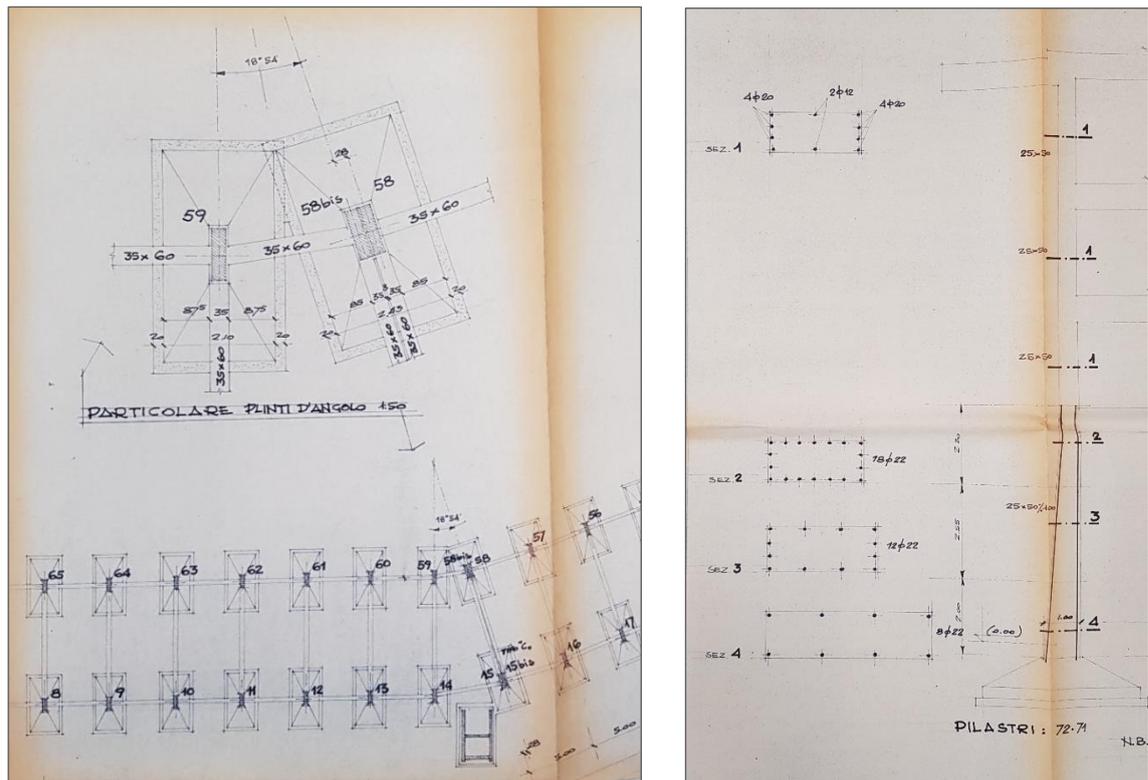


Figura 3.4. Restituzione delle sei sezioni tipo dei telai strutturali presenti nell'edificio.



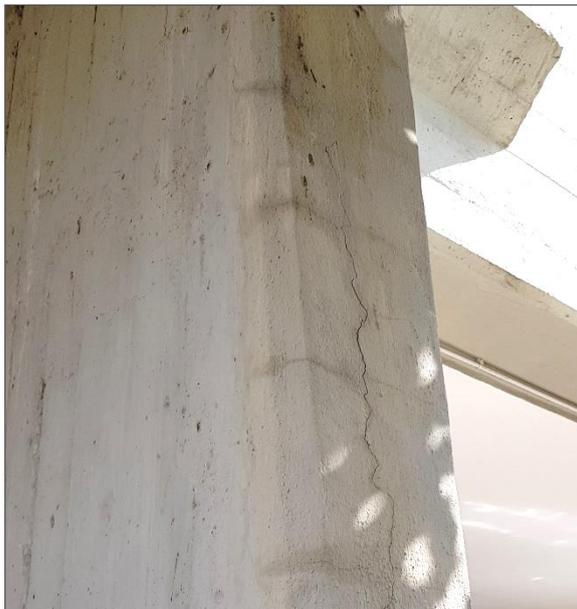
**Figura 3.5.** (a sx): particolare della carpenteria delle fondazioni, con l'impronta dei pilastri; (a dx): dettaglio delle armature dei pilastri del telaio A, I corpo strutturale.

*Archivio IACP, serie Cantiere "Sorgane", sottoserie Incis e legge 408, busta 29: via Isonzo 1-19 – Progetto e collaudo cemento armato (1971-1977), Disegni del cemento armato: tav. 1 "Carpenteria fondazioni", scala 1:200 (1973) e tav. 3 "Armatura telaio corpo 1", scala 1:50 (1974).*

Dal punto di vista conservativo, sono visibili segni di deterioramento principalmente riconducibili a zone di cls dove permane un alto tasso di umidità, a causa di infiltrazioni oppure in corrispondenza dei dispositivi di scarico delle acque piovane. Inoltre, gli elementi più esposti, come le travi aggettanti, mostrano alcune armature scoperte localizzate nelle parti terminali, nonostante l'inserimento successivo di scossaline di protezione. Interventi di riparazione e sostituzione di cls sono visibili soprattutto nel terzo blocco, in particolare sul lato sud, dove i pilastri sono privi di elementi di copertura aggettanti che smorzino le piogge battenti. Anche a seguito degli interventi conservativi, le parti più esposte mostrano nuovamente segni di deterioramento dello strato corticale, quali formazione di fessure e localizzate espulsioni del copriferro (Figg. 3.6-3.7).



**Figura 3.6.** Dettaglio dei segni di deterioramento sui pilastri del terzo blocco, lato sud, maggiormente esposti alle piogge battenti.



**Figura 3.7.** Dettaglio delle fessurazioni formatesi nuovamente su una porzione di cls di ripristino.

### 3.2. Valutazione dell'esposizione ambientale dell'edificio

L'indagine delle tipologie di degrado visibili sull'edificio è legata in modo imprescindibile all'analisi dell'ambiente in cui questo è situato, ovvero all'identificazione delle sostanze aggressive presenti (sia nei confronti del cls che dell'acciaio) e al riconoscimento di eventuali misure adottate in fase di progetto per attenuare questi effetti. Per questo scopo, anche in caso di edifici esistenti, risulta utile riferirsi alle Classi di esposizione ambientale codificate dalla norma UNI EN 206: 2021 con il relativo documento di applicazione nazionale UNI 11104: 2016 (Par. 2.2), che associano le diverse tipologie di degrado (degrado del calcestruzzo per cicli gelo-disgelo, corrosione delle barre di armatura innescato dai fenomeni di carbonatazione, ecc.) ai contesti ambientali (urbano, prossimità della costa, ecc.).

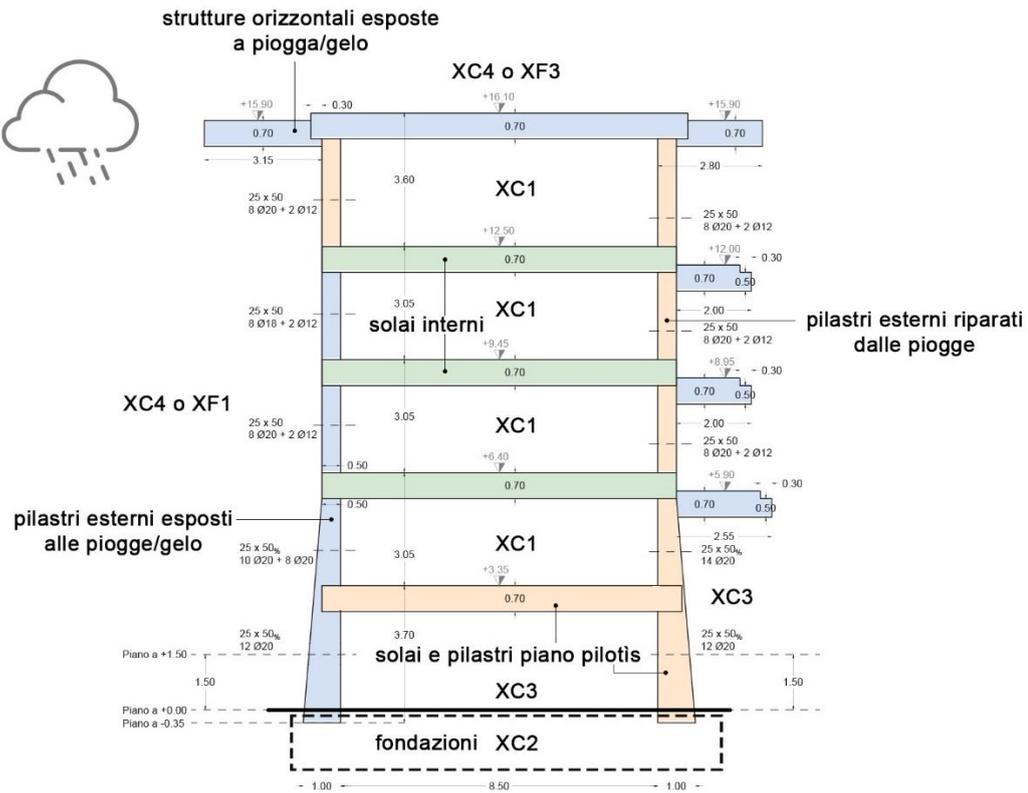
Per quanto riguarda l'edificio in oggetto, si può assumere come classe di esposizione prevalente la XC, che interessa tutte le strutture armate esposte all'aria o in condizioni di potenziale degrado dovuto a fenomeni di corrosione delle armature indotta da carbonatazione. Come è noto, una volta raggiunta la depassivazione delle barre di armatura, l'innescò della corrosione richiede la presenza di acqua; per questo motivo nella classe XC, l'aggressività del fattore ambientale aumenta in funzione del contatto con acqua e umidità elevate, e soprattutto in presenza di fenomeni ciclici di bagnato/asciutto. Inoltre, per la definizione della tipologia di degrado cui la struttura è soggetta, si assume la non aggressività dei terreni, seppure in mancanza di un'analisi chimica. In particolare, nell'edificio sono riscontrabili le seguenti classi in corrispondenza delle seguenti parti della struttura (Fig. 3.8):

- **Classe XC1** (Cls armati all'interno di ambienti con umidità relativa molto bassa): strutture in elevazione interne all'edificio (solai, travi, pilastri, setti);
- **Classe XC2** (Cls armati immersi in acqua o in terreni non aggressivi, costantemente a contatto con umidità molto elevate): fondazione dirette e muri controterra, in terreno non aggressivo;
- **Classe XC3** (Cls armati in presenza di livelli di umidità medio-alti, prevalentemente esposti all'esterno ma riparati dalle piogge battenti): travi, solai e pilastri del piano pilotis, vano ascensore (Fig. 3.9b);
- **Classe XC4** (Cls esterni esposti alla pioggia, ovvero soggetti ciclicamente a condizioni di asciutto e bagnato): tutti gli elementi strutturali a vista esposti alla pioggia battente (terrazze di copertura, pensiline, travi a vista, pilastri esterni, setti esterni, scale

esterne di accesso ai ballatoi) (Fig. 3.9a).

Poiché l'edificio è situato in pieno ambiente urbano, a una quota inferiore a 800 metri, convenzionalmente la classe di esposizione XF (Attacco da gelo/disgelo) non viene presa in considerazione. A fronte del valore di altitudine minima, che convenzionalmente si utilizza per escludere il rischio di esposizione al gelo, è comunque necessario ricordare che all'interno dell'area climatica 5 "Versante ligure e Alto Tirreno", sono collocate delle aree che, seppure contigue, mostrano valori di Ng/anno (numero di giorni/anno per i quali  $T_{\min} \leq 0$  °C) sensibilmente diversi (Par. 2.2). In particolare, all'interno della sub-area 5a) "Alto Tirreno" (Ng 20-40), il livello di rischio varia da R0 a R1 in relazione alla distanza dalla costa. Considerando la specifica collocazione del caso studio di questa ricerca, situato all'interno del Comune di Firenze, si può quindi ricondurre il rischio di attacco da gelo a un livello R1 (rischio medio), che non esclude quindi episodi puntuali, più frequenti nei decenni passati. Nella condizione peggiorativa del verificarsi di una stagione climatica caratterizzata da irrigidimento termico, la classe XF può interessare le seguenti parti della struttura (Fig. 3.8):

- **Classe XF1** (Cls armati in condizioni che determinano una moderata saturazione del calcestruzzo, in assenza di agente disgelante): strutture o parti di strutture verticali o inclinate, non soggette a sali disgelanti, esposte a pioggia e gelo (facciate, travi a vista e pilastri esterni)
- **Classe XF3** (Cls armati in condizioni che determinano una elevata saturazione del calcestruzzo in assenza di agente disgelante): strutture orizzontali, non soggette a sali disgelanti, esposte a pioggia e gelo e con un elevato grado di saturazione dovuto all'accumulo e ristagno di acqua piovana (terrazze, coperture piane, pensiline, aggetti delle travi)



**Figura 3.8.** Classi di esposizione ambientale delle strutture in elevazione, individuate sulla sezione di uno dei telai tipo dell'edificio (III corpo strutturale, telaio B).



**Figura 3.9.** a) elementi strutturali a vista esposti alla pioggia battente; b) strutture in elevazione esposte all'esterno, ma prevalentemente riparate dalle piogge.

Le considerazioni precedenti sono riassunte in Tabella 3.1, dove sono evidenziate le Classi di esposizione in cui ricadono le parti della struttura dell'edificio. Nella tabella vengono riportate, a titolo di riferimento, le prescrizioni di durabilità introdotte dall'EC2 e dalla UNI EN 206 in merito a rapporto massimo acqua/cemento, classe di resistenza, contenuto minimo di cemento e spessore minimo di copriferro, per le corrispettive classi di esposizione (Par. 2.2). Confrontando tali prescrizioni con le specifiche della miscela e il valore medio del copriferro misurato nelle componenti strutturali verticali dell'edificio (vedi Paragrafi 3.3 e 3.4.2), si evidenziano i parametri che non risultano soddisfatti.

**Tabella 3.1.** Individuazione delle Classi di esposizione ambientale considerate per l'edificio oggetto di studio, e relative prescrizioni, per le corrispettive parti di struttura interessate.

Classi di esposizione	Parti della struttura interessate	Massimo <i>a/c</i>	Classe di resistenza minima	Contenuto minimo di cemento (kg/m <sup>3</sup> )	<i>c</i> <sub>min, dur</sub> V <sub>N</sub> (50) (mm)
<b>Corrosione indotta da carbonatazione</b>					
XC 1	Strutture in elevazione interne all'edificio (solai, travi, pilastri, setti)	0.60	C25/30	300	15
XC 2	Fondazione dirette e muri controterra, in terreno non aggressivo	0.60	C25/30	300	25
XC 3	Strutture in elevazione esterne all'edificio, ma protette dalla pioggia (travi, solai e pilastri del piano pilotis, vano ascensore)	0.55	<b>C30/37</b> *(C25/30)	<b>320</b> *(300)	<b>25</b> *(20)
XC 4	Strutture in elevazione esterne all'edificio, esposte alla pioggia battente (terrazze di copertura, pensiline, travi a vista, pilastri esterni, setti di chiusura esterni, scale esterne di accesso ai ballatoi)	0.50	<b>C32/40</b> *(C25/30)	<b>340</b> *(300)	<b>30</b> *(20)
<b>Attacco da gelo/disgelo (rischio moderato)</b>					
XF 1	Strutture o parti di strutture verticali o inclinate, non soggette a sali disgelanti, esposte a pioggia e gelo (facciate, travi a vista e pilastri esterni)	0.50	<b>C32/40</b> *(C25/30)	<b>320</b> *(C300)	<i>c</i> <sub>min, b</sub> *(20)

XF 3	Strutture orizzontali, non soggette a sali disgelanti, esposte a pioggia e gelo e con un elevato grado di saturazione dovuto all'accumulo e ristagno di acqua piovana (terrazze, coperture piane, pensiline, aggetti delle travi)	0.50	C25/30	<b>340</b> <b>*(C300)</b>	C <sub>min, b</sub> <b>*(20)</b>
<b>*(valore):</b> riporta il valore del parametro rilevato sulla struttura reale					

### 3.3. Caratterizzazione della miscela

Preliminarmente alla caratterizzazione della miscela, sono state vagliate le informazioni contenute nella documentazione tecnica del progetto dell'Edificio A. In particolare, nell'Elenco prezzi (1971)<sup>20</sup> sono specificati:

- materiali di cava e loro granulometrie (voci 0.6-0.8):
  - “Sabbia fine di cava o di fiume vagliata e lavata”;
  - “Ghiaia vagliata e lavata [...] del diametro medio fino a cm 2 (ghiaietto)”;
  - “Pietrisco (calcareo o siliceo): a) di dimensioni medie dei lati da mm 2 a 12; b) di dimensioni medie dei lati da mm 12 a 20”;
- rapporto acqua/cemento non superiore a 0.45 (§ IV.2 c);
- rapporto legante/ aggregati del “conglomerato cementizio per qualsiasi opera in c.c.a. [...] composto con m<sup>3</sup> 0.400 di sabbia, m<sup>3</sup> 0.800 di ghiaietto o pietrisco e kg 300 di cemento” (voce A.44).

Il certificato di collaudo delle strutture in c.a. (1977)<sup>21</sup> fornisce i valori di resistenza a compressione di cubetti standard, ottenuti mediante prelievo da conglomerati destinati all'esecuzione di fondazioni e strutture in elevazione. In particolare, per quanto riguarda le strutture vengono calcolate 5 resistenze di prelievo da altrettanti conglomerati con cemento di classe 425, dalle quali risulta una resistenza caratteristica a 28 giorni,  $R_{ck}$ , pari a 299 kg/cm<sup>2</sup><sup>22</sup>.

Per validare le informazioni documentarie e indagare la composizione petrografica degli aggregati, è stata effettuata un'analisi mineralogico-petrografica di un campione di cls in opera proveniente dai carotaggi effettuati durante la campagna diagnostica. Il campione è stato ridotto ad uno spessore di circa 30  $\mu\text{m}$  (sezione sottile) in modo da diventare

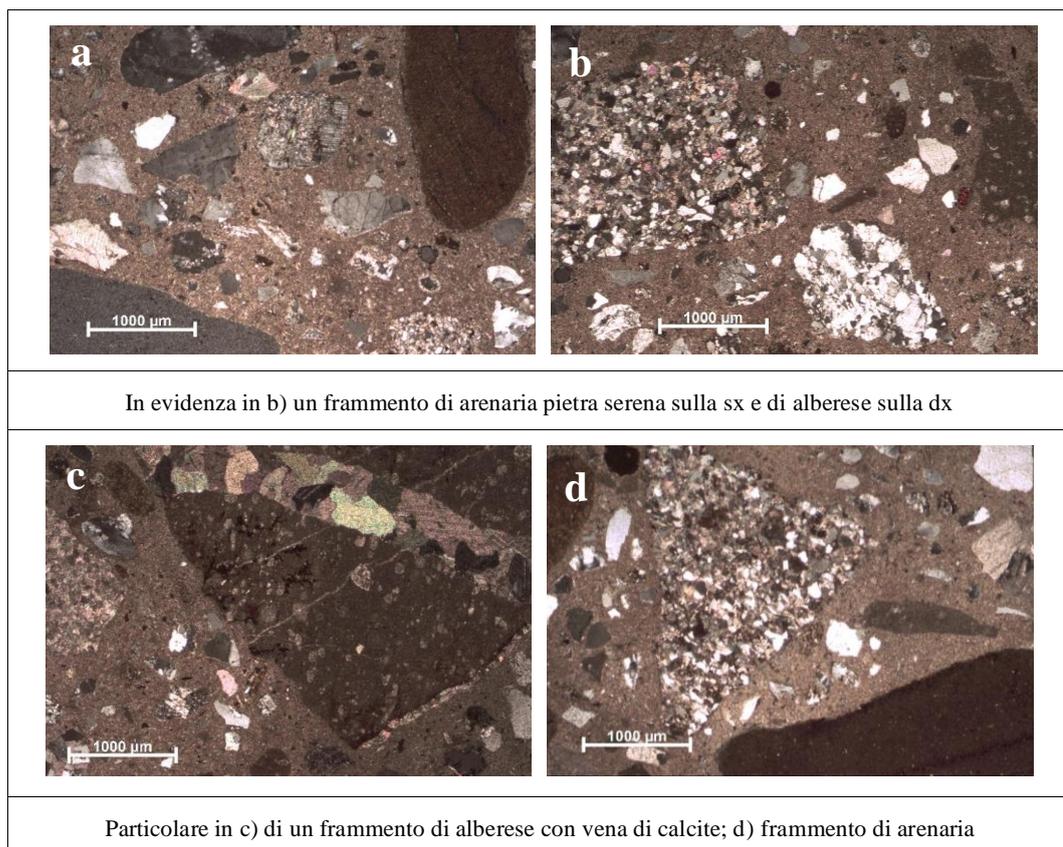
---

<sup>20</sup> Archivio IACP, serie Cantiere “Sorgane” (1955-1974), sottoserie Incis e legge 408 (1963-1981), busta 27: via Isonzo 1-19 – Progetto (1963-1971 mag. 26), fascicolo 5: Elenco prezzi (1971). Le voci in oggetto sono le numero 0.6, 0.7 e 0.8 del foglio 2, nel § II.1 – Materiali di cava ed agglomeranti; A.44 e A.46 del foglio 54, nel § IV – Conglomerato cementizio armato e solai.

<sup>21</sup> Archivio IACP, serie Cantiere “Sorgane” (1955-1974), sottoserie Incis e legge 408 (1963-1981), busta 29: Progetto e collaudo cemento armato (1971-1977), Pratica del Genio Civile, Certificato di collaudo delle strutture in c.a. (1977).

<sup>22</sup> Le resistenze di prelievo furono calcolate ai sensi dell'allegato I delle Norme Tecniche di cui al D.M. 30/5/72. Secondo la norma da ogni prelievo di conglomerato, effettuato sull'impasto destinato all'esecuzione di fondazioni e strutture, venivano ricavati almeno 4 provini cubici di dimensioni standard. Dopodiché, per ogni prelievo, veniva trovato il valore medio delle resistenze a compressione dei cubetti. Infine, la resistenza caratteristica veniva calcolata come il minore fra i seguenti valori: la resistenza più bassa trovata e la media delle tre resistenze di valore inferiore meno 50 kg/cm<sup>2</sup>. Si evidenzia che per strutture armate la norma non ammetteva l'impiego di conglomerati con  $R_{ck}$  inferiore a 150 kg/cm<sup>2</sup>.

trasparente alla luce. Lo studio per microscopia in luce trasmessa è stato effettuato utilizzando un microscopio ottico Zeiss modello AXIO Scope.A1, in luce trasmessa polarizzata a nicol paralleli (//), con ingrandimento dell'obiettivo a 2.5X. La tecnica consente l'analisi dei principali parametri tessiturali-composizionali del materiale; in particolare riguardo all'aggregato, è possibile studiare gli aspetti di composizione mineralogico-petrografica, granulometria e forma, distribuzione all'interno del legante. In questo caso l'analisi ha evidenziato un impasto ben amalgamato, con un aggregato ben selezionato dal punto di vista granulometrico, di provenienza perlopiù locale e con frammenti arrotondati. Si riscontrano principalmente frammenti di arenarie (pietraforte, pietraserena) e di calcari (alberese) con diametro fino a 1 cm<sup>23</sup>; secondariamente quarzo e feldspati, con diametro compreso tra 400 e 600 µm, e marmo (Fig. 3.10). Tutte le informazioni fin qui acquisite hanno in seguito consentito la messa a punto di una miscela con una formulazione *ad hoc*, per il confezionamento dei provini da sottoporre alla sperimentazione (Par. 4.1).



**Figura 3.10.** Scheda di analisi della sezione sottile del campione S1 (ingrandimento 2.5X; n//).

<sup>23</sup> Gli aggregati della miscela hanno in realtà diametro fino a 2 cm circa, ma per non occupare interamente la superficie della sezione sottile, è stata appositamente scelta una porzione di materiale con aggregati di dimensione inferiore.

### 3.4. Indagine diagnostica degli elementi resistenti

Nell'ambito della campagna di indagine dell'edificio, l'attività diagnostica si è concentrata sulle componenti strutturali verticali<sup>24</sup>, ovvero i 76 pilastri perimetrali, al fine di valutarne sia i parametri indicatori della resistenza meccanica, sia le proprietà fisico-chimiche coinvolte nei meccanismi di deterioramento, anche in relazione ai fenomeni di degrado e alle riparazioni di materiale visibili sulla struttura. Infine, è stata condotta una specifica valutazione degli elementi resistenti maggiormente soggetti a rischio di corrosione delle armature, tramite una lettura incrociata di parametri 'sensibili', quali: spessore del copriferro, profondità di carbonatazione, capacità di assorbimento di acqua, misure del potenziale di corrosione e misure dielettriche in campo evanescente (Castellini et al., 2021)<sup>25</sup>. Al termine della campagna diagnostica è stato quindi possibile assegnare all'edificio dei valori medi per le diverse proprietà del cls analizzate; tali valori di riferimento sono stati assunti, in questa ricerca, come rappresentativi di un edificio civile in c.a. ordinario, con tempo di vita,  $T_a$ , di circa 50 anni. Per le modalità di esecuzione delle prove diagnostiche e l'interpretazione dei risultati, si è tenuto conto delle norme UNI EN e UNI di riferimento, le NTC 2018 e i documenti di indirizzo: *Linee Guida per la valutazione delle caratteristiche del calcestruzzo in opera* (Decreto 361/2017) e *Istruzioni Tecniche* di Regione Toscana per "lo svolgimento di indagini diagnostiche finalizzate alla valutazione della qualità dei materiali in edifici esistenti in cemento armato" (2004).

#### 3.4.1. Caratterizzazione meccanica

L'analisi delle prestazioni meccaniche dei pilastri ha previsto, in prima battuta, un'estesa campagna di misure non distruttive tramite metodo combinato SonReb (su 33 elementi), di seguito descritto, in modo da valutare l'omogeneità dei valori di resistenza previsti e

---

<sup>24</sup> Nella scelta degli elementi strutturali da indagare, l'elemento pilastro è stato privilegiato rispetto all'elemento trave, in accordo con i criteri esposti nelle *Istruzioni Tecniche. Criteri per lo svolgimento di indagini diagnostiche finalizzate alla valutazione della qualità dei materiali in edifici esistenti in cemento armato* (2004) di Regione Toscana. Nel documento viene considerato, in primo luogo, che "in un edificio esistente, realizzato senza progettazione antisismica o con criteri antisismici non appropriati, è tuttavia più probabile che si inneschi un meccanismo di collasso di piano, ossia un meccanismo che coinvolge prevalentemente i pilastri di un piano, salvo sporadiche plasticizzazioni in alcune travi ed in alcuni pilastri di altri piani, provocando la formazione di cerniere plastiche alle loro estremità (travi forti e colonne deboli)" (punto 2.3).

<sup>25</sup> Questa parte della ricerca è confluita in una pubblicazione specificatamente dedicata alla valutazione del rischio di corrosione di elementi in c.a. tramite l'indagine combinata delle proprietà fisico-chimiche del cls (Castellini et al., 2021).

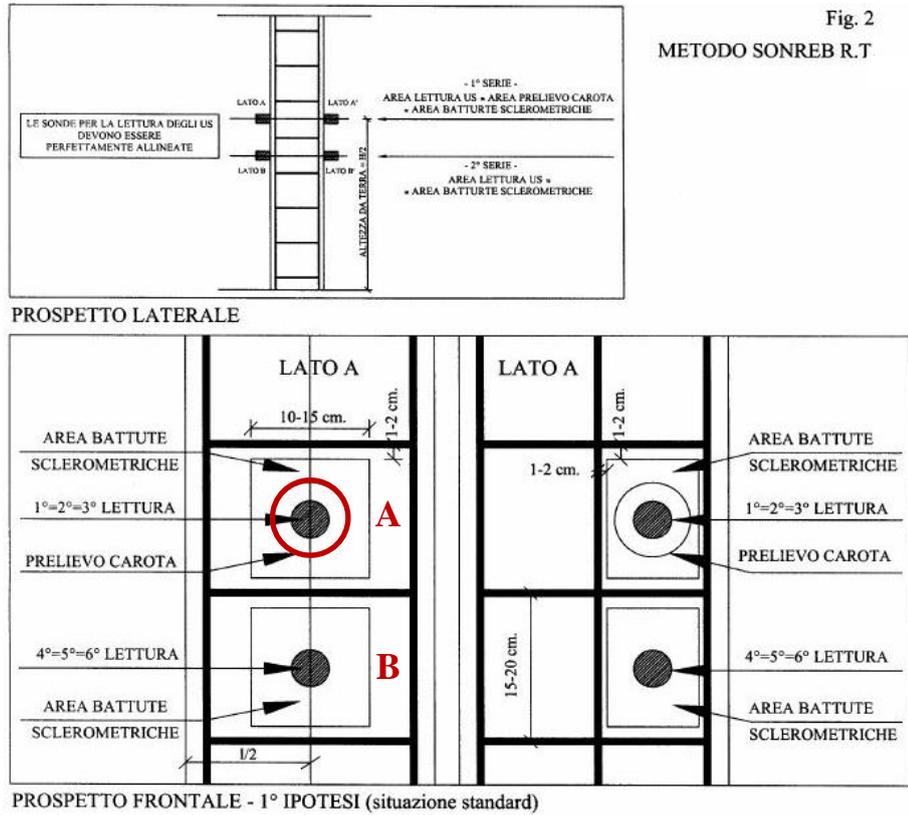
da evidenziare eventuali situazioni di sospetta criticità, ovvero valori di  $R_{ck}$  inferiori a 15 MPa (RT, *Istruzioni Tecniche*, 2004)<sup>26</sup>. In seguito, sono stati selezionati i pilastri dai quali prelevare delle carote per la prova di resistenza a compressione (10 elementi); i carotaggi sono stati eseguiti sia in corrispondenza di due elementi con valori di  $R_{c, SonReb}$  al limite della soglia di accettabilità, sia su un gruppo di pilastri con valori di  $R_{c, SonReb}$  eterogenei, al fine di elaborare una formula di taratura dei valori SonReb *ad hoc* per l'edificio e calibrare così i dati della campagna non distruttiva.

**Metodo SonReb.** Questo metodo di indagine combinato (Sonic + Rebound), prevede la correlazione di prove ultrasoniche e sclerometriche al fine di determinare un valore di resistenza stimata media dell'elemento strutturale,  $R_{c, SonReb}$ . La metodologia risulta particolarmente efficace per effettuare valutazioni estensive senza arrecare danno alle strutture e inoltre si è dimostrata affidabile per la possibilità di correlare dati di prova inerenti, rispettivamente, allo strato corticale del cls (prova sclerometrica) e all'intero spessore dell'elemento strutturale (prova ultrasonica) (Decreto 361/2017. *Linee Guida per la valutazione delle caratteristiche del calcestruzzo in opera*, punto 4.6). Complessivamente sono stati indagati 33 elementi, di cui 32 pilastri (PX, con  $X = 0, 1, \dots, 32$ ) e un setto del blocco ascensore del Corpo I (S1). Per ciascun elemento vengono individuate due aree di prova (A e B): la prima all'interno del passo compreso tra due staffe consecutive e posta a un'altezza da terra pari a metà dell'altezza del pilastro; la seconda in asse con la precedente e posta nel quadrante superiore o inferiore (Figg. 3.11-3.12). Ciascuna area viene caratterizzata da un valore di velocità di propagazione dell'onda ultrasonica,  $V_{us}$ , misurata per trasmissione diretta, e da un indice sclerometrico,  $I_r$  (per le singole metodologie di prova si rimanda al Paragrafo 4.3.1). Successivamente, in una delle due aree indagate A e B, viene effettuato il prelievo di una carota, al fine di poter correlare i dati derivanti da prove dirette e indirette. Per la stima della resistenza a compressione tramite metodo SonReb, esistono molteplici procedure adottate in letteratura (Cristofaro et al., 2020); in questa ricerca è stata utilizzata la metodologia

---

<sup>26</sup> Si assume la soglia di 150 kg/cm<sup>2</sup> come soglia di ammissibilità, in quanto prescritto nel D.M. 27 luglio 1985 n. 37, relativo alla legge n. 1086 del 05/11/1971, e in vigore fino all'Ordinanza P.C.M. 3274 del 20/03/03, che ha alzato tale limite a 250 kg/cm<sup>2</sup>. Nelle attività di indagine condotte da Regione Toscana dal 1996 al 2004, per gli edifici con valore di resistenza caratteristica  $R_{ck} < 150$  kg/cm<sup>2</sup>, "Regione Toscana ha proposto all'ente locale proprietario dell'immobile la temporanea chiusura dell'edificio, ravvisando la necessità di procedere tempestivamente ad una verifica sismica dello stesso, in modo da valutarne il comportamento sotto sisma e così intervenire adeguatamente" (RT, *Istruzioni Tecniche*, 2004, punto 1.3).

adottata nelle *Istruzioni Tecniche* della Regione Toscana (2004), che calcola  $R_c$ ,  $R_{sonReb}$  come media dei valori ottenuti dalle tre formule di calcolo: Giacchetti-Lacquaniti (1980), Gasparik (1992), Di Leo-Pascale (1994) (RT, *Istruzioni Tecniche*, 2004, punto 3.2, all. M.1).



**Figura 3.11.** Schema di acquisizione misure per trasmissione diretta, secondo il metodo SonReb elaborato da Regione Toscana (RT, *Istruzioni Tecniche*, 2004, punto 3.2, all. E.1, fig. 2). A dx lo schema è modificato, in presenza di barra longitudinale centrale.



**Figura 3.12.** Sorgane, edificio A, Pilastro P69. Sopra: Prospetti AB e A'B' con il rilievo delle armature eseguito mediante pacometro; sotto: dettaglio delle aree di indagine A e B e delle corrispondenti A' e B', per l'esecuzione delle misure in trasmissione diretta.

- **Prove distruttive.** I dati acquisiti tramite la campagna d'indagine non distruttiva sono stati integrati con i risultati delle prove a rottura per compressione eseguite su 10 carote estratte dai pilastri dell'edificio, in corrispondenza delle zone già indagate con le misure non distruttive (Fig. 3.13).



**Figura 3.13.** Sorgane, edificio A, Pilastro P16. Il provino è stato carotato in corrispondenza dell'area di prova A-A'.

In accordo con la norma UNI EN 13791: 2019. *Valutazione della resistenza a compressione in sito nelle strutture e nei componenti prefabbricati di calcestruzzo*, al punto 6, sono state prelevate otto carote di diametro pari a 84 mm, più due provini con diametro di 45 mm<sup>27</sup>, poi rifilati secondo il rapporto d/h pari a 1:2. Le modalità di esecuzione della prova di resistenza a compressione sono conformi alla norma UNI EN 12390-3: 2019. *Prove sul calcestruzzo indurito - Parte 3: Resistenza alla compressione dei provini* e descritte più ampiamente nel Paragrafo 4.3.1.

Per quanto riguarda l'elaborazione dei dati, in presenza di provini estratti con diametro  $\geq 75$  mm e rapporto 2:1, la UNI EN 13791: 2019 (punto 6), assume la media dei valori di rottura come valore di resistenza a compressione in situ di una determinata area di prova, definita includendo una popolazione di elementi "posizionati in modo simile" e presumibilmente dotati della medesima classe di resistenza, quali per esempio i pilastri del piano pilotis dell'edificio in oggetto. D'altro canto, è noto come il valore di rottura

---

<sup>27</sup> Il successivo processo di calibrazione delle misure di resistenza stimata  $R_{c, SonReb}$  tramite i dati delle prove dirette, ha evidenziato una coerenza di risultati tra i valori forniti dalla misura non distruttiva e i valori forniti dalla rottura delle due carote con diametro di 45 mm, nonostante il rapporto di 1:3 rispetto al massimo diametro dell'aggregato non fosse pienamente rispettato.

per compressione della carota,  $f_{car}$ , non possa considerarsi pienamente rappresentativo della resistenza stimata all'interno della struttura, bensì necessari di essere corretto considerando l'azione di disturbo legata all'operazione di carotaggio e vari fattori di difficile quantificazione, specialmente in caso di calcestruzzi di scarsa qualità (Pucinotti, 2013; Cristofaro et al., 2018; Pucinotti, 2023). A fronte delle numerose formule di correzione disponibili in letteratura, in questa ricerca la resistenza cubica all'interno della struttura (o resistenza cubica in situ),  $R_{c, is}$ , viene determinata in accordo alle *Istruzioni Tecniche* della Regione Toscana (2004), come media dei valori ottenuti dalle tre formule di calcolo: Concrete Society (1987), Cestelli Guidi-Morelli (1981), British Standard 1881: 1983, e denominata  $R_{c, is\_RT}$  (RT, *Istruzioni Tecniche*, 2004, punto 3.2, all. M.2). In comparazione a questo primo metodo, i valori di rottura,  $f_{car}$ , sono stati corretti anche attraverso la formula di Masi (2005) per definire la resistenza in opera,  $f_{c, is\_Masi}$ . Il confronto tra le due metodologie è stato possibile trasformando  $R_{c, is\_RT}$  nell'equivalente per resistenza cilindrica  $f_{c, is\_RT}$  tramite il fattore moltiplicativo di 0.83.

- **Calibrazione delle misure SonReb attraverso un modello analitico predittivo.**

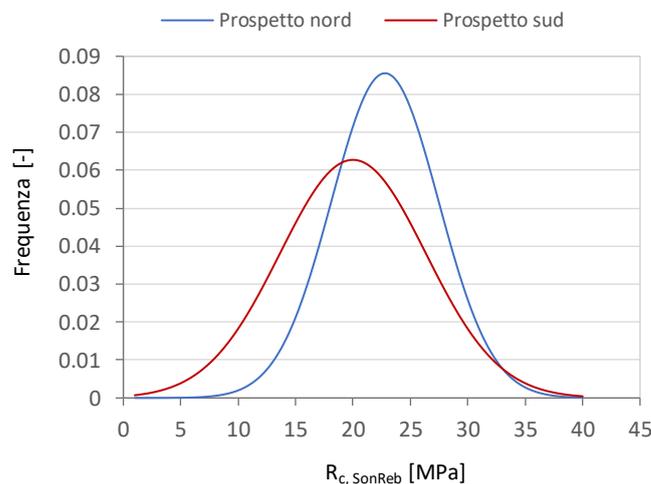
La correlazione tra i risultati delle prove dirette e non distruttive eseguite su 10 pilastri dell'edificio, ha consentito di implementare un modello analitico, calibrato sull'edificio, mediante un'analisi di regressione non lineare. Ciò consiste nel disporre una relazione matematica tra una o più variabili indipendenti – in questo caso la velocità di propagazione delle onde ultrasoniche  $V_{us}$  e l'indice di rimbalzo  $I_r$  – e una variabile dipendente, qui rappresentata dalla la resistenza cilindrica in situ calcolata col metodo Masi,  $f_{c, is\_Masi}$  (Cristofaro et al., 2020). L'analisi permette di ottenere differenti equazioni, a struttura lineare, polinomiale, di potenza, esponenziale e logaritmica; tra queste quella di potenza ( $f_{c, PW}$ ) di seguito riportata, è apparsa la più rispondente:

$$f_{c, PW} = 10^{-7.154} V_{us}^{2.317} I_r^{0.159} \quad (3.1)$$

Infine, per valutare l'accuratezza del modello predittivo, la resistenza cilindrica ottenuta con il modello di potenza,  $f_{c, PW}$ , è stata confrontata con la resistenza cilindrica in situ calcolata col metodo Masi,  $f_{c, is\_Masi}$ , e con il metodo adottato da Regione Toscana ( $f_{c, is\_RT} = R_{c, is\_RT} * 0.83$ ) ed infine con il valore di resistenza stimato tramite metodo SonReb ( $f_{c, SonReb} = R_{c, SonReb} * 0.83$ ).

- **Risultati della caratterizzazione meccanica.** Il primo aspetto da evidenziare,

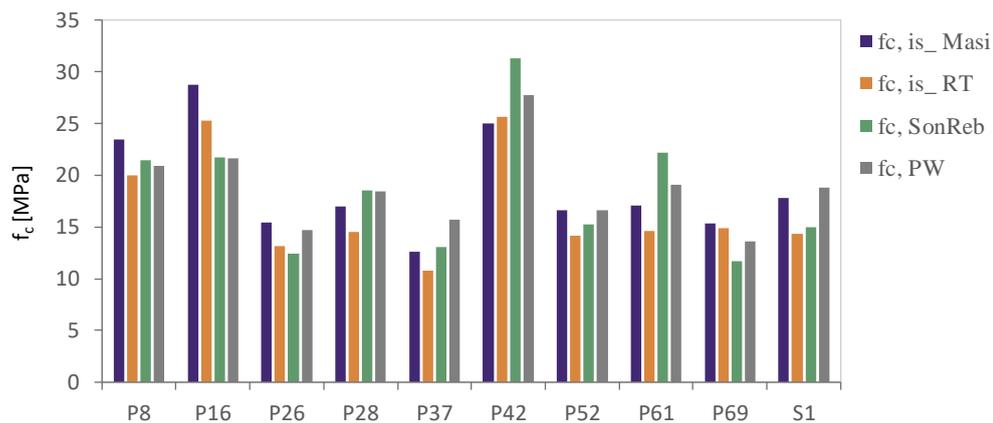
nella valutazione dei risultati, consiste nella variabilità della popolazione di dati ottenuta con le misure SonReb. In particolare, il coefficiente di variazione (CoV) risulta pari a 29.7%, il che dimostra una certa eterogeneità tra i 33 elementi strutturali analizzati. Questa evidenza è stata analizzata anche alla luce delle differenti condizioni di esposizione ambientale dei pilastri. In Figura 3.14 è rappresentata la distribuzione di frequenza normale dei valori di  $R_{c, \text{SonReb}}$  per i due prospetti dell'edificio; si può notare che i pilastri afferenti al prospetto nord mostrano una media dei valori maggiore (media = 22.8 MPa) e una dispersione minore (dev.st. = 4.7 MPa) rispetto ai pilastri del prospetto sud (media = 20 MPa, dev.st. = 6.4 MPa), dove sono inoltre localizzati gli interventi di riparazione più evidenti. Questa circostanza è plausibilmente dovuta a condizioni micro-ambientali differenti, che ne hanno accelerato il processo di deterioramento.



**Figura 3.14.** Distribuzione di frequenza normale dei valori di  $R_{c, \text{SonReb}}$  degli elementi resistenti, per i due prospetti dell'edificio.

Per quanto riguarda l'elaborazione dei valori a rottura delle 10 carote testate, considerando i provini come provenienti entro un'area di prova 'omogenea' identificabile con le strutture in elevazione del piano pilotis, è stato innanzitutto calcolato il valore medio di  $f_{c, \text{car}}$  (pari a 16 MPa, CoV 31.8%). Dopodiché è stata elaborata una comparazione tra i valori di  $f_c$  stimati con le misure non distruttive e i valori di  $f_{c, \text{car}}$  corretti con le diverse formulazioni espresse al punto precedente (Fig. 3.15). In merito alla variabilità dei risultati, una prima osservazione riguarda la sovrastima ottenuta con la formulazione di Masi,  $f_{c, \text{is\_Masi}}$ , rispetto al metodo adottato da Regione Toscana,  $f_{c, \text{is\_RT}}$ ; i coefficienti migliorativi introdotti nella formula di Masi producono infatti un incremento dei valori

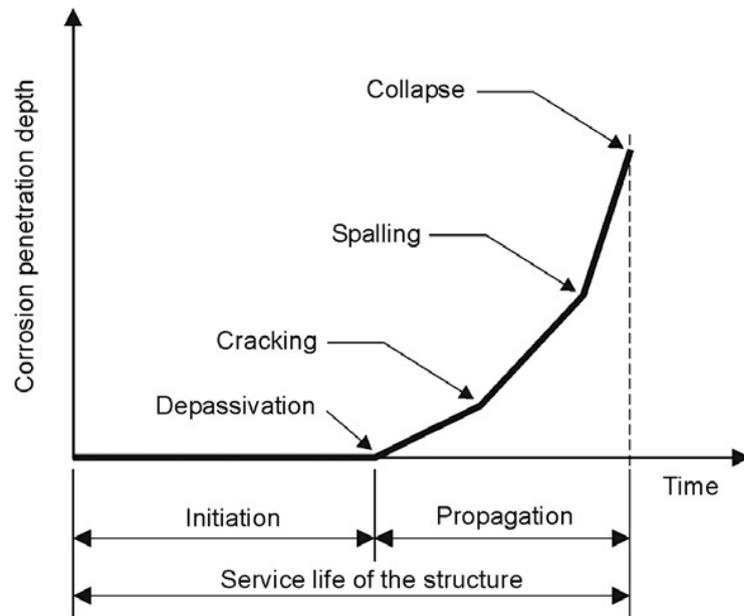
anche rispetto alla resistenza stimata tramite metodo SonReb, che mediamente risulta inferiore di circa il 3%. Infine, è stata effettuata una comparazione tra  $f_{c, \text{SonReb}}$  e la resistenza cilindrica calibrata con il modello di potenza,  $f_{c, \text{PW}}$  per tutti i 33 elementi indagati: l'analisi ha evidenziato uno scarto medio tra le due formulazioni di circa il 6% a favore della formulazione  $f_{c, \text{PW}}$ . Ciò significa che i risultati della campagna di misure non distruttive potrebbero essere suscettibili di un ulteriore margine migliorativo di interpretazione.



**Figura 3.15.** Comparazione dei valori di resistenza cilindrica dei 10 pilastri analizzati sia con misure non distruttive che distruttive. Sono messi a confronto i valori di  $f_{car}$  ottenuti dalle 10 carote prelevate, corretti mediante due diverse formulazioni per calcolare la resistenza cilindrica in situ (metodo Masi,  $f_{c, is\_Masi}$ ; metodo delle *Istruzioni Tecniche* della Regione Toscana (2004),  $f_{c, is\_RT}$ ) con i valori stimati con il metodo combinato SonReb secondo l'elaborazione dati proposta da Regione Toscana ( $f_{c, SonReb}$ ) e con i valori delle misure non distruttive calibrate attraverso il modello analitico in forma di potenza ( $f_{c, PW}$ ).

### 3.4.2. Valutazione dei parametri coinvolti nel processo di corrosione

In accordo con Tuutti (1982), il processo di corrosione può essere schematizzato come successione di due macro-fasi: il *periodo di innesco*, che viene definito come il tempo necessario affinché l'armatura venga depassivata dalla carbonatazione dell'intero copriferro o dal raggiungimento di una determinata concentrazione di cloruri alla profondità dell'acciaio; il *periodo di propagazione*, che determina l'inizio dell'intaccamento dei ferri con i successivi fenomeni di deterioramento del cls (fessurazioni, spalling del copriferro) fino a un possibile collasso della struttura causato dalla riduzione della sezione resistente dell'armatura e della capacità di allungamento sotto carico della parte rimasta integra, con la perdita di aderenza (Fig. 3.16).



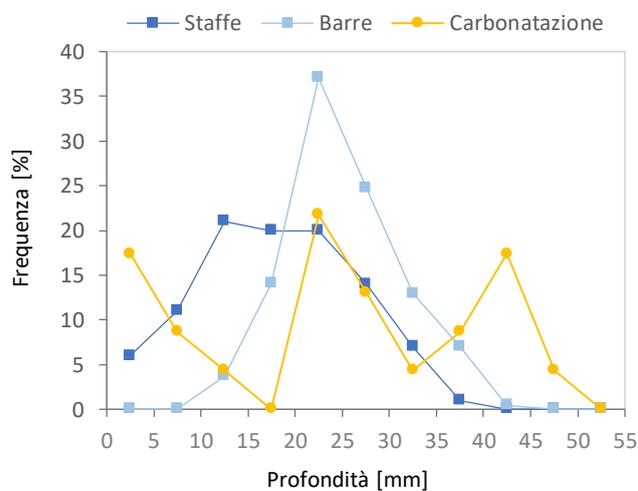
**Figura 3.16.** Processo di deterioramento per corrosione delle armature nelle strutture in c.a., articolato nel periodo di innesco e nel periodo di propagazione. In evidenza la definizione degli stati limite per lo schema base del progetto della vita di servizio (Bertolini et al., 2013, dallo schema di Tuutti).

Per quanto riguarda l'edificio oggetto di questo studio, i principali segni di deterioramento (fessurazioni del cls, talvolta con espulsione di materiale) sono localizzati sui pilastri maggiormenti esposti alla pioggia battente, soprattutto nella parte esterna rastremata. Alla luce delle precedenti considerazioni, sugli elementi strutturali già caratterizzati dal punto di vista meccanico, sono state condotte misure di profondità della carbonatazione e spessore del copriferro al fine di valutare se, e in quale percentuale, fosse stato raggiunto lo stato di depassivazione delle armature.

- **Misura della profondità del fronte di carbonatazione e dello spessore del copriferro.** La profondità di carbonatazione è stata misurata con test della fenolftaleina sui provini cilindrici estratti mediante carotaggio. Ulteriori misurazioni sono state poi effettuate spruzzando la soluzione direttamente sul cls in opera, laddove sia stato necessario asportare del materiale (per esempio durante lo scoprimento di alcune sezioni di barre al fine di eseguire le misure di potenziale di corrosione). Le modalità di esecuzione del test con soluzione di fenolftaleina sono descritte più ampiamente nel Paragrafo 4.3.2. I dati acquisiti hanno evidenziato che la profondità del cls carbonatato varia da 3 a 50 mm, con un valore medio pari a 26 mm. La deviazione standard, pari a 15.2 mm, evidenzia una consistente dispersione di dati, dovuta alle differenze del processo di carbonatazione all'interno dei pilastri. Il coefficiente di carbonatazione dei

pilastrati,  $k_c$ , è stato calcolato mediante l'Equazione (2.4) nel Paragrafo 2.1.2, dove  $d_k$  è la profondità di carbonatazione media al tempo di esposizione  $t = 44$  anni. Il valore di  $k_c$ , pari a  $4 \text{ mm/anno}^{1/2}$ , rientra nel range  $2 < k_c < 6$ , indice di cls con bassa porosità, ben compattato e maturato (Bertolini et al., 2013).

Lo spessore del copriferro è stato rilevato mediante misure con pacometro Elcometer 331-H, sia per le barre longitudinali che per le staffe<sup>28</sup>. Per ottenere un dato statistico significativo, sono state acquisite un ampio numero di misure: in particolare, per ogni pilastro, sono state acquisite 12 misure su entrambe le superfici, di cui 8 sulle barre longitudinali. Il valore medio dello spessore di copriferro risulta pari a 25 mm per le barre (dev. st. 5.5 mm) e 19 mm per le staffe (dev. st. 6.7 mm). Inoltre, le misure hanno permesso di identificare alcuni difetti nelle gabbie d'armatura, quali rotazioni o barre slegate. La popolazione dei dati raccolti è stata rappresentata mediante una distribuzione di frequenza percentuale per analizzare come i risultati delle misure di carbonatazione e di quelle pacometriche si collocano all'interno di intervalli prestabiliti di profondità (0-5, 5-10, 10-15, 15-20 mm etc.) (Fig. 3.17).



**Figura 3.17.** Distribuzione di frequenza percentuale delle misure della profondità di carbonatazione e dello spessore del copriferro in corrispondenza di staffe e barre longitudinali, entro intervalli di profondità prestabiliti.

Dalla comparazione è evidente una percentuale di test che hanno restituito valori della carbonatazione superiori a 35 mm di profondità, in corrispondenza dei quali si considera

<sup>28</sup> L'accuratezza della misura pacometrica è stata inizialmente verificata rimuovendo una porzione di copriferro e misurando la profondità del ferro esposto.

già raggiunto lo stato di depassivazione. A questo punto, la percentuale di superficie di cls in cui la profondità di carbonatazione supera lo spessore del copriferro nominale,  $c_{nom}$ , è stata valutata mediante l'approccio statistico proposto in Cigna et al. (2003), utilizzando la formula di seguito riportata:

$$R_{dep} = p_p^{(x_i < x < x_{i+1})} p_k^{(x > x_{i+1})} + \frac{1}{2} p_p^{(x_i < x < x_{i+1})} p_k^{(x_i < x < x_{i+1})} \quad (3.2)$$

dove,

$R_{dep}$  è la superficie di cls contenente armatura depassivata, in %;

$p_p$  è la % di misure del copriferro delle barre ricadente in differenti intervalli di spessore;

$p_k$  è la % di misure della carbonatazione ricadente in differenti intervalli di profondità.

Con riguardo agli elementi strutturali analizzati, la superficie di cls soggetta a depassivazione dell'armatura è risultata pari al 63%.

- **Misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna a contatto.**

In presenza di copriferro carbonatato, è ben noto come l'esposizione ciclica ad alti tassi di umidità sia uno dei principali fattori che accelerano l'intaccamento delle armature per la propagazione dei processi di corrosione. Per questo motivo è apparso opportuno indagare gli elementi strutturali anche in merito alla permeabilità all'acqua, per evidenziare eventuali disomogeneità di comportamento. La capacità di assorbimento di acqua da parte del materiale, WA, è stata testata mediante il metodo della spugna di contatto. I principi e le modalità di esecuzione del test, in conformità alla UNI 11432: 2011, sono descritti in modo esaustivo nel Paragrafo 4.3.3. I test sono stati eseguiti in corrispondenza delle aree già indagate con il metodo SonReb; per ciascun elemento resistente, sono state eseguite in totale 4 prove di assorbimento sulle due superfici contrapposte. L'ampio numero di misure acquisite ha restituito un valore medio pari a 2.00 kg/m<sup>2</sup> h, con un CoV del 57.3%: la significativa dispersione dei dati va attribuita, in parte, alle diverse microstrutture dei substrati testati (struttura microporosa e connessione tra i pori capillari) e in parte alla presenza di un rivestimento superficiale disomogeneo, probabilmente di tipo acrilico, da riferire a precedenti interventi di manutenzione dell'edificio. In generale è stata osservata, comunque, una coerenza nella variazione nel valore di resistenza a compressione stimata col metodo SonReb e nel valore di assorbimento; questa evidenza è verosimilmente spiegabile considerando che resistenze meccaniche inferiori sono solitamente accompagnate da una maggiore porosità del

materiale che, di conseguenza, determina un maggior assorbimento di acqua nella prova per contatto (Zarzuela et al., 2023b).

- **Misura del potenziale di corrosione.** La valutazione dello stato di corrosione delle armature è stata approfondita mediante utilizzo di misure elettrochimiche per la determinazione del potenziale di corrosione,  $E_{\text{corr}}$ , rispetto ad un elettrodo di riferimento. La prova consiste nel misurare la differenza di potenziale elettrico tra le barre di armatura in acciaio e un elettrodo di riferimento. Il valore misurato consente una valutazione preliminare circa l'esistenza di un processo di corrosione in atto, e se questo è generalizzato o localizzato. In questa ricerca la prova è stata eseguita in modo conforme alla UNI 10174: 2020. *Istruzioni per l'ispezione delle strutture di calcestruzzo armato esposte ad ambienti aggressivi*. Lo strumento utilizzato è il pacometro Elcometer 331-H (nella modalità di misuratore di potenziale), combinato con il kit semicella Rame/Solfato di rame Cu/CuSO<sub>4</sub> della Elcometer, che costituisce l'elettrodo di riferimento<sup>29</sup>. La catena di misura consiste nel collegamento tra l'armatura (che deve essere in parte scoperta) e il polo positivo di un voltmetro, mentre l'elettrodo di riferimento viene collegato al polo negativo. L'elettrodo viene posto in contatto elettrolitico con la superficie del cls, mediante una soluzione di contatto, che in questo caso è stata costituita da acqua. Le misurazioni sono state eseguite su 9 pilastri selezionati, su entrambe le superfici (Side A e Side B), utilizzando una griglia di riferimento di modulo 25 x 25 cm<sup>2</sup>. Le condizioni di assenza di corrosione in strutture esposte all'atmosfera sono caratterizzate da potenziali in genere compresi tra +150 e -200 mV vs SCE. La norma UNI 10174: 2020, punto A.3. propone il seguente criterio di interpretazione dei valori di potenziale:

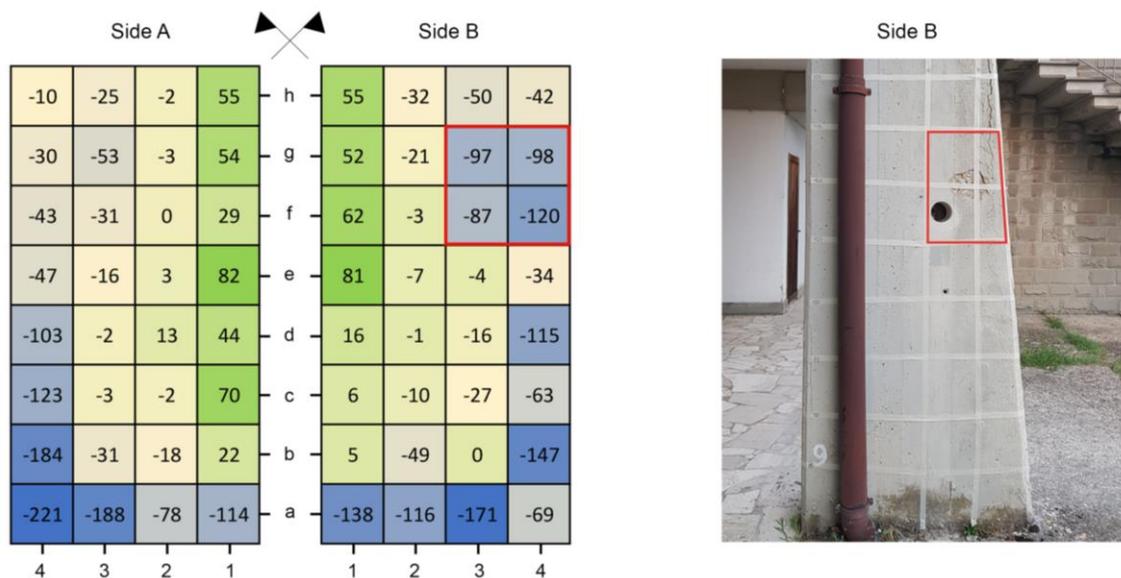
- per  $E_{\text{corr}}$  maggiore di -200 mV la probabilità che non sia in corso attività di corrosione delle armature è superiore al 90%;
- per  $E_{\text{corr}}$  minore di -350 mV la probabilità che sia in atto il processo di corrosione è superiore al 90%.

Poiché uno degli elementi che contribuiscono maggiormente alla propagazione della corrosione di un'armatura depassivata, è l'esposizione ciclica ad alti tassi di umidità, un maggiore rischio era atteso in corrispondenza dei pilastri direttamente esposti alle piogge. Nell'edificio in oggetto, sono stati rilevati valori inferiori a -200 mV solo alla base dei pilastri, ovvero fino a una quota di 25 cm, che verosimilmente può essere interessata da fenomeni di umidità di risalita. Inoltre, le misurazioni hanno confermato valori di

---

<sup>29</sup> In caso di misurazioni in situ l'elettrodo Rame/Solfato di Rame saturo risulta essere il più indicato.

potenziale inferiori nelle zone dei pilastri maggiormente esposte alla bagnatura. In Figura 3.18 è restituita, per esempio, la mappatura del potenziale di corrosione eseguita su entrambi i lati del pilastro n. 42, nel terzo corpo strutturale. I risultati evidenziano valori inferiori alla base del pilastro e lungo tutto il profilo esterno della rastrematura; inoltre, sul lato B, è stata rilevata, ad un'altezza di circa 150 cm, una zona con maggior potenziale di corrosione. Coerentemente alle misure acquisite, l'esame visivo del pilastro evidenzia un deterioramento dello strato corticale in corrispondenza della parte esterna, che risulta più esposta agli agenti atmosferici; inoltre, sul lato B, è visibile della perdita di materiale dovuta a un fenomeno di spalling. È evidente quindi, come tale mappatura risulti utile – specie in un'ottica di monitoraggio – per evidenziare le zone a rischio di formazione di fessure e successive espulsione di copriferro.



**Figura 3.18.** A sx: Mappatura del potenziale di corrosione di entrambe le superfici del pilastro P42 (Side A e Side B). I valori sono espressi in mV vs Cu/CuSO<sub>4</sub>. A dx: il pilastro P42, Side B, con la griglia di acquisizione misure.

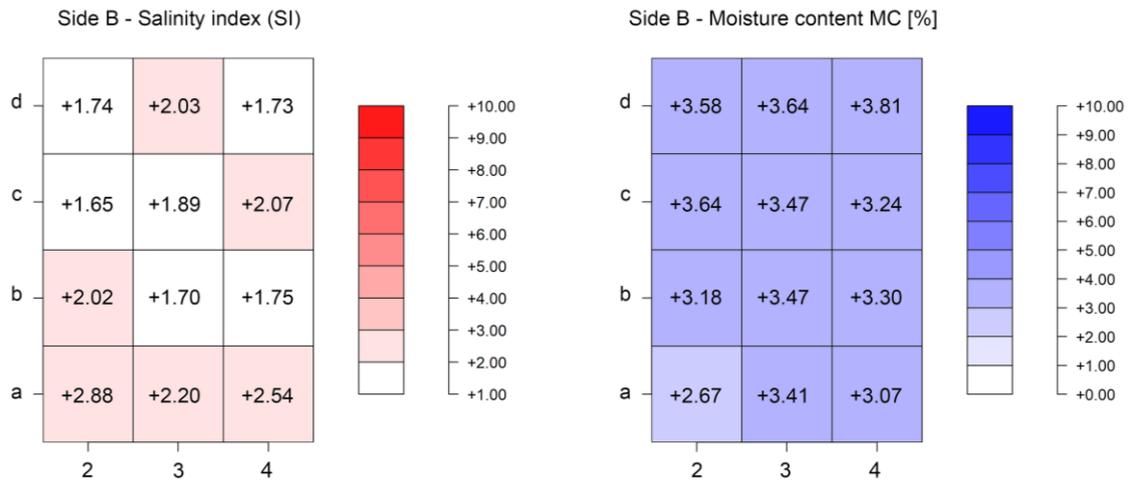
- **Valutazione del contenuto di umidità e della presenza di cloruri tramite Dielettrometria in Campo Evanescente (EDF).** Come noto, i principali fattori che accelerano l'intaccamento delle armature durante il periodo di propagazione della corrosione, sono: il contenuto di cloruri superiore alla soglia critica, e i cicli di bagnato/asciutto in un copriferro carbonatato. Per questo motivo, è stata impiegata la tecnica della Dielettrometria in Campo Evanescente (EFD) per eseguire delle misurazioni

delle proprietà dielettriche del materiale. Nello specifico, è stato impiegato lo strumento SUSI-R<sup>®</sup><sup>30</sup>, un sistema che, tramite una sonda risonante operante a microonde collegata a un analizzatore di rete scalare, consente di misurare ed elaborare in tempo reale l'umidità sub-superficiale del materiale (fino a una profondità di circa 2 cm) e di rilevare la presenza di sali. Questa campagna di misure ha costituito un'indagine di tipo sperimentale, in quanto lo strumento non era mai stato utilizzato in situ su strutture in c.a., ma solo testato su provini di laboratorio. Per alcuni cenni sulla spettroscopia in campo evanescente e per la descrizione delle modalità di utilizzo dello strumento SUSI-R<sup>®</sup> si rimanda al Paragrafo 4.3.4. Nel contesto della campagna diagnostica sull'edificio in oggetto, le misure dielettrometriche si sono concentrate sui 9 pilastri già testati con le misure di potenziale di corrosione; in particolare le acquisizioni sono state eseguite utilizzando la medesima griglia di riferimento, in modo tale da verificare eventuali correlazioni tra i valori del potenziale di corrosione, l'indice del contenuto di umidità (MC) e l'indice del contenuto di sali (SI). La lettura incrociata dei tre parametri ha evidenziato una coerenza di risultati, leggibile soprattutto nelle fasce basamentali dei pilastri: come già osservato per le misure di potenziale di corrosione, la base dei pilastri mostra indici di salinità più alti ( $SI > 2$ ), dovuti a una maggiore conducibilità del materiale. I valori del contenuto di umidità misurati, hanno rilevato che lo strato corticale del cls era generalmente asciutto e omogeneo<sup>31</sup>. In Figura 3.19 sono rappresentati, a titolo di esempio, i valori di MC e SI misurati su una porzione del pilastro n. 42, già testato con le misure di potenziale di corrosione; in particolare, sono visibili i valori acquisiti su 12 quadranti della griglia di riferimento, che coprono la superficie del pilastro dall'attacco a terra fino alla quota di 1 m circa. Il primo settore (fino ad un'altezza di 25 cm) mostra valori di  $SI > 2$ , probabilmente dovuti a una risalita di sali per capillarità.

---

<sup>30</sup> [https://www.e-rihs.it/evanescent-field-dielectrometry-efid-2/?et\\_fb=1&PageSpeed=off](https://www.e-rihs.it/evanescent-field-dielectrometry-efid-2/?et_fb=1&PageSpeed=off).

<sup>31</sup> Le misure sono state acquisite nel mese di agosto 2021, in una condizione di alta pressione.



**Figura 3.19.** Valori dell'indice del contenuto di sali in soluzione (SI) e dell'indice del contenuto di umidità (MC), misurati sulla porzione inferiore del pilastro P42, Side B. L'area investigata è identificabile in **Figura 3.18** tramite le etichette sull'asse delle ascisse e delle ordinate.

### 3.5. Parametri caratteristici per la sperimentazione

Come esito della campagna diagnostica, le strutture dell'edificio A sono state quindi caratterizzate sia per le prestazioni meccaniche che per le altre proprietà fisico-chimiche del cls coinvolte nei meccanismi di deterioramento visibili sull'edificio. I valori medi delle proprietà analizzate sono riportati nella Tabella 3.2. Come si può osservare, l'attuale valore medio di resistenza a compressione denota una riduzione rispetto alla resistenza iniziale dichiarata stimabile attorno al 30%, con una variazione dei dati attorno alla media pari al 30% circa, sia nel caso delle prove dirette ( $f_{car}$ ) che nel caso della stima tramite metodo Sonreb. Il valore medio della profondità di carbonatazione, 26 mm, appare perfettamente compatibile con le specifiche del cls in opera e suggerisce una depassivazione avanzata delle armature longitudinali ( $c_{nom, media} = 25$  mm) e delle staffe ( $c_{nom, media} = 19$  mm). Il valore medio del potenziale di corrosione indica con certezza l'assenza di un'attività di corrosione diffusa, bensì episodi localizzati sono stati rilevati in corrispondenza delle zone più soggette ad alti tassi di umidità. Infine, considerando i valori medi delle misure dielettrometriche, si può assumere un contenuto di umidità sub-superficiale proprio di un cls generalmente asciutto e omogeneo ( $MC = 3.4$ ) e un contenuto di sali al di sotto della soglia critica, con valori più significativi ( $SI > 2$ ) solo in prossimità dell'attacco a terra dei pilastri plausibilmente dovuti a risalita capillare dal terreno.

Nell'ambito della sperimentazione condotta in questa ricerca, tali valori di riferimento

sono stati assunti come rappresentativi di un edificio civile in c.a. ordinario, con un tempo di vita,  $T_a$ , di circa 50 anni.

**Tabella 3.2.** Sommario dei parametri meccanici e fisico-chimici caratterizzanti le strutture resistenti dell'edificio A (# = numero di elementi ispezionati).

	$V_{us}$ (m/s)	$I_r$ (-)	$f_{car}$ (MPa)	$R_{c, SonReb}$ (MPa)	$d_k$ (mm)	WA (kg/m <sup>2</sup> h)	$E_{corr}$ mV vs SCE	MC (-)	SI (-)
#	33	33	10	33	13	33	9	9	9
<i>min</i>	2663.0	31	10.5	13.0	3	0.522	-301	3.1	1.8
<i>max</i>	3973.5	44	24.9	30.8	50	6.427	132	3.7	2.2
<b><i>media</i></b>	<b>3369.5</b>	<b>36</b>	<b>15.98</b>	<b>21.09</b>	<b>26.3</b>	<b>2.001</b>	<b>-10</b>	<b>3.4</b>	<b>2.0</b>
<i>CoV (%)</i>	8.1	9.4	31.8	29.7	57.8	57.3	6.2	5.9	7.6

## 4. Materiali e metodi della sperimentazione

### 4.1. Materiali e confezionamento dei provini

Nella fase di confezionamento dei provini di cls da sottoporre alla sperimentazione, obiettivo primario è stata la formulazione di una miscela che fosse il più possibile rappresentativa del cls costituente il caso studio reale; questo in termini sia di composizione, che di proprietà meccaniche sviluppate. Per la formulazione dell'impasto, sono stati tenuti in considerazione i parametri di caratterizzazione del materiale acquisiti durante l'indagine conoscitiva in situ e, in particolare, le specifiche inerenti: il tipo di cemento e di aggregati impiegati; il rapporto legante/aggregato; la resistenza caratteristica a compressione,  $R_{ck}$ , dichiarata nel certificato di collaudo delle strutture in c.a. (Par. 3.3). Sulla base dei dati acquisiti, è stata quindi messa a punto una miscela “customizzata”, la cui composizione è schematizzata in Tabella 4.1. Riguardo al tipo di cemento, a fronte della mancanza di altre informazioni oltre la classe 425, si è optato per l'impiego di Cemento Buzzi Unicem Tipo II/A-LL 42.5 R. I materiali granulari sono stati acquistati presso la Nuova Draga di Rovezzano e precisamente: rena fine (diametro 0-3 mm) e ghiaietto spezzato (fino a 1 cm e fino a 2 cm), quest'ultimo scelto in modo tale da rispettare la granulometria indicata nella documentazione e la composizione petrografica del materiale originale, rilevata mediante analisi della sezione sottile<sup>32</sup>. Alcune modificazioni sono state introdotte relativamente al rapporto tra le componenti, al fine di rendere l'impasto più lavorabile: in particolare, il rapporto acqua/cemento è stato portato a 0.50 invece di 0.45 e il contenuto di sabbia è stato leggermente incrementato a discapito di quello del ghiaietto. Il rapporto finale cemento/agg. fine/agg. grosso risulta pari a 1:2.97:3.94.

**Tabella 4.1.** Composizione della miscela. In rosso sono indicate le quantità modificate rispetto a quanto indicato nella documentazione tecnica.

a/c	Cemento (kg/m <sup>3</sup> )	Sabbia (kg/m <sup>3</sup> )	Ghiaia (kg/m <sup>3</sup> )	Acqua (kg/m <sup>3</sup> )
0.45 [0.5]	300	743 [891]	1405 [1181]	135 [150]

<sup>32</sup> Il certificato dell'aggregato riporta la seguente descrizione petrografica: “Rocce sedimentarie prevalentemente arenitiche, calcaree e calcilutitiche e subordinatamente argillitico-pelitiche”. L'aggregato in oggetto risulta perciò assimilabile a quello rilevato in situ, composto prevalentemente da frammenti di arenarie e calcari locali.

In accordo alla UNI EN 12390-1: 2021, sono stati realizzati dei provini cubici di lato 150 mm, utilizzando casseforme in polistirolo conformi agli standard (Fig. 4.1). I metodi per la confezione e stagionatura dei provini sono specificati nella Parte 2 della norma; nello specifico si evidenzia che riguardo alla compattazione del cls è stata eseguito il metodo manuale (punto 6.2.3). La stagionatura dei provini è avvenuta in ambiente a temperatura di  $20 \pm 2$  °C e umidità relativa di circa 60 %; dopo 28 giorni, i provini sono stati scasserati e siglati. In questa ricerca i campioni sono stati prodotti in due fasi: con il primo getto sono stati confezionati 47 provini e altri 23 campioni con il secondo getto, per un totale di 70 campioni. La resistenza a compressione sviluppata a 28 giorni è stata calcolata come media dei valori ottenuti da 6 provini del primo getto e 4 provini del secondo getto. Come meglio descritto al Paragrafo 4.3.1, la prova di compressione è stata eseguita su campioni cilindrici di diametro 54 mm ricavati tramite carotaggio dai provini cubici. La scelta di acquisire la resistenza cilindrica  $f_{car}$  [MPa] come unico parametro di misura ha permesso, infatti, di uniformare la comparazione tra i valori di resistenza dei campioni estratti in situ dal caso studio, con quelli dei provini di laboratorio, prima e durante i processi di invecchiamento. I provini confezionati hanno restituito i seguenti valori medi di resistenza cilindrica a 28 giorni:  $f_{car, I \text{ getto}}$  pari a **23.7 MPa** e  $f_{car, II \text{ getto}}$  pari a **23.4 MPa**. Utilizzando la consolidata relazione di letteratura che considera il fattore di conversione 0.83 per il passaggio da resistenza cubica a cilindrica, e considerando gli effetti di disturbo dati dal carotaggio, si può concludere che le resistenze sviluppate dai provini risultino compatibili con la resistenza caratteristica delle strutture riportata nel certificato di collaudo del c.a. dell'edificio reale, pari a  $299 \text{ kg/cm}^2$ <sup>33</sup>.

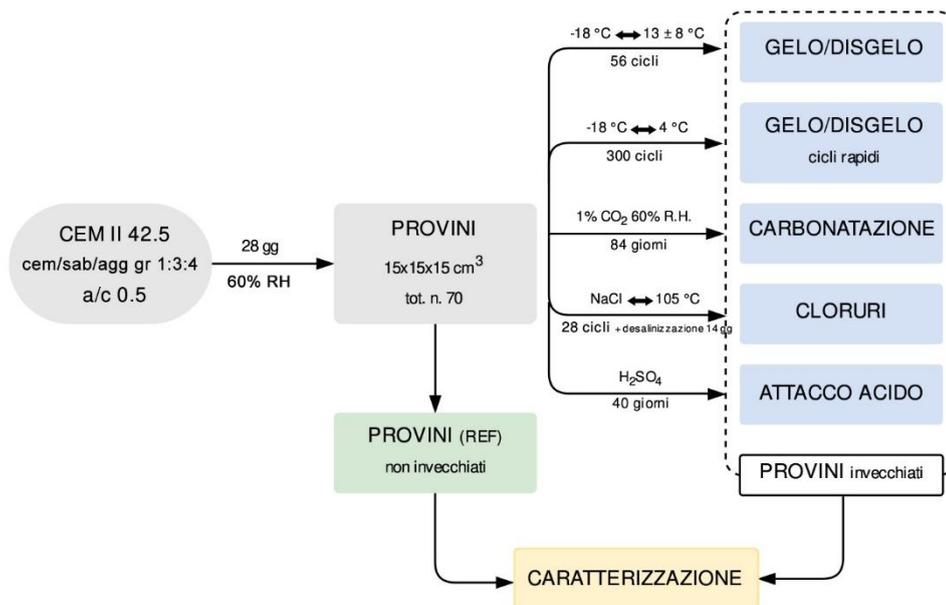


**Figura 4.1.** Fasi del confezionamento dei provini.

<sup>33</sup> Tale processo metodologico ha perciò portato ad escludere l'ipotesi di riservare parte dei provini per acquisirne i valori di resistenza cubica a compressione, al fine del confronto diretto con la resistenza caratteristica delle strutture riportata nel certificato di collaudo.

## 4.2. Metodi di invecchiamento accelerato

Al fine di simulare i processi di deterioramento innescati dalle azioni ambientali su edifici in c.a., la sperimentazione ha previsto l'impiego di metodologie di invecchiamento artificiale, o *weathering tests*, per 'stressare' in modo accelerato i campioni descritti al Paragrafo 4.1. La scelta dei meccanismi di deterioramento da riprodurre ha tenuto conto dei processi chimico-fisici che plausibilmente possono attivarsi su edifici situati in ambiente urbano, ma anche costiero e industriale; inoltre, si è tenuto conto delle azioni ambientali considerate nel Codice Modello *fib* per il progetto della vita di servizio (*fib* MC SLD 2006) in ambienti che generano degrado del cls e dell'armatura interna. I metodi di invecchiamento accelerato di seguito descritti sono schematizzati in Figura 4.2 all'interno del work-flow riassuntivo del programma sperimentale; i riferimenti agli standard normativi e/o ai protocolli sperimentali di letteratura, nonché il numero di provini impiegati per ciascuna metodologia di invecchiamento, sono riassunti in Tabella 4.2.



**Figura 4.2.** Schema riassuntivo delle fasi della sperimentazione: confezionamento dei campioni, processi di invecchiamento accelerato, test di caratterizzazione del cls invecchiato e non.

**Tabella 4.2.** Riferimenti utilizzati nei protocolli di invecchiamento accelerato

Metodo di invecchiamento	Standard	References	N. Provini	Durata Ciclo standard (h)	N. Cicli
Cicli di gelo-disgelo (s. 1.1)	UNI CEN/TR 15177: 2006		9	24	56
Cicli di gelo-disgelo rapidi (s. 1.2)	ASTM C666: 2015		6	8	300
Carbonatazione accelerata (s. 2.1)	UNI EN 12390-12: 2020		9	24	84
Cristallizzazione di cloruro di sodio (s. 2.2)		Zarzuela et al. (2023a)	18	72	28
Attacco di acido solforico (s. 2.3)		Fan et al. (2010)	12	24	40

Nello specifico, sono stati impiegati i seguenti metodi di invecchiamento artificiale:

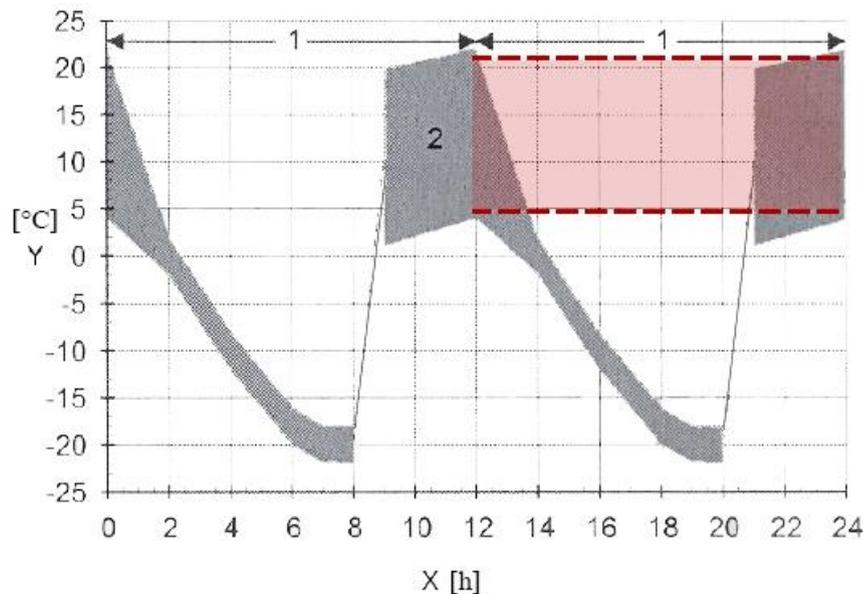
- **Serie 1: degrado di tipo fisico.** Cicli di gelo-disgelo (serie 1.1) secondo la UNI CEN/TR 15177: 2006 e cicli rapidi (serie 1.2) secondo la ASTM C666: 2015;
- **Serie 2: degrado di tipo chimico.** Carbonatazione accelerata (serie 2.1); cristallizzazione di cloruro di sodio (NaCl) (serie 2.2); attacco di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (serie 2.3).

I protocolli adottati per ciascun metodo di invecchiamento sono descritti di seguito:

- **Serie 1.1: gelo-disgelo.** La valutazione della resistenza ai fenomeni di gelo-disgelo viene condotta mediante un protocollo in accordo con la UNI CEN/TR 15177: 2006. *Prova di resistenza al gelo-disgelo del calcestruzzo. Deterioramento interno strutturale*; in particolare, i provini vengono sottoposti alla procedura di test prevista dalla norma al punto 7 *Beam test*, con opportune modificazioni<sup>34</sup>. Prima di iniziare la prova, ciascun provino è stato pesato ed è stato acquisito il tempo di trasmissione dell'impulso ultrasonico lungo una traiettoria longitudinale passante per il baricentro del provino: quindi si è proceduto alla saturazione mediante immersione in acqua deionizzata a 21 ± 2 °C per 7 giorni. I provini sono stati sottoposti a cicli di gelo-disgelo della durata di 24 h: nella fase di congelamento i provini sono stati conservati a -18 °C per 8 h nel congelatore da laboratorio LCexv 4010 MediLine; la fase di disgelo ha previsto l'immersione dei

<sup>34</sup> Per determinare la resistenza al degrado interno dovuto a cicli di gelo-disgelo, è in vigore dal 2017 anche la UNI EN 7087: 2017. *Calcestruzzo - Determinazione della resistenza al degrado per cicli di gelo e disgelo*. La suddetta norma prescrive una procedura di test molto onerosa in termini di tempo, trattandosi di 300 cicli di gelo-disgelo della durata di 12 h. Per questo motivo nella presente ricerca si è optato per adottare la UNI CEN/TR 15177: 2006, più compatibile con le esigenze logistiche della sperimentazione.

provini in recipienti contenenti acqua deionizzata a  $13 \pm 8 \text{ }^\circ\text{C}$  per 16 h. La durata della fase di disgelo è stata quindi variata rispetto a quanto previsto dalla norma al punto 7.4, dove si prescrive di rimuovere i campioni dal bagno di acqua dopo 4 h: questo accorgimento si è reso necessario per motivi logistici dettati dal carattere manuale delle operazioni, in quanto ha consentito di ottenere dei cicli di durata totale pari a 24 h invece di 12 h (Fig. 4.3). Infine, come indicato dalla norma, in caso di necessaria interruzione dei cicli, i provini sono stati mantenuti nella fase di congelamento a  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ . Si può assumere che la metodologia di invecchiamento riproduca, con le dovute semplificazioni, quanto avviene in una superficie di cls esposta a condizioni che determinano una forte saturazione d'acqua e in presenza di fenomeni di gelo-disgelo (classe di esposizione XF3).



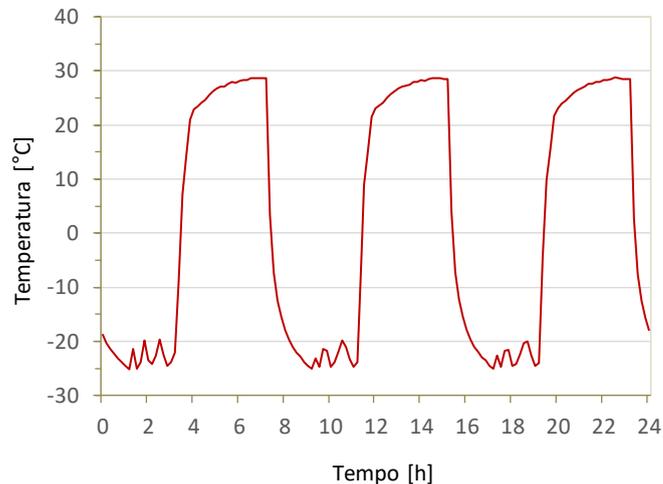
**Figura 4.3.** Diagramma tempo-temperatura all'interno del provino. In rosso le modificazioni rispetto alla curva prescritta dalla norma UNI CEN/TR 15177: 2006, punto 7.4. La durata della fase di disgelo è stata prolungata in modo da ottenere un ciclo di 24 h.

Il monitoraggio della temperatura all'interno del vano congelatore viene eseguito in automatico dall'apparecchio, mentre la temperatura dell'acqua all'interno dei recipienti di scongelamento è stata monitorata mediante il pHmetro PCE-PHD 1 dotato di sensore termico. Non è stato invece effettuato il monitoraggio della temperatura al centro dei provini durante le fasi di gelo e disgelo per indisponibilità di termocoppie o sensori di temperatura equivalenti, idonei per l'operazione. Dopo 14, 28 e 56 cicli, i provini vengono condizionati in una stufa ventilata a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  fino al raggiungimento della condizione di

massa asciutta costante in condizioni di laboratorio (in media dopo 21 giorni circa), e sottoposti alle diverse misurazioni descritte nel Paragrafo 4.3. Per ciascuno step di misura vengono testati 3 campioni, per un totale di 9 campioni impiegati.

- **Serie 1.2: gelo-disgelo con cicli rapidi.** Una seconda metodologia di invecchiamento con cicli rapidi è stata implementata in accordo con la ASTM C666: 2015. *Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing*, che è ad oggi lo standard di riferimento più utilizzato per le sperimentazioni scientifiche inerenti ai meccanismi di gelo-disgelo (Wang et al., 2022). Per quanto riguarda l'apparato di prova, è stata considerata la Procedura A della norma, che prescrive l'esecuzione dei cicli di gelo-disgelo mantenendo ciascun campione completamente immerso in acqua, con un battente idraulico compreso tra 1 e 3 mm. Questa prescrizione è stata rispettata mantenendo ciascun campione in un apposito contenitore cubico di acciaio inox di lato 160 mm, collocato all'interno della camera climatica. Per l'esecuzione dei cicli è stata impiegata la camera climatica RMU C 67/50 con controllo di umidità (da 50% a 95%) e temperatura (da -30 °C a +80 °C), che ha permesso di eseguire in automatico i cicli termici alla temperatura impostata. Prima di avviare il test, la norma prescrive delle specifiche di condizionamento umido al fine di raggiungere un grado di saturazione consistente, necessario a garantire l'efficacia della prova (punto 8.1); nel nostro caso la saturazione dei campioni è avvenuta mediante immersione in acqua deionizzata a  $21 \pm 2$  °C per 7 giorni. Dopo la saturazione è stata effettuata la pesatura dei provini e l'acquisizione dei tempi di trasmissione dell'impulso ultrasonico. Il ciclo previsto dalla norma consiste nell'alternanza di una fase di raffreddamento dei provini da 4 a -18 °C e di una fase di riscaldamento da -18 a +4 °C, e ha una durata compresa tra 2 e 5 h. La differenza di temperatura tra il centro del provino e la superficie esterna non deve eccedere i 28 °C. Al massimo ogni 36 cicli, i provini vengono sottoposti alle misurazioni fino al raggiungimento di 300 cicli oppure fino a un decadimento pari al 40% del Relative Dynamic Modulus of Elasticity (RDME) calcolato come al punto 9.1. Durante la ricerca sono stati compiuti diversi tentativi di settaggio della cella climatica per garantire che la temperatura all'interno del provino compisse un'oscillazione termica il più vicina possibile a quella indicato dalla norma. Analizzando infine il rapporto tra la curva termica rilevata all'interno del provino e all'interno della cella climatica pubblicato in Yan et al. (2018), si è optato per estendere la durata del ciclo a 8 h, e ampliare il range della temperatura dell'aria all'interno della cella tra +30 °C e -25 °C. L'andamento della temperatura durante una serie di cicli standard è rappresentato in Figura 4.4. Ogni 25 cicli

i campioni sono stati estratti dai contenitori e l'acqua superficiale è stata asciugata; quindi, si è proceduto con la pesatura e l'acquisizione dei tempi di trasmissione degli ultrasuoni. Completati i 300 cicli tutti e 6 i provini testati sono stati sottoposti a prova di rottura per compressione uniassiale.



**Figura 4.4.** Diagramma tempo-temperatura dell'aria all'interno della cella climatica, durante un periodo di monitoraggio di 24 h. Il ciclo di gelo-disgelo ha una durata di 8 ore.

- **Serie 2.1: carbonatazione accelerata.** La valutazione del comportamento della miscela alla carbonatazione è stata eseguita mediante procedura in accordo con la UNI EN 12390-12: 2020. *Prova sul calcestruzzo indurito - Parte 12: Determinazione della resistenza alla carbonatazione del calcestruzzo - Metodo della carbonatazione accelerata.* Questa norma quantifica la resistenza alla carbonatazione del calcestruzzo esposto a un livello incrementato di anidride carbonica, che ne accelera la velocità di carbonatazione. Con le dovute semplificazioni, si può assumere che questo metodo di invecchiamento simuli, in modo accelerato, il comportamento del cls nella classe di esposizione ambientale XC3, in cui una struttura in c.a. è soggetta a rischio di corrosione delle armature indotto da carbonatazione, in presenza di umidità moderata o alta, e in assenza di contatto con l'acqua.

Prima di iniziare la prova i campioni vengono condizionati in ambiente di laboratorio per 14 giorni; quindi, viene effettuata la pesatura dei provini e l'acquisizione dei tempi di trasmissione dell'impulso ultrasonico. Dopodiché i provini sono stati sigillati con foglio di alluminio e pellicola in PVC su tutte le superfici eccetto le due facce contrapposte di prova, in modo da garantire un flusso di CO<sub>2</sub> monodirezionale e ridurre il consumo

all'interno della camera di conservazione. Infine, i campioni sono stati collocati all'interno della camera, collegata tramite un iniettore alla bombola di CO<sub>2</sub>. I parametri di riferimento adottati per la prova sono i seguenti: valore di concentrazione di CO<sub>2</sub> pari a  $1 \pm 0.5$  %, temperatura di  $20 \pm 2$  °C e umidità relativa al  $57 \pm 3$  %. Si evidenzia che il valore di concentrazione previsto dalla norma è pari al  $3 \pm 0.5$  %, tuttavia dei test preliminari hanno dimostrato la difficoltà di mantenere costante all'interno della camera di conservazione un valore superiore all'1%, in quanto le operazioni di controllo e calibrazione sono state eseguite manualmente<sup>35</sup>. Infatti, durante il tempo di prova, il contenuto di anidride carbonica all'interno della camera può diminuire, anche rapidamente, a causa della reazione di carbonatazione dei provini; per questo motivo la norma prescrive il monitoraggio del valore di concentrazione. La registrazione dei valori di CO<sub>2</sub> è stata effettuata mediante datalogger Comet con sensore esterno di CO<sub>2</sub> con risoluzione a 1 ppm (0.0001%). Il controllo del valore di concentrazione è stato effettuato una o due volte giorno; qualora il valore scendesse al di sotto della soglia richiesta, l'anidride carbonica consumata è stata sostituita mediante l'iniettore collegato alla camera e alla bombola di CO<sub>2</sub> (Fig. 4.5). Le scadenze di prova sono state fissate a 28, 56 e 84 giorni di esposizione, prolungando perciò il periodo complessivo di esposizione di 70 giorni prescritto dalla norma. Per ogni scadenza di misurazione sono stati testati 3 provini, per un totale di 9 provini impiegati.



**Figura 4.5.** Sistema per l'iniezione e il monitoraggio della CO<sub>2</sub> nella camera di conservazione.

<sup>35</sup> Un conforto scientifico sulla rappresentatività della prova nonostante la variazione del valore di concentrazione di CO<sub>2</sub> adottato (1% invece di quello convenzionale al 3%), è offerto dalla norma UNI EN 13295: 2005. *Prodotti e sistemi per la protezione e la riparazione delle strutture di calcestruzzo - Metodi di prova - Determinazione della resistenza alla carbonatazione*. La norma, che disciplina l'esecuzione del test su malte e calcestruzzi di riparazione, prescrive infatti una esposizione dei provini standard di cls all'1% di CO<sub>2</sub> per 56 giorni, specificando che "la concentrazione dell'1% di CO<sub>2</sub> nell'aria sviluppa gli stessi prodotti di reazione con cemento idratato di una atmosfera normale contenente 0.03% di CO<sub>2</sub>".

• **Serie 2.2: cristallizzazione di cloruro di sodio (NaCl).** Sul tema della penetrazione degli ioni cloruro, la normativa europea disciplina alcune metodologie, finalizzate perlopiù a determinare la resistenza di calcestruzzi e malte cementizie. Alcune invariante accomunano le tre norme principalmente richiamate (UNI EN 13396: 2004, UNI EN 11747: 2019 e UNI EN 12390-11: 2015)<sup>36</sup>: l'esposizione dei provini a una soluzione di cloruro di sodio al 3%; il principio di diffusione dei cloruri in regime unidirezionale attraverso un'unica superficie del provino da realizzarsi mediante immersione, ponding o capovolgimento. Dopo un periodo di test variabile dai 2 ai 6 mesi, vengono eseguite le misurazioni lungo la direzione parallela alla diffusione, rispettivamente, del tenore di ioni cloruro, della profondità di penetrazione e del coefficiente di diffusività dei cloruri. La letteratura scientifica evidenzia però come, soprattutto per gli edifici in ambiente marino o per le strutture esposte ai sali disgelanti, il danno da cloruri è incrementata dalla presenza di cicli bagnato/asciutto, che determinano l'alternanza della dissoluzione e ri-cristallizzazione dei cloruri favorendo la migrazione dei sali verso la superficie di evaporazione (Lubelli et al., 2018). Volendo quindi studiare il deterioramento del cls alla luce di questa considerazione, si evidenzia da un lato la mancanza di uno standard normativo specifico e dall'altro lato la disponibilità in letteratura di molteplici risultati scientifici che dimostrano però una difficoltà di comparazione, in quanto le procedure di invecchiamento adottate dai ricercatori sono molto diverse tra loro (Chen et al., 2023). In questa ricerca è stato riprodotto il protocollo adottato da Zarzuela et al. (2023a) e precedentemente messo a punto da García-Lodeiro et al. (2021) all'interno del progetto europeo InnovaConcrete

---

<sup>36</sup> Tra queste citiamo: norma UNI EN 13396: 2004. *Prodotti e sistemi per la protezione e la riparazione delle strutture di calcestruzzo - Metodi di prova - Misurazione della penetrazione degli ioni cloruro* che prevede l'immersione dei provini in una soluzione di cloruro di sodio al 3%, per un periodo di tempo fino a 6 mesi, quindi il campionamento di polveri a diverse profondità e la misurazione del tenore di ioni cloruro secondo la UNI EN 14629: 2007; norma UNI 11747: 2019. *Prove sul calcestruzzo indurito - Determinazione della profondità di penetrazione degli ioni cloruro* che disciplina la metodologia per rilevare la profondità di penetrazione degli ioni cloruro liberi attraverso la superficie di un provino di cls posta a contatto con una soluzione di cloruro di sodio al 3% per 60 giorni. Successivamente il provino è sottoposto a *splitting* in direzione parallela al processo diffusivo e trattato con Nitrato di Argento, che funziona come indicatore colorimetrico della zona penetrata da ioni cloruro; norma UNI EN 12390-11: 2015. *Prove sul calcestruzzo indurito - Parte 11: Determinazione della resistenza ai cloruri del calcestruzzo, diffusione unidirezionale*, che definisce una metodologia per determinare i parametri di diffusione dei cloruri in regime monodirezionale attraverso una superficie del provino esposta a una soluzione di cloruro di sodio al 3 % per 90 giorni. Successivamente almeno 8 strati di materiale paralleli alla superficie di contatto vengono rimossi tramite rettifica del provino e determinato il tenore superficiale dei cloruri e il loro coefficiente di diffusione in regime non stazionario.

(Harboe et al., 2022)<sup>37</sup>, in quanto specificatamente strutturato per riprodurre l'effetto di un ingresso 'ad intermittenza' dei cloruri (classi di esposizione XS1, XS3). Prima di iniziare la prova, ciascun provino è stato pesato ed è stato acquisito il tempo di trasmissione dell'impulso ultrasonico. Ciascun ciclo è così composto: immersione in una soluzione satura di NaCl (35.7 g/100 cc H<sub>2</sub>O), mantenuta a  $21 \pm 2$  °C, per 48 h e asciugatura in stufa ventilata a 105° per 24 h. Al termine di ogni scadenza di prova, un set di 3 provini viene desalinizzato mediante immersione in acqua deionizzata per 15 giorni; durante questa fase l'acqua è stata sostituita ogni 48 h e ne è stata monitorata la riduzione della conducibilità elettrica,  $\sigma$ , mediante pHmetro PCE-PHD 1, fino al raggiungimento del valore desiderato, inferiore a 30  $\mu$ S/cm alla temperatura di 21 °C. Prima di procedere alle misurazioni descritte nel Paragrafo 2.3, i provini vengono condizionati in una stufa ventilata a 65 °C fino al raggiungimento della condizione di massa asciutta costante in condizioni di laboratorio. Nella prima fase di test, le scadenze di prova sono state inizialmente fissate a 8, 16 e 24 cicli. Successivamente è stato eseguito una seconda serie di prove per ampliare la popolazione dei dati acquisiti, con misurazioni a 4, 12 e 28 cicli. In totale sono stati impiegati 18 provini.

- **Serie 2.3: attacco di acidi.** Questa prova simula l'impatto di piogge acide sulle proprietà di una struttura in calcestruzzo. Il deterioramento causato da un ambiente di piogge acide è da ricondursi alla trasformazione di componenti quali gli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) e gli ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>) che, combinati con l'acqua presente nell'atmosfera, si trasformano in acidi (deposizione acida umida). Altresì può verificarsi una ricaduta al suolo di sostanze acide in forma di gas o di particelle microscopiche, senza che si renda necessaria la loro soluzione (deposizioni secche). L'acidificazione agisce in particolare sulle strutture in c.a. provocando l'abbassamento del pH del cls e il conseguente innesco di reazioni chimico-fisiche che ne compromettono le proprietà; inoltre, l'ambiente acido favorisce la corrosione delle armature. Quando il cls è esposto al terreno naturale o all'acqua contenuta in terreni classificati come chimicamente aggressivi, si trova in una delle condizioni ambientali da XF1 (moderatamente aggressivo) a XF3 (fortemente

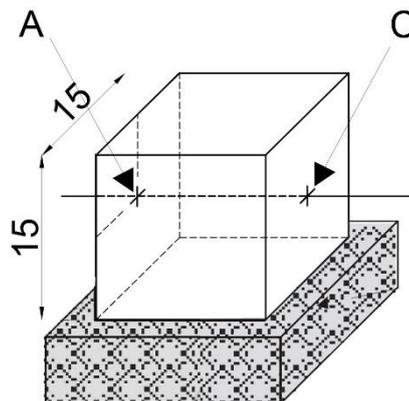
---

<sup>37</sup> In particolare, la metodologia di sperimentazione pubblicata in Zarzuela et al. (2023a) è apparsa particolarmente calzante per gli scopi di questa ricerca, in quanto mirata a riprodurre gli effetti del deterioramento per cristallizzazione di sali rispetto a un caso studio rappresentativo del patrimonio di interesse culturale europeo del secondo Novecento (InnovaConcrete project, Grant Agreement No. 760858. Project case studies: <https://www.innovaconcrete.eu/case-studies/>); per la riproduzione della miscela è stato utilizzato del CEM II 32.5 N, un rapporto a/c di 0.45 e un rapporto c/aggr. fine/aggr. grosso di 1:2:2.

aggressivo). Per simulare l'azione della pioggia acida vengono usualmente impiegati acido solforico e acido nitrico, in soluzioni che presentano un pH variabile tra 1 e 5. I protocolli sperimentali prevedono generalmente l'immersione dei provini per un tempo stabilito, con scadenze di misura intermedie; alcuni studi hanno invece sperimentato il metodo dello *spraying*, che però risulta meno efficace del precedente. In questa ricerca – non essendo disponibile uno standard di riferimento – è stata adottata una metodologia in accordo con Fan et al. (2010) con opportune modificazioni. Dodici provini, divisi in 4 gruppi da 3, sono stati pesati e ne è stato acquisito il tempo di transito dell'impulso ultrasonico; quindi, sono stati collocati all'interno di vasche resistenti alla corrosione, immersi in una soluzione di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) al 98%, diluito in acqua in modo da garantire un pH compreso tra 2 e 2.5. Durante il corso della prova, il pH della soluzione è stato monitorato mediante pHmetro PCE-PHD 1; la progressiva neutralizzazione dell'acidità della soluzione data dalla basicità dei provini, è stata controllata aggiungendo all'occorrenza un quantitativo sufficiente di acido puro. Per ciascuna scadenza di prova, un set di 3 campioni è stato estratto e lasciato asciugare in ambiente di laboratorio per 72 ore; infine, i provini sono stati sottoposti alle varie misurazioni.

### 4.3. Caratterizzazione multitecnica dei campioni durante i processi di invecchiamento

L'effetto dei processi di invecchiamento sulla miscela di cls costituente i provini, è stato analizzato mediante le diverse tecniche di misure elencate di seguito. In particolare, sono stati rilevati i cambiamenti delle proprietà meccaniche e fisico-chimiche del materiale al crescere dei cicli di invecchiamento e ne è stata analizzata la variazione percentuale rispetto al valore medio di riferimento misurato su provini non invecchiati (Ref). Si sottolinea che le misure sono state eseguite sulle due facce contrapposte del provino, ovvero lungo una traiettoria longitudinale passante per il baricentro del provino e nella direzione perpendicolare al getto (Fig. 4.6). In questo modo si è cercato di fugare eventuali rischi di interferenze legate a processi di segregazione degli aggregati grossi in fase di confezionamento dei provini e inoltre si è adottata una metodologia di misurazione coerente con quella applicata in situ sul caso studio.



**Figura 4.6.** Indicazione dei punti di misura A e C sulle due facce contrapposte del provino.

#### 4.3.1. Proprietà meccaniche

Per la valutazione delle proprietà meccaniche sono state utilizzate le seguenti tecniche:

- **Prova ultrasonica.** Prova di tipo non distruttivo, che consente di valutare l'uniformità del calcestruzzo, la continuità del materiale e la presenza di fessure o vuoti, le caratteristiche dinamiche fisiche della miscela. Si basa sulla misurazione del tempo necessario per trasmettere l'impulso ultrasonico da un trasduttore all'altro attraverso il materiale, e quindi sulla determinazione della velocità di propagazione dell'onda longitudinale ultrasonica,  $V_{us}$ , in m/s. Lo standard di riferimento adottato in questa ricerca è la norma UNI EN 12504-4: 2021. *Prove sul calcestruzzo nelle strutture - Parte 4:*

*Determinazione della velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici*, che disciplina il metodo di prova sul calcestruzzo indurito e si presta ad essere applicata sia ad elementi di calcestruzzo in situ sia a provini prelevati da strutture esistenti; la validità dei contenuti può essere in ogni caso estesa anche ai provini confezionati in laboratorio. In questa ricerca le misurazioni sono state eseguite con lo strumento Matest C369N, equipaggiato con sonde da 55 kHz accoppiate mediante utilizzo di gel per ultrasuoni sulla superficie precedentemente levigata. I trasduttori operano per trasmissione diretta, in quanto sono posti al centro dell'area di prova sulle facce contrapposte del provino. Per ogni provino vengono acquisite tre letture. A partire dalla misurazione del tempo di transito, è stato poi determinato il Relative Dynamic Modulus of elasticity ( $RDM_{UPTT}$ ) come calcolato nella UNI CEN/TR 15177: 2006, al punto 7.3.2:

$$RDM_{UPTT,n} = 100 \left( \frac{t_{S,0}}{t_{S,n}} \right)^2 \quad (4.1)$$

dove,

$RDM_{UPTT,n}$  è il modulo elastico dinamico dopo n cicli di invecchiamento, in %;

$t_{S,0}$  è il tempo iniziale di trasmissione dell'impulso ultrasonico attraverso il provino, in  $\mu$ s;

$t_{S,n}$  è il tempo di trasmissione dell'impulso ultrasonico attraverso il provino dopo n cicli di invecchiamento, in  $\mu$ s.

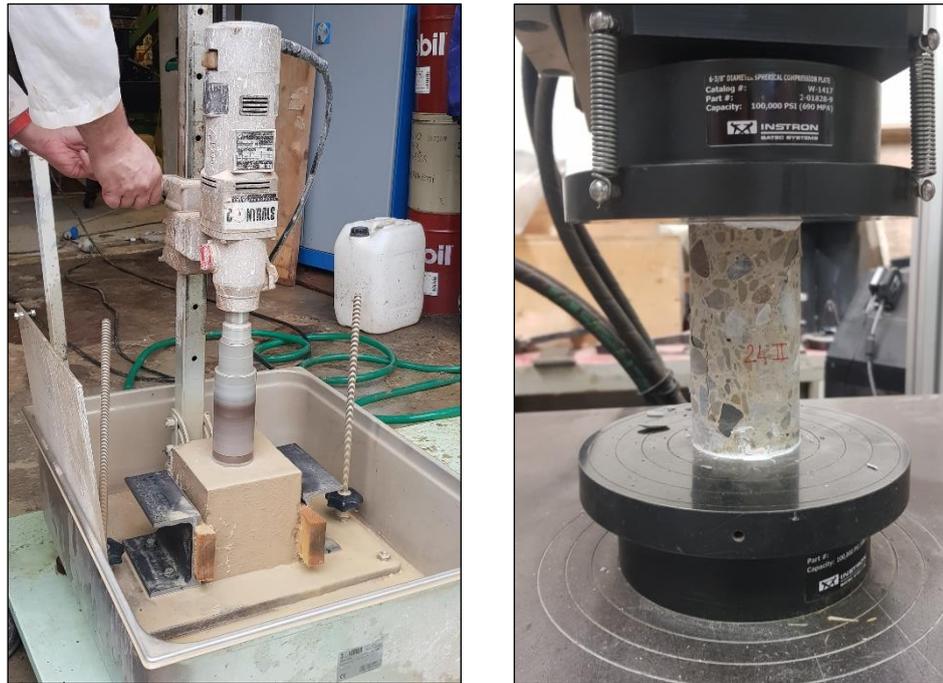
- **Prova sclerometrica.** Prova di tipo non distruttivo per la determinazione dell'indice sclerometrico  $I_r$  di un'area di cls indurito. Il parametro  $I_r$  permette di valutare lo stato corticale del cls, in termini di compattezza, omogeneità e presenza di aree con scarsa qualità o deteriorate. Il principio della prova consiste infatti nell'utilizzare la massa di un martello azionato a molla che, quando rilasciato, colpisce tramite un pistone la superficie della struttura o del provino da testare. L'indice ottenuto è un numero che esprime l'energia elastica assorbita dal cls a seguito dell'impatto. Lo standard di riferimento adottato in questa ricerca è la norma UNI EN 12504-2: 2021. *Prove sul calcestruzzo nelle strutture - Parte 2: Determinazione dell'indice sclerometrico*, che disciplina il metodo di prova su elementi di calcestruzzo indurito in situ, o su provini fissati all'interno di un sistema rigido. Nel nostro caso i provini sono stati bloccati mediante utilizzo di pressa idraulica, imponendo un carico di 3 ton così da rendere il campione solidale con il sistema della pressa. Su ciascuna delle due facce di prova, l'area

di test è stata levigata mediante pietra abrasiva e sono state acquisite 12 letture; escluso il valore massimo e quello minimo, il valore medio viene calcolato sulla 10 letture rimanenti.

- **Prova di resistenza a compressione.** Prova di tipo distruttivo per la determinazione della resistenza a compressione, eseguita in conformità alla norma UNI EN 12390-3: 2019. *Prove sul calcestruzzo indurito - Parte 3: Resistenza alla compressione dei provini.* Durante la prova i campioni sono caricati fino a rottura in una pressa universale per la prova di compressione Instron 5592, con una capacità di carico pari a 600 kN, conforme alla UNI EN 12390-4: 2019; a rottura avvenuta si registra il carico massimo sostenuto dal provino e si calcola la resistenza a compressione del calcestruzzo. In questa ricerca, la prova di compressione è stata eseguita su provini cilindrici ottenuti mediante carotaggio dai provini cubici sottoposti ai processi di invecchiamento e da quelli non invecchiati di riferimento (Ref) (Fig. 4.7a). Questo passaggio si è reso necessario per confrontare i risultati dei campioni di laboratorio con quelli delle carote estratte in situ dal caso studio, acquisendo come parametro di misura la resistenza cilindrica  $f_{car}$  [MPa]. Come per le prove precedenti, il provino cilindrico è stato ottenuto nella direzione perpendicolare a quella di getto del provino, lungo l'asse congiungente le due facce di prova contrapposte. I provini cilindrici ottenuti hanno diametro di 54 mm e sono stati rettificati in modo da rispettare il rapporto diametro:lunghezza pari a 1:2 (Fig. 4.7b). Sebbene la UNI EN 12390-1: 2021 – ovvero lo standard di riferimento per i provini da sottoporre a prova di compressione – prescriva un diametro minimo di 100 mm per i provini cilindrici, il diametro di 54 mm è stato considerato ammissibile ai fini di questa ricerca, sulla base delle evidenze pubblicate in Cristofaro et al. (2018)<sup>38</sup>. La procedura di prova è stata eseguita in accordo con la UNI EN 12390-3: 2019 adottando una variazione riguardo all'applicazione del carico: la prova non è stata infatti eseguita a velocità di carico costante (controllo di carico), ma bensì ponendo la velocità di spostamento della traversa costante e uguale a 0.5 mm/min (controllo di spostamento) così da acquisire il tratto decrescente (softening) post-rottura.

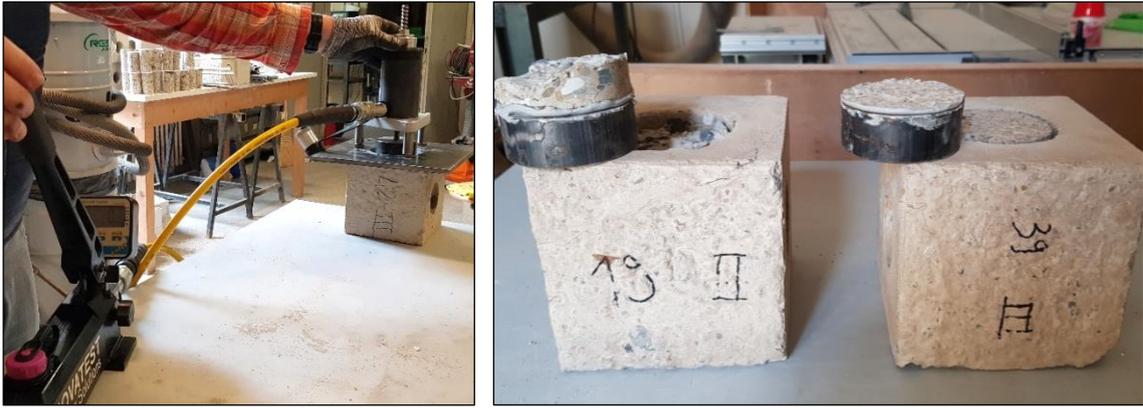
---

<sup>38</sup> Nello studio in oggetto, 232 provini di diametro variabile tra 44 e 104 mm sono stati sottoposti a prova di resistenza a compressione. Eccetto il primo gruppo di campioni (diametro 44 mm) che ha dimostrato una maggiore incertezza di dati dovuta al disturbo degli aggregati, i diametri maggiori non hanno evidenziato significative divaricazioni. In particolare, il gruppo di provini con diametro 54 mm restituisce un CoV pari al 19% sui valori di resistenza a compressione, mentre i provini con diametro 104 mm denotano un CoV pari a 17%.



**Figura 4.7.** a) Carotaggio dei campioni standard; b) provini cilindrici ottenuti, Ø 45 mm, da sottoporre a prova di compressione.

- **Prova di pull-off.** Prova di tipo semi-distruttivo consistente in una prova di aderenza a strappo, per la stima della resistenza a trazione dello strato corticale del cls. Questo test è particolarmente efficace per valutare i danni riportati dalle superfici, in termini di compattezza e di adesione al substrato. Per l'esecuzione del test è stato utilizzato lo strumento Novatest Kit Pull-Off 500, con piastre personalizzate di diametro 75 mm. Nella fase preliminare, sulla superficie di prova è stata realizzata una incisione circolare del medesimo diametro della piastra e profondità 2 cm circa, in modo da svincolare l'area di prova dalla superficie contigua. Sull'area incisa è stata poi incollata la piastra metallica mediante adesivo epossidico bicomponente Sikadur®-31 CF. Dopo 24 ore, la piastra viene collegata al perno di tiro e attraverso il martinetto viene applicata mediante pompa a leva una forza di estrazione fino allo strappo della piastra; il picco massimo di pressione raggiunta (espresso in bar) consente di determinare la resistenza a trazione del provino (Fig. 4.8). In particolare, la pressione applicata (bar) viene convertita in un carico espresso in tonnellate-forza in funzione della legge di conversione propria dello strumento, che, divisa per la superficie della piastra di tiro, restituisce la trazione diretta superficiale sopportata dal materiale.



**Figura 4.8.** Esecuzione di prova pull-off ed esempi di strappi verificatisi a diverse profondità.

#### 4.3.2. Proprietà fisico-chimiche

Le variazioni della microstruttura del materiale durante i cicli di invecchiamento sono state indagate con le tecniche seguenti:

- **Determinazione della variazione di massa.** La variazione di massa durante i cicli di invecchiamento è stata determinata mediante pesatura dei provini con una bilancia di risoluzione pari a 0.1 g. Per rendere significativo il confronto dei dati acquisiti sullo stesso provino a step di misura diversi, si è cercato di porre particolare attenzione affinché le condizioni di umidità del cls fossero mantenute congruenti tra loro. A questo proposito la UNI EN 12390-7: 2021. *Prove sul calcestruzzo indurito - Parte 7: Massa volumica del calcestruzzo indurito*, distingue tre stati del cls indurito in base alle quali è possibile determinare la massa di un provino: come ricevuto, saturo d'acqua, essiccato in stufa. Per la condizione di massa satura e massa asciutta, il parametro di raggiungimento della massa costante è una variazione inferiore allo 0.2% tra due pesate eseguite a 24 h di distanza. Nel caso di un confronto tra la massa del provino asciutto, condizionato in ambiente di laboratorio, e lo stesso provino dopo l'esecuzione di cicli bagnato/asciutto, alcune difficoltà sono state riscontrate nello stabilire le modalità di asciugatura per eliminare l'acqua assorbita. In questi casi è stata adottata un'asciugatura in stufa ventilata a 65 °C, per il numero di giorni necessario a riportare la massa del provino allo stato di massa asciutta costante.

- **Misurazione della profondità di carbonatazione.** La profondità di carbonatazione è stata misurata – sia per la caratterizzazione dei provini invecchiati, sia in situ per la caratterizzazione degli elementi resistenti dell'edificio – su provini cilindrici estratti mediante carotaggio. Sulle carote asciugate, viene spruzzata della soluzione con

fenolftaleina all'1%, quindi si procede con le misurazioni. La profondità di carbonatazione  $d_{k, \text{point}}$  è stata misurata in 8 punti lungo il fronte di carbonatazione, localizzati dividendo il bordo della faccia della carota in 8 parti uguali; la misurazione per ciascun punto deve avere precisione di 0.5 mm ed è eseguita mediante utilizzo di un calibro. In caso di aggregati densi o porosità localizzate sul punto di misura, il procedimento di misura è normato dalla UNI EN 12390-12: 2020, punto 10. La profondità di carbonatazione media del provino  $d_{k, \text{spec}}$  viene calcolata come segue ed espressa al più prossimo 0.1 mm. Il legame tra  $d_k$  e il tempo di esposizione  $t$  (nella camera climatica o nel sito naturale), è espresso dalla formula seguente:

$$d_k = a + k_c \sqrt{t} \quad (4.2)$$

dove,

$d_k$  è la profondità di carbonatazione media al tempo  $t$ , in mm;

$a$  intercetta in mm;

$k_c$  è il coefficiente di carbonatazione in condizioni accelerate (mm/giorni<sup>1/2</sup>) o naturali (mm/anni<sup>1/2</sup>);

$t$  è il tempo di esposizione, in condizioni accelerate (giorni) o naturali (anni).

#### 4.3.3. Proprietà di permeabilità ai liquidi

Le proprietà di trasporto dell'acqua allo stato liquido da parte del materiale sono state testate mediante le tecniche seguenti:

- **Misura dell'assorbimento di acqua per capillarità.** Questa prova, normata dalla UNI EN 15801: 2010. *Conservazione dei beni culturali - Metodi di prova - Determinazione dell'assorbimento dell'acqua per capillarità*, disciplina un metodo per determinare l'assorbimento di acqua per capillarità di materiali inorganici porosi sia non trattati, che sottoposti a trattamenti o invecchiamenti. Il principio del test è quello di porre la superficie di prova a contatto con l'acqua per un tempo prestabilito e misurare la quantità e velocità di assorbimento del provino. In questa ricerca la prova è stata effettuata sulle carote ottenute per carotaggio dai provini cubici. Le carote sono state condizionate in una stufa ventilata a 60 °C fino al raggiungimento della massa costante; quindi, sono state poste all'interno di una teca, poggiate su uno spessore di carta da filtro di almeno 5 mm. Nel recipiente è stata aggiunta acqua deionizzata fino alla completa saturazione dello strato di posa. I provini sono stati pesati prima di iniziare il test, con un'accuratezza di 0.1

g, e poi a intervalli di 10, 20, 40, 80, 160, 320 minuti e infine dopo 24 ore; prima di ogni pesatura l'acqua in eccesso sulla superficie di assorbimento è stata tamponata con una pelle di daino umida. I dati acquisiti sono stati restituiti mediante il grafico della curva di assorbimento per capillarità, che riporta la quantità di acqua assorbita per capillarità rispetto alla massa (*water uptake*, WU) in funzione della radice quadrata del tempo di assorbimento, dove WU [%] è calcolato come segue:

$$WU = 100 \frac{(m_n - m_0)}{m_n} \quad (4.3)$$

dove,

$m_n$  è la massa del provino al tempo di assorbimento  $t_n$ , in kg;

$m_0$  è la massa del provino asciutto, in kg.

Inoltre, solo per la caratterizzazione in situ del caso studio, è stata impiegata la prova seguente:

- **Misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto.**

La prova è normata dalla UNI 11432: 2011. *Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto*, che definisce un metodo per la determinazione della capacità di assorbimento di acqua di un materiale lapideo, naturale e non, per unità di superficie in funzione del tempo. La prova avviene mediante contatto, a pressione costante, di una spugna imbibita con acqua deionizzata (spugna di contatto) con la superficie del materiale; in questa ricerca è stata utilizzata una spugna di 5.8 cm di diametro a umido. L'esecuzione della prova è stata svolta in accordo con il punto 6.1 della norma "Metodologia di prova - In situ con bilancia", scegliendo un tempo di contatto pari a 60 secondi. La quantità di acqua assorbita, WA ( $\text{g}/\text{cm}^2 \text{ s}$ , o più comunemente  $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ h}$ ), viene calcolata come segue:

$$WA = \frac{(P_i - P_f)}{S t} \quad (4.4)$$

dove,

$P_i$  è il peso iniziale della spugnetta, in g;

$P_f$  è il peso finale della spugnetta, in g;

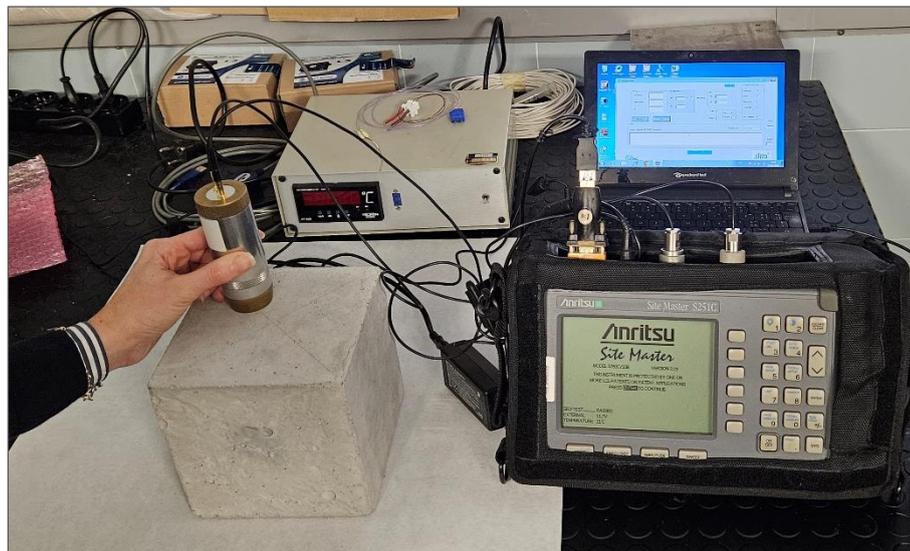
$S$  è la superficie di contatto della spugna, in  $\text{cm}^2$ ;

$t$  è il tempo di contatto, in s.

#### 4.3.4. Proprietà dielettriche

Le modificazioni delle proprietà dielettriche del materiale, sottoposto ai diversi cicli di invecchiamento, sono state indagate come di seguito:

- **Tecnica della Dielettrometria in campo Evanescente (EFD).** Questa tecnica si basa sulla spettroscopia dielettrica e costituisce un metodo di misura non invasivo a microonde che sfrutta il contrasto dielettrico tra l'acqua e il materiale ospite asciutto; può essere utilizzato su materiali porosi in situ e su provini di laboratorio. In questa ricerca, le misurazioni sono state eseguite con lo strumento SUSI-R<sup>®</sup><sup>39</sup>, un sistema che impiega una sonda risonante operante a microonde (1-1.5 GHz) collegata un analizzatore di rete scalare che misura la risposta della sonda (parametro di dispersione/diffusione S21), il tutto gestito da un software dedicato (Fig. 4.9).



**Figura 4.9.** Sistema SUSI-R<sup>®</sup>, composto da una sonda risonante e da un analizzatore scalare collegato a un PC con software di acquisizione dati.

Inizialmente sviluppato per l'indagine di intonaci e pitture murali (Olimi et al., 2006), il sistema SUSI è stato poi applicato anche a cls e malte cementizie, consentendo di misurare ed elaborare in tempo reale l'umidità sub-superficiale del materiale (fino a una profondità di circa 2 cm) e di rilevare la presenza di sali (Bouichou et al., 2018; Riminesi et al., 2017). Nello specifico la misura si acquisisce mediante un contatto puntuale della sonda con il materiale, e richiede un tempo di acquisizione di circa 30 s. Il volume di

<sup>39</sup> [https://www.e-rihs.it/evanescent-field-dielectrometry-efid-2/?et\\_fb=1&PageSpeed=off](https://www.e-rihs.it/evanescent-field-dielectrometry-efid-2/?et_fb=1&PageSpeed=off).

materiale indagato consiste in una semisfera di raggio massimo pari a 2 cm.

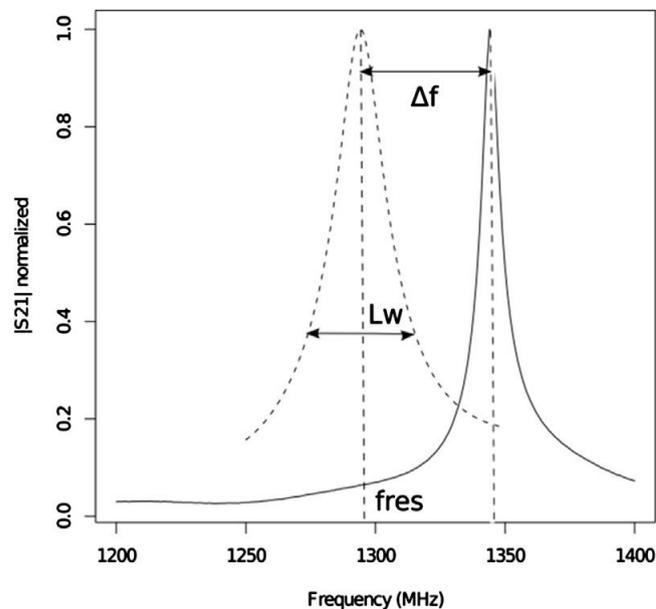
Le proprietà risonanti della sonda sono la frequenza di risonanza,  $f_r$ , e il fattore di qualità,  $Q$  (ovvero l'ampiezza a 3dB della curva di risonanza), misurate dall'analizzatore.  $\Delta f_r$  corrisponde allo shift tra la frequenza di risonanza nel materiale e nell'aria, visibile in Figura 4.10 e calcolato come segue:

$$\Delta f_r = \frac{f_0 - f_r}{f_0} \quad (4.5)$$

dove,

$f_r$  è la frequenza di risonanza nel materiale, in F/m;

$f_0$  è la frequenza di risonanza nell'aria, in F/m.



**Figura 4.10.** Risultati nella dielettrometria risonante. La curva tratteggiata corrisponde alla risposta della sonda applicata su un materiale rispetto alla misura in aria (linea continua) (Bouichou et al., 2018).

Le proprietà risonanti,  $f_r$  e  $Q$ , sono correlate alla permittività del materiale, ovvero alla costante dielettrica (o permittività elettrica),  $\epsilon'$ , e alla perdita dielettrica,  $\epsilon''$ . Queste ultime sono a loro volta influenzate dal contenuto di umidità e dalla salinità; quindi, a partire da  $f_r$  e  $Q$  è possibile calcolare il Moisture Content (MC) e Salinity Index (SI) del materiale indagato. L'indice MC risulta, infatti, essere correlato a  $\Delta f_r$  mediante la seguente equazione (Di Tullio et al., 2010):

$$MC = \alpha + \beta \Delta fr \quad (4.6)$$

dove,

$\alpha$  e  $\beta$  sono delle costanti ottenute dalle misure dielettriche con due differenti contenuti di acqua, a secco e a saturazione.

La misura del contenuto di umidità è restituita, in prima battuta, tramite un indice di Moisture Content, MC, nel range 1-10; dopo la calibrazione della misura sul materiale di riferimento allo stato secco e allo stato saturo, tale indice può essere convertito in una misura assoluta corrispondente al contenuto di umidità gravimetrico o massa gravimetrica del contenuto di acqua (MCg % massa).

La misura dell'indice di salinità, SI, risulta invece essere correlata alle proprietà risonanti tramite la seguente equazione (Riminesi et al., 2017):

$$SI = \frac{fr f0}{2 \Delta fr^2} \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) \quad (4.7)$$

L'indice SI consiste in una misura semi-quantitativa, nel range 1-10, direttamente correlata alla conducibilità degli elettroliti presenti nel materiale. Il valore 1 corrisponde alla conducibilità di una soluzione con elettroliti pari a circa  $0.4 \text{ Sm}^{-1}$  (acqua pura), mentre il valore 9 corrisponde a una conducibilità pari a  $10 \text{ Sm}^{-1}$  (soluzione acquosa a 2 mol/L di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ). È stato dimostrato che l'indice di salinità diviene pressoché indipendente dal contenuto di umidità per valori di MCg superiori al 3% (Di Tullio et al., 2010).

Per eseguire la calibrazione delle misure del contenuto di umidità sono state eseguite 3 serie di misure su un provino di riferimento: la prima serie sul campione condizionato in ambiente di laboratorio ( $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 60% umidità relativa); la seconda serie dopo 17 giorni di asciugatura in una stufa ventilata a  $56 \text{ }^\circ\text{C}$ ; la terza dopo 10 giorni di immersione in acqua deionizzata a  $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le tempistiche in oggetto hanno garantito di operare sullo strato corticale del provino (ovvero  $\sim 2 \text{ cm}$  di profondità interessati dalla misurazione) rispettivamente nella condizione di laboratorio, allo stato di massa secca e allo stato saturo. Per una descrizione dettagliata della procedura si rimanda al Capitolo 6. Per quanto riguarda l'acquisizione delle misure, queste sono state eseguite, per ogni provino, sulle due facce contrapposte già testate con le altre tecniche; su ogni lato sono state acquisite 5 misure, su un'area di  $5 \text{ cm}^2$  (Fig. 4.11).



**Figura 4.11.** Schema delle misure dielettrometriche in campo evanescente eseguite su due facce contrapposte di ciascun provino.

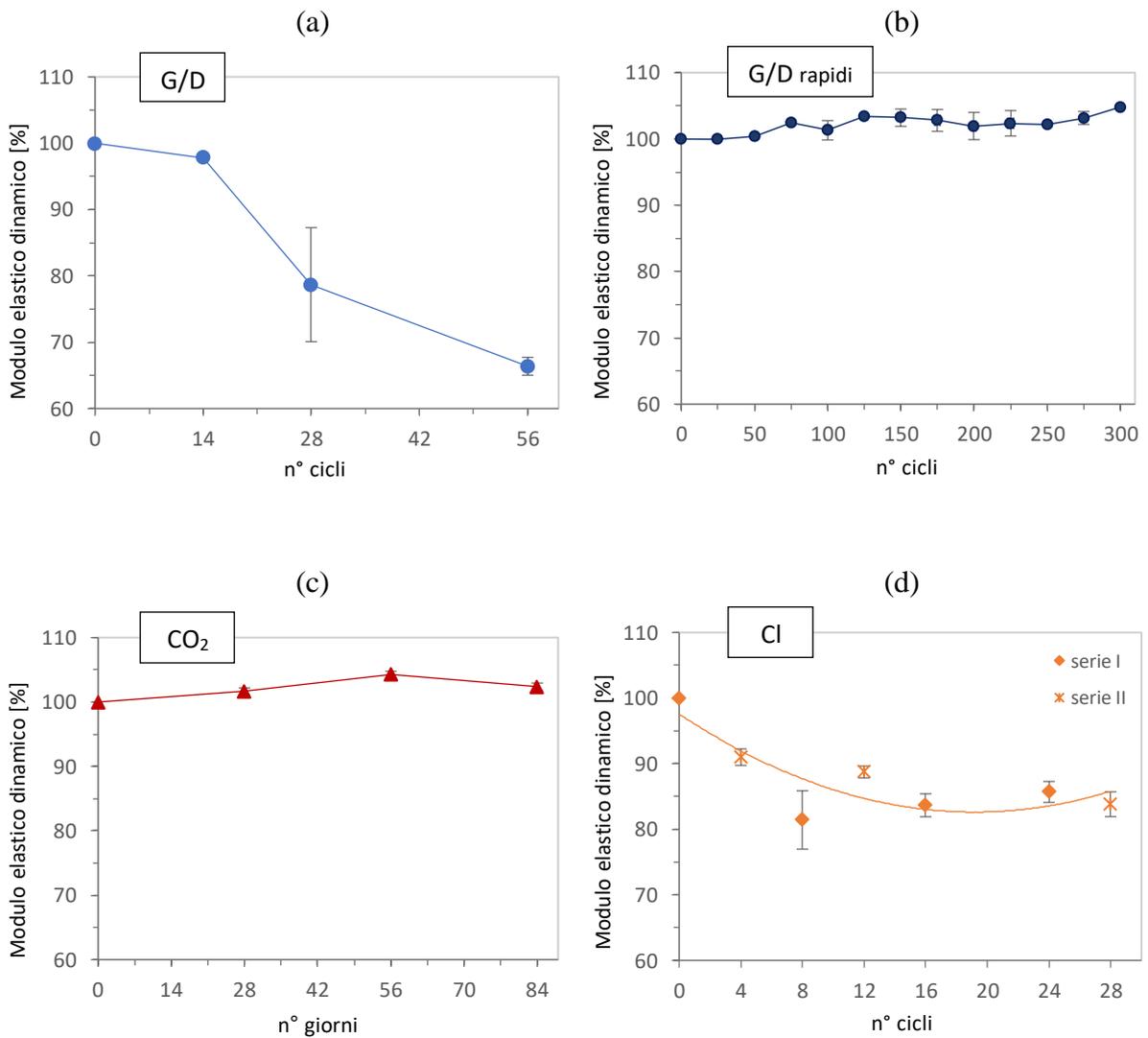
## 5. Risultati e discussione

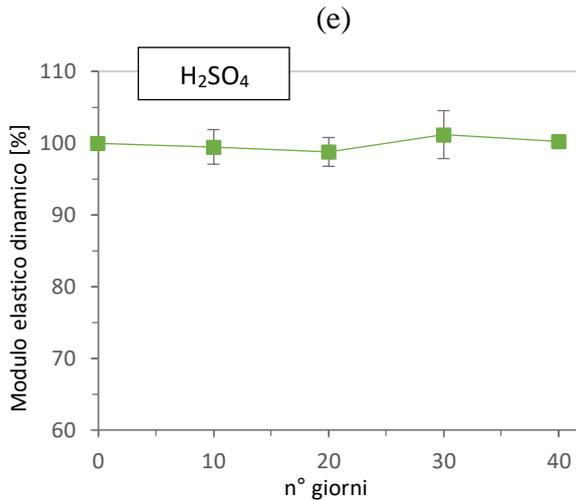
Di seguito si presentano i risultati delle misure di caratterizzazione multitecnica eseguite sui provini sottoposti ai diversi processi di invecchiamento. I risultati delle prove sono stati elaborati in modo da descrivere i cambiamenti delle proprietà meccaniche e fisico-chimiche del materiale al crescere dei cicli di invecchiamento, evidenziandone la variazione percentuale rispetto al valore iniziale misurato sui provini non invecchiati (Ref). A margine dei grafici di variazione percentuale, per ciascuna proprietà analizzata, viene inoltre presentato un grafico a barre che confronta la variazione finale del parametro rilevata al termine dei diversi cicli di invecchiamento, e cioè, rispettivamente, dopo 56 cicli di gelo/disgelo da 24 h, 300 cicli di gelo/disgelo rapidi, 84 giorni di esposizione all'1% di CO<sub>2</sub>, 28 cicli di immersione in soluzione satura di cloruro di sodio, 40 giorni di immersione in soluzione di acido solforico. Questo confronto ha permesso di condurre una valutazione semi-quantitativa dell'impatto che ciascun meccanismo di deterioramento produce sulle diverse proprietà del cls. Oltre alla variazione percentuale, per ciascuna proprietà del materiale, viene rappresentata anche la variazione assoluta del parametro rappresentativo al crescere dei cicli di invecchiamento, espressa nell'unità di misura del parametro stesso. L'andamento del parametro nel regime temporale accelerato viene confrontato con un *threshold* corrispondente al valore medio acquisito sull'edificio reale, ovvero alla prestazione del materiale dopo un tempo di vita  $T_a$  pari a 44 anni. In questo modo, pur nell'impossibilità di istituire una correlazione tra i tempi dell'invecchiamento naturale e accelerato, è stato valutato se – e a che punto del processo accelerato – è stato raggiunto il decadimento di prestazione rilevato sull'edificio reale, e se tali evidenze risultino in accordo con le classi di esposizione ambientale assunte per l'edificio.

## 5.1. Proprietà meccaniche

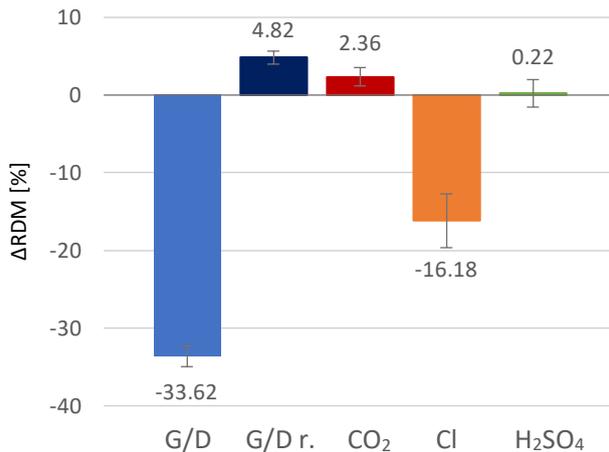
### 5.1.1. Variazione dei parametri durante gli invecchiamenti accelerati

La caratterizzazione meccanica dei provini mediante una metodologia di misurazione multitecnica ha consentito di indagare l’impatto delle diverse azioni ambientali sul deterioramento dei provini, nello strato prettamente corticale (prova sclerometrica e di trazione superficiale con pull-off) o per l’intero spessore dell’elemento (prova ultrasonica), e sulla resistenza finale a compressione. Per quanto riguarda la trasmissione dell’impulso ultrasonico, i cambiamenti indotti dai cicli di invecchiamento sulla compattezza del materiale sono evidenziati dalla variazione del Relative Dynamic Modulus of elasticity,  $RDM_{UPTT}$  (Figg. 5.1-5.2).





**Figura 5.1 a-e.** Variazione del Modulo elastico dinamico (RDM) dei provini soggetti a: **a)** cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; **b)** cicli di gelo/disgelo rapidi; **c)** carbonatazione accelerata; **d)** cristallizzazione di cloruro di sodio; **e)** attacco di acido solforico.



**Figura 5.2.** Variazione del Modulo elastico dinamico (RDM) al termine delle prove di invecchiamento accelerato, per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), gelo/disgelo con cicli rapidi (G/D r.), carbonatazione (CO<sub>2</sub>), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Come visibile dai grafici in Figura 5.1, la maggiore riduzione di RDM si evidenzia nel caso dell’invecchiamento con cicli di gelo/disgelo di 24 h (Fig. 5.1a), dove il Modulo si mantiene pressoché costante fino al primo step di misura (14 cicli) per poi decrescere gradualmente fino al 66% circa del valore iniziale, in corrispondenza di 56 cicli di gelo/disgelo. Riguardo alla valutazione della riduzione di RDM, lo standard di riferimento della prova (UNI CEN/TR 15177: 2006) assume  $RDM_{UPTT, 56 \text{ cicli}}$  come indicatore del danno microstrutturale interno al termine della prova di invecchiamento, tuttavia non fornisce dei range di riferimento per qualificare la resistenza del materiale al gelo-disgelo; il rapporto della prova prevede infatti che siano riportati almeno l’andamento di RDM e

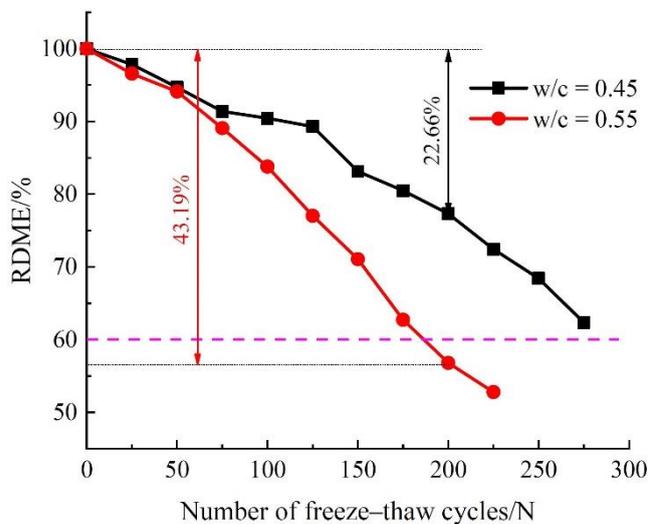
la variazione della massa in termini di *water uptake* al tempo 0 e ai vari step di misura, insieme all'osservazione visiva del deterioramento superficiale del materiale (fessurazioni, *scaling* attorno all'aggregato grosso). A titolo di comparazione, si evidenzia che nel caso di test con cicli rapidi di gelo/disgelo, la norma ASTM C666: 2015 adotta come termine ultimo della prova l'esecuzione di 300 cicli o in alternativa una riduzione del Relative Dynamic Modulus of elasticity fino al raggiungimento del 60% del valore iniziale, considerando quindi tale limite come soglia di collasso del campione. In questo studio, l'analisi visiva dei provini non ha evidenziato l'insorgere di segni di degrado significativi e in particolare di *scaling* superficiale, ma piuttosto un accentuarsi delle porosità già esistenti, come visibile in Figura 5.3. Infine, una notazione riguardo al valore della deviazione standard di  $RDM_{UPTT, 28 \text{ cicli}}$  che risulta pari a 8.6% e quindi molto più elevata rispetto agli altri due step di misura. La maggiore dispersione dei dati all'interno della terna dei provini è dovuta a uno dei campioni che ha dimostrato una minore vulnerabilità rispetto all'azione di deterioramento, con una riduzione della velocità di propagazione  $V_{us}$  di circa il 5% rispetto al 13-15% riscontrato negli altri due provini (vedi anche Par. 5.1.2, Fig. 5.19a).



**Figura 5.3.** Deterioramento tipo delle superfici del provino al termine della prova di invecchiamento con cicli di gelo/disgelo. A sx il provino 26II, lato B, prima della prova; a dx dopo 56 cicli di gelo/disgelo. Al termine della prova si riscontra un accentuarsi delle porosità superficiali già esistenti e la formazione di alcune nuove porosità (in evidenza), mentre non sono riscontrabili fratture e/o fenomeni di *scaling*.

Nel caso della prova di gelo/disgelo con cicli rapidi, eseguita in conformità allo standard

ASTM C666: 2015, si riscontra un andamento del valore medio di RDM gradualmente crescente, con un incremento pari a +4.82% al termine dei 300 cicli (Fig. 5.1b). Questa evidenza suggerisce una sostanziale non efficacia della prova, verosimilmente dovuta al mancato raggiungimento delle temperature prescritte dalla norma per la fase di congelamento e di scongelamento al centro del provino, pari a  $-18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $+4 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>40</sup>. Al termine della prova i campioni risultano infatti non aver subito un danno interno strutturale, diversamente da quanto atteso secondo la letteratura (Zhang et al., 2021), ma piuttosto un aumento di compattezza dovuto al processo di idratazione del cemento immerso in acqua. Come riferimento, si riporta in Figura 5.4 un esempio di variazione di RDM ottenuto sottoponendo a cicli di gelo/disgelo rapidi dei provini, realizzati con cemento classe 425 e rapporto a/c pari a 0.45 e 0.55. Come visibile, il modulo elastico decresce gradualmente e, dopo 75 cicli, assume un coefficiente di variazione decisamente maggiore nel caso di a/c = 0.55. Dopo 200 cicli, i campioni con a/c pari a 0.55 evidenziano una riduzione di RDM pari a 43.2%, mentre quelli con a/c pari a 0.45 raggiungono una riduzione del 37.6% solo dopo 275 cicli.



**Figura 5.4.** Variazione del Modulo elastico dinamico (RDM) in funzione dei cicli di gelo/disgelo rapidi per a/c 0.45 e 0.55 (da Zhang et al., 2021).

Per quanto riguarda l'invecchiamento tramite carbonatazione accelerata, si evidenzia un graduale incremento del valore medio di RDM, che dopo 84 giorni di esposizione alla

<sup>40</sup> Come già evidenziato al Paragrafo 4.2, il monitoraggio della temperatura al centro dei provini non è stato effettuato per mancanza di termocoppie o sensori di temperatura equivalenti, idonei per l'operazione. Il raggiungimento delle temperature prescritte è stato quindi tentato mediante il controllo della temperatura dell'aria all'interno della camera climatica, applicando un range di temperatura indicato in letteratura (Yan et al., 2018) come adeguato a ottenere la corretta oscillazione termica all'interno di provini cubici di lato 10 cm.

CO<sub>2</sub> denota un aumento del 2.36% (Fig. 5.1c). Questo risultato è in linea con i cambiamenti della struttura porosa del materiale, che a seguito del processo di carbonatazione subisce una parziale occlusione delle microporosità capillari (diametro 0.01-0.1 μm) per effetto della precipitazione di carbonato di calcio (risultato della reazione tra Ca(OH)<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) e per l'incremento dei prodotti C-S-H (García-Lodeiro et al., 2021). Queste modificazioni determinano quindi una maggiore compattezza dello strato corticale e, complessivamente, una riduzione del tempo di attraversamento dell'onda ultrasonica. Il deterioramento causato dal metodo di invecchiamento con cicli di bagnato/asciutto in soluzione satura di cloruro di sodio, è ben leggibile nel grafico della variazione di RDM presentato in Figura 5.1d. Una notazione è necessaria riguardo alla rappresentazione dei risultati, che sono contraddistinti come “serie I” e “serie II”. La prova di invecchiamento è stata infatti eseguita in due fasi, in quanto i risultati della prima serie di test hanno suggerito l'opportunità di infittire i punti di misura: la prima serie è quindi contraddistinta da step di misura a 8, 16 e 24 cicli, mentre la seconda a 4, 12 e 28 cicli; l'andamento complessivo del parametro è stato poi rappresentato mediante una linea di tendenza in forma di equazione polinomiale di secondo grado. Come visibile, il valore medio di RDM tende a un graduale decremento fino a un tempo di invecchiamento pari a 16 cicli (-16.34%), dopodiché resta pressoché costante fino al termine della prova, quando RDM<sub>UPTT, 28 cicli</sub> risulta inferiore del 16.18% rispetto al valore iniziale. Questo andamento denota un'accumulo di danno interno al materiale dovuto alla formazione di microfessurazioni attribuibili alle tensioni interne causate dalla cristallizzazione dei sali durante la fase di evaporazione. Si evidenzia che in altre sperimentazioni eseguite con una concentrazione di NaCl inferiore (Chen et al., 2023), la fase di decremento del valore di RDM<sub>UPTT</sub> è preceduta da una fase iniziale di non alterazione del parametro o addirittura di leggero miglioramento, dovuto all'effetto inizialmente benefico di pore-blocking esercitato dalla formazione di halite, che si esaurisce una volta raggiunta la soglia critica di cicli di immersione. Una notazione riguardo al valore medio di RDM per 8 cicli di invecchiamento, che si colloca decisamente al di sotto della linea di tendenza, e risulta essere il valore medio più basso ottenuto ai vari step di misura, con un'ampia deviazione standard pari a 8.1%. La maggiore dispersione dei dati all'interno della terna dei provini è in questo caso dovuta a uno dei campioni che ha subito un accentuato deterioramento, con una riduzione della velocità di propagazione  $V_{us}$  di circa il 13%.

Infine, nel caso dei provini esposti alla soluzione acida con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> si registra una seppur leggera instabilità del Modulo elastico dinamico dovuta a un'oscillazione della velocità

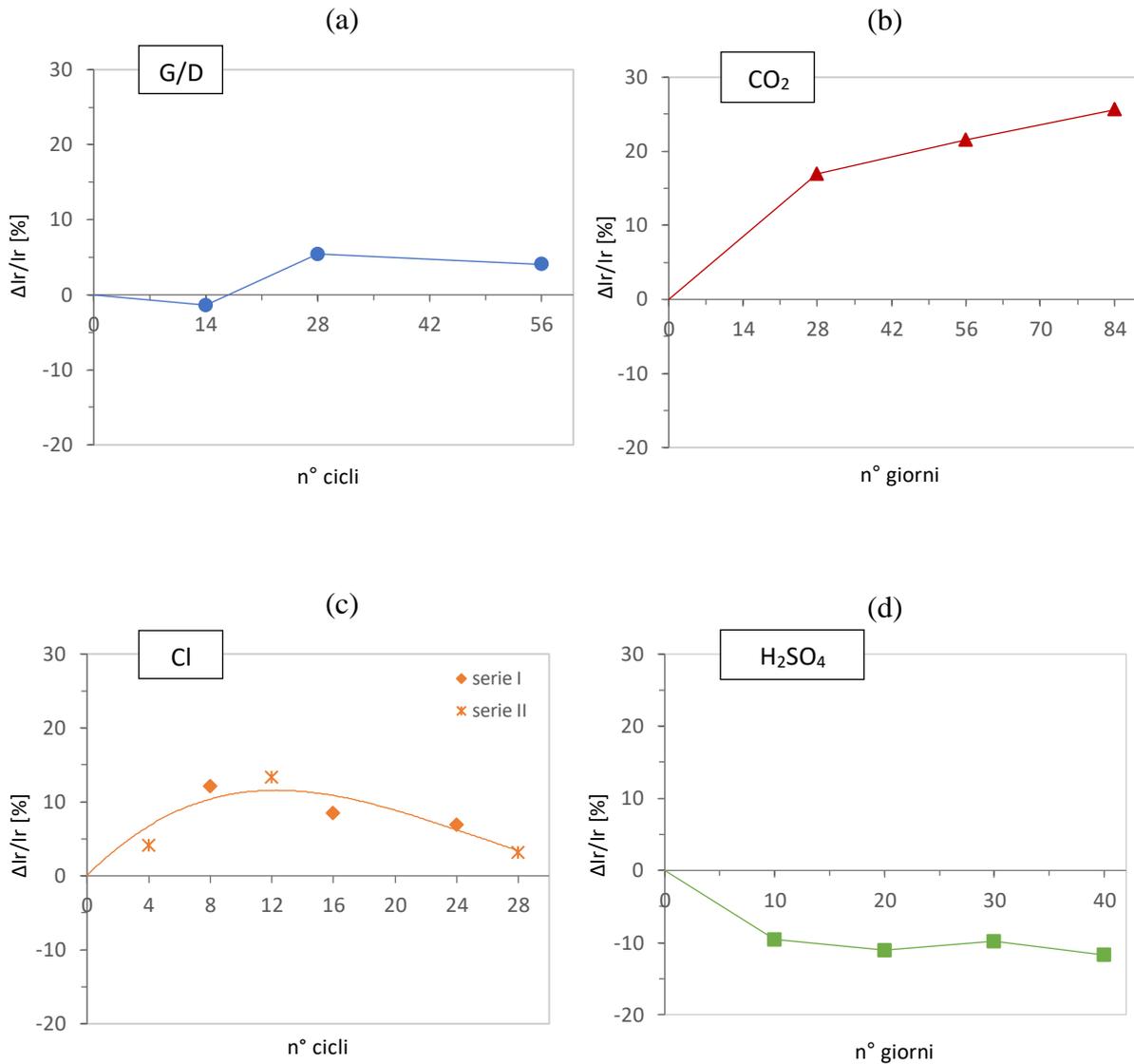
di trasmissione degli ultrasuoni compresa nell'intervallo di  $\pm 1\%$ : al termine della prova  $RDM_{UPTT, 40 \text{ giorni}}$  risulta incrementato del 0.22% (Fig. 5.1e). Questo andamento appare in linea con lo studio di Fan et al. (2010), che graficizzando la variazione di RDM di provini standard immersi in soluzioni acide con diversi pH (1.5, 2.5 e 3.5) evidenzia una fase iniziale di instabilità, una stabilizzazione del valore e quindi una fase di decremento; più precisamente la variazione del Modulo acquisce significatività dopo un periodo di immersione di 25 giorni per la soluzione con pH 1.5 e di 55 giorni per le soluzioni con pH 2.5 e 3.5<sup>41</sup>. Poiché in questa sperimentazione i provini sono condizionati in soluzione acida con pH compreso tra 2.0 e 2.5, risulta quindi plausibile ritenere che il tempo di immersione totale, pari a 40 giorni, non sia stato sufficiente per produrre un danno interno misurabile tramite la prova ultrasonica.

In Figura 5.2 viene riassunto l'esito delle prove: complessivamente, considerando  $RDM_{UPTT}$  come indicatore del danno interno del materiale, possiamo quindi individuare la prova di invecchiamento per cicli di gelo/disgelo come quella più impattante, con una riduzione progressiva del valore medio del modulo elastico relativo fino a -34% circa per 56 cicli; a seguire i cicli di bagno/asciutto con immersione in soluzione satura di NaCl, che hanno determinato un decremento di RDM pari a -16% circa, raggiunto già dopo 16 cicli e mantenuto pressoché costante fino al termine di 28 cicli; nel caso della carbonatazione accelerata l'aumento di compattezza dello strato corticale carbonatato genera un lieve incremento del valore di RDM (+2.36% dopo 84 giorni); invece, dopo la prova di immersione in soluzione acida con  $H_2SO_4$ , non è stata rilevata pressoché alcuna modificazione del modulo elastico verosimilmente poiché in caso di acidificazione con pH 2.0÷2.5, il tempo di immersione di 40 giorni non risulta sufficiente per percepire una variazione significativa di RDM. Infine, si assume che la prova di gelo/disgelo con cicli rapidi si sia dimostrata inefficace per mancato raggiungimento della temperatura di congelamento all'interno dei provini.

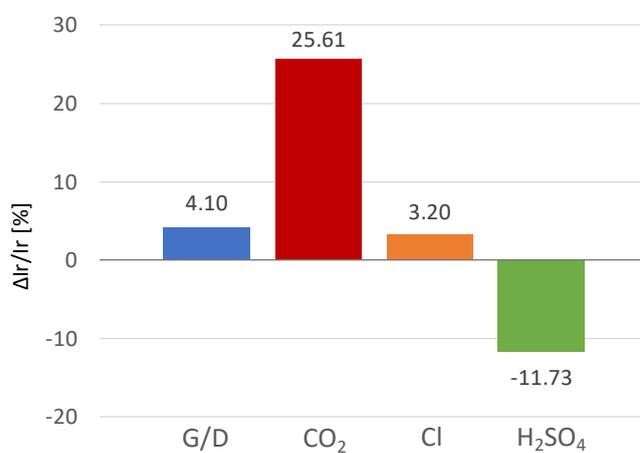
La modificazione della compattezza dello strato corticale dei provini esposti ai diversi meccanismi di deterioramento è ben leggibile nei grafici della variazione dell'indice sclerometrico  $I_r$ , presentati nelle Figure 5.5-5.6.

---

<sup>41</sup> I risultati presentati in Fan et al. (2010) si riferiscono a provini prismatici di dimensioni 150x150x300 mm, immersi in una soluzione di  $H_2SO_4 + HNO_3$  con pH 1.5 (tempo di immersione totale 130 giorni) e pH 2.5 e 3.5 (tempo di immersione totale 180 giorni).



**Figura 5.5 a-d.** Variazione dell'Indice sclerometrico  $I_r$  dei provini soggetti a: **a)** cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; **b)** carbonatazione accelerata; **c)** cristallizzazione di cloruro di sodio; **d)** attacco di acido solforico.



**Figura 5.6.** Variazione dell'Indice sclerometrico  $I_r$  al termine delle prove di invecchiamento accelerato per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), carbonatazione (CO<sub>2</sub>), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Come visibile, l'unica riduzione dell'indice  $I_r$  è prodotta dall'esposizione dei prodotti alla soluzione di acido solforico, mentre un incremento superiore al 20% del valore iniziale di riferimento è registrato con il meccanismo di carbonatazione accelerata. In particolare, considerando i cicli di gelo/disgelo di 24 h (Fig. 5.5a), si può osservare come l'indice  $I_r$  inizialmente non dimostri pressoché alcuna variazione, per poi subire un lieve incremento di circa il 5% in corrispondenza di 28 cicli e mantenere tale incremento fino al termine della prova (+4.10% dopo 56 cicli). Diversamente da quanto atteso dai risultati di letteratura (Zarzuela et al., 2023a), il deterioramento microstrutturale evidenziato con la prova ultrasonica non ha perciò determinato una propagazione delle microfessurazioni sulla superficie tale da modificarne la compattezza; questo risulta coerente con l'assenza di segni visibili di fenomeni di fratture o *scaling* superficiale documentata in Figura 5.3. Data la sostanziale inefficacia della prova di invecchiamento con i cicli di gelo/disgelo rapidi, sui provini sottoposti a tale prova non è stata effettuata alcuna misurazione sclerometrica.

Nel caso dell'invecchiamento mediante carbonatazione accelerata, si verifica – come atteso – un incremento progressivo dell'indice  $I_r$  dovuto alla maggiore 'compattezza' dello strato superficiale carbonatato. Come precedentemente evidenziato, ciò è da imputarsi alla parziale occlusione dei pori capillari nella classe di diametro 0.01-0.1  $\mu\text{m}$ , per effetto della precipitazione di carbonato di calcio e dell'incremento dei prodotti C-S-H. In particolare, l'indice sclerometrico aumenta velocemente durante la prima fase di esposizione alla  $\text{CO}_2$  e raggiunge un incremento del 16.9% dopo 28 giorni di carbonatazione (Fig. 5.5b). Successivamente l'incremento è costante, seppure di minore entità, fino al termine della prova: dopo 84 giorni di esposizione  $I_r$  ha raggiunto un valore pari a +25.6% rispetto al valore iniziale. Il dato risulta coerente con quanto rilevato in studi precedenti, sebbene una comparazione puntuale non sia possibile a causa delle diverse concentrazioni di  $\text{CO}_2$  e dei diversi tempi di esposizione adottati: tra questi, Kim et al. (2009) misura un incremento di  $I_r$  pari a circa il 15% dopo 90 giorni di esposizione al 4% di  $\text{CO}_2$  su provini con rapporto a/c pari a 0.46; Zarzuela et al. (2023a) misura un incremento compreso tra il 20 e il 30% su 5 diverse tipologie di miscele con a/c variabile tra 0.45 e 0.58, esposte al 25% di  $\text{CO}_2$  per 30 giorni.

La variazione di  $I_r$  durante il processo di invecchiamento con cicli di immersione nella soluzione satura di NaCl, riflette in modo molto chiaro il meccanismo di azione della cristallizzazione di cloruri nei cicli bagnato/asciutto (Fig. 5.5c). Infatti, l'andamento del parametro mostra una fase crescente fino a  $t=12$  cicli, seguita da una fase decrescente che

tende a riportare l'indice  $I_r$  al valore iniziale; alla conclusione della prova (28 cicli) l'incremento residuo è di +3.20%. Il trend delle misure, rappresentato mediante una linea di tendenza in forma di equazione polinomiale di terzo grado, è dovuto alla compenetrazione dei due fenomeni precedentemente richiamati: da un lato, l'iniziale effetto di filling dei pori del cls per effetto della cristallizzazione dei sali durante la fase di asciugatura ed evaporazione della soluzione; dall'altro l'insorgere della decoesione superficiale per le tensioni interne generate dalla reazione espansiva tra gli ioni cloruro e la matrice cementizia. Una volta raggiunta il punto critico nell'alternanza tra cicli di bagnato/asciutto, l'accumulo del danno interno supera l'effetto inizialmente benefico della cristallizzazione e l'incremento massimo di  $I_r$  (pari a circa il 13% a 12 cicli) viene progressivamente ridotto all'avanzare del deterioramento (Fig. 5.7). Proseguendo la prova oltre i 28 cicli qui eseguiti, l'indice sclerometrico continuerebbe verosimilmente a ridursi oltre il valore di riferimento iniziale.



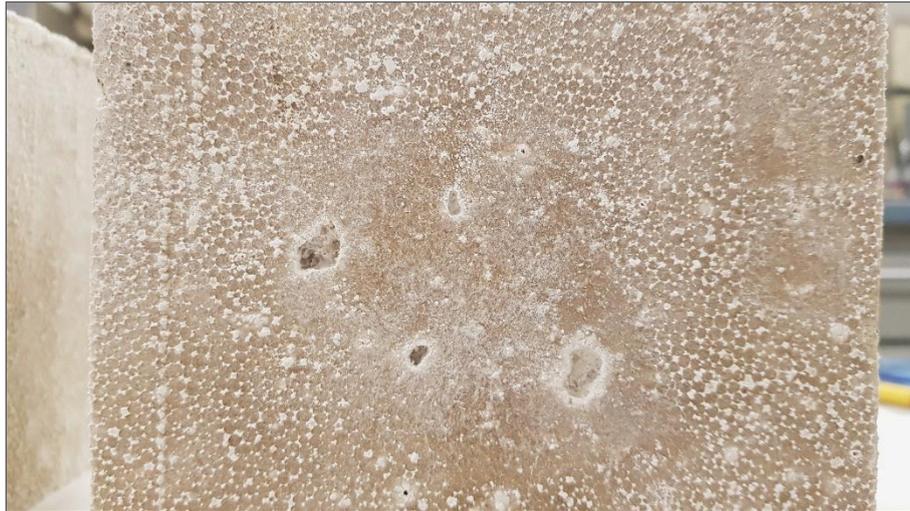
**Figura 5.7.** Deterioramento tipo delle superfici del provino durante la prova di invecchiamento per attacco di cloruri. A sx il provino 19II, lato B, prima della prova; a dx dopo 16 cicli di bagnato/asciutto in soluzione satura di NaCl. In evidenza le efflorescenze superficiali che indicano la migrazione dei sali in superficie durante la fase di asciugatura.

Nel caso dei provini esposti a soluzione acida di  $H_2SO_4$  si registra una riduzione di  $I_r$  già al primo step di misura (10 giorni di immersione) pari a circa il 10%. Tale valore si mantiene pressoché costante al progredire del tempo di invecchiamento: al termine della prova, ovvero 40 giorni di immersione,  $I_r$  risulta ridotto dell'11.7% rispetto al valore iniziale. La riduzione della compattezza superficiale rilevata dalla prova sclerometrica è

da attribuirsi agli esiti delle reazioni chimiche innescatesi tra il materiale e gli ioni solfato,  $\text{SO}_4^-$ , precedentemente descritte nel Paragrafo 2.1.4. Infatti, in primo luogo, l'interazione tra  $\text{SO}_4^-$  e l'idrossido di calcio contenuto nel cls determina la produzione di solfato di calcio o gesso idrato ( $\text{CaSO}_4$ ) che, oltre ad essere un prodotto espansivo, implica la 'consunzione' dei prodotti di idratazione che sono responsabili della resistenza meccanica della matrice. Nel caso dei nostri provini, il solfato di calcio prodottosi è migrato verso le superfici dei campioni, costituendo un deposito superficiale pulverulento di colore bianco, in forma di cristalli (vedi più avanti Par. 5.2.1 per analisi XRD). L'analisi visiva del deterioramento dei campioni al termine della prova ha evidenziato la formazione di vuoti superficiale; inoltre, rimuovendo il deposito superficiale, emergono alcuni aggregati esposti (Figg. 5.8-5.9). I segni di disgregazione del materiale sono più evidenti in corrispondenza dagli spigoli del cubetto. Le evidenze visive appaiono in accordo con quanto rilevato da Fan et al. (2010) per campioni immersi in soluzione acida con pH 2.5, mentre uno stato di danno più severo – con la formazione di fenomeni di *honeycomb* – viene registrato su campioni immersi in soluzione con pH 1.5 a partire da 90 giorni di immersione.



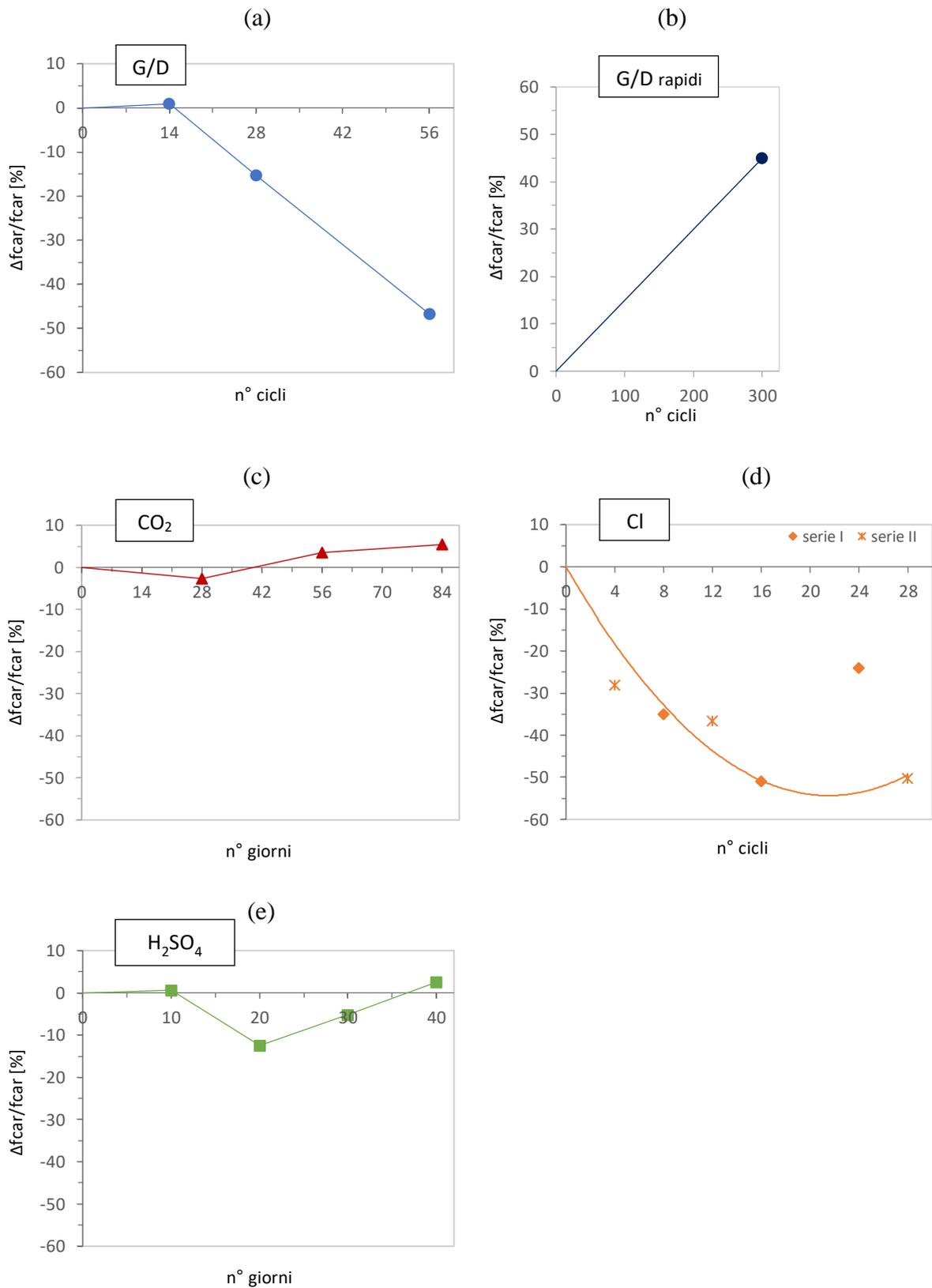
**Figura 5.8.** Deterioramento tipo delle superfici del provino dopo 40 giorni di immersione in soluzione acida di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con pH 2.0÷2.5. In evidenza, il deposito superficiale di solfato di calcio e i segni di disgregazione in corrispondenza degli spigoli del campione.



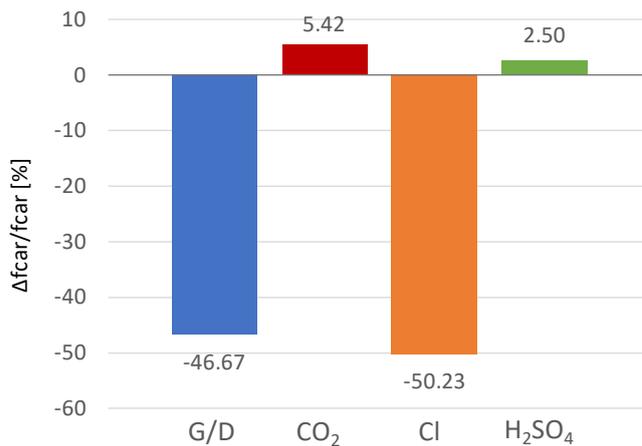
**Figura 5.9.** Formazione di vuoti superficiali sul provino 06 dopo 30 giorni di immersione in soluzione acida di  $H_2SO_4$  con  $pH\ 2.0\div 2.5$ .

In conclusione, in Figura 5.6 viene comparata la variazione di  $I_r$  al termine delle diverse prove di invecchiamento. Come evidente, l'unico meccanismo che ha prodotto un impatto negativo visibile sulla compattezza del materiale è l'attacco acido prodotto dalla soluzione di  $H_2SO_4$  (-11.7% dopo 40 giorni di immersione), mentre il meccanismo di gelo/disgelo e cristallizzazione di cloruri evidenziano, al termine dei cicli, un lieve incremento di  $I_r$ , verosimilmente perché il tempo di invecchiamento non è risultato sufficiente al manifestarsi del danno interno rilevato dalla prova ultrasonica. Infine, la carbonatazione ha determinato un incremento di  $I_r$  pari a circa il 25% dopo 84 giorni.

Dopo la caratterizzazione meccanica mediante prove di tipo non distruttivo, dai provini cubici sottoposti ai processi di invecchiamento sono stati ricavati dei provini cilindrici da sottoporre a prova di resistenza a compressione secondo le modalità descritte nel Paragrafo 4.3.1. Si evidenzia come la rettifica del provino cilindrico nel rispetto del rapporto  $h/d$  pari a 1:2, abbia comportato l'eliminazione delle estremità della carota per uno spessore di circa 2 cm per parte. Perciò, le variazioni di  $f_{car}$  presentate nei grafici di seguito (Figg. 5.10-5.11) sono da ritenersi 'epurate' dal deterioramento immediatamente superficiale prodotto di meccanismi di invecchiamento, bensì rispecchiano un danno interno creatosi nel materiale oltre i primi 2 cm di profondità.



**Figura 5.10 a-e.** Variazione della resistenza a compressione  $f_{car}$  misurata su campioni cilindrici estratti dai provini soggetti a: **a)** cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; **b)** cicli di gelo/disgelo rapidi; **c)** carbonatazione accelerata; **d)** cristallizzazione di cloruro di sodio; **e)** attacco di acido solforico.



**Figura 5.11.** Variazione della resistenza a compressione  $f_{car}$  misurata su campioni cilindrici estratti dai provini al termine delle prove di invecchiamento accelerato per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), carbonatazione (CO<sub>2</sub>), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Come visibile dai grafici sopra riportati, il processo di invecchiamento mediante cicli di gelo/disgelo, insieme a quello di cicli bagnato/asciutto in soluzione satura di NaCl, hanno prodotto una riduzione della resistenza a compressione pari a circa la metà rispetto ai provini non invecchiati. In particolare, nel caso di cicli di gelo/disgelo di 24 h, il valore medio di  $f_{car}$  si mantiene costante fino al primo step di misura (14 cicli), coerentemente con il precedente andamento del modulo elastico dinamico; poi il valore decresce in modo pressoché lineare fino a una riduzione del 46.7% dopo 56 cicli (Fig. 5.10a). Nel caso della prova di gelo/disgelo con cicli rapidi, eseguita in conformità allo standard ASTM C666: 2015, si è verificata una variazione di  $f_{car}$  di segno positivo, in accordo con l'incremento di RDM al termine dei 300 cicli, dovuto alla sostanziale non efficacia della prova (Fig. 5.10b). Lo scarto di circa il 45% rispetto al valore medio di  $f_{car}$  dei provini non invecchiati, risulta tuttavia troppo ampio per essere attribuito unicamente ad un aumento di compattezza dovuto al processo di idratazione del cemento immerso in acqua. Tale divario è quindi verosimilmente da attribuirsi alla variabilità della resistenza meccanica dei provini confezionati all'interno del secondo getto: il valore medio della velocità di trasmissione dell'impulso ultrasonico dei 12 provini destinati ai cicli di gelo/disgelo rapidi è infatti di 4299.28 m/s, mentre quello dei provini non invecchiati di riferimento (Ref) è di 3916 m/s. A titolo di riferimento, Zhang et al. (2021), testando provini con  $a/c$  pari a 0.45 e 0.55, rileva una riduzione della resistenza a compressione di circa il 50% dopo 150 cicli rapidi.

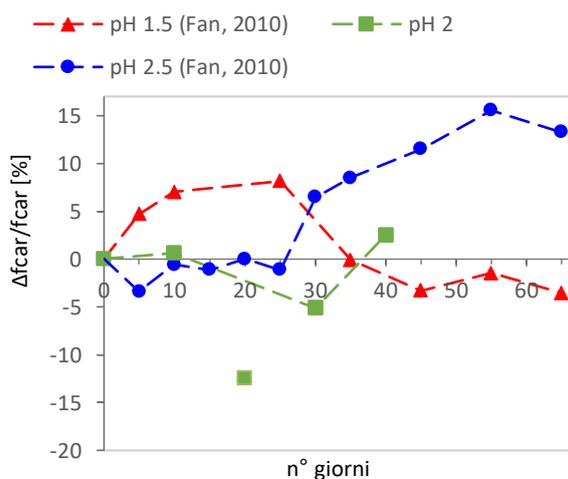
Al termine del processo di carbonatazione accelerata, il valore medio di  $f_{car}$  risulta, come atteso, incrementato rispetto al valore di riferimento grazie all'aumento di densità del materiale conferito dalla precipitazione del carbonato di calcio (Fig. 5.10c). La variazione

positiva del parametro è stata rilevata a partire dal secondo step di misura (56 giorni di esposizione alla CO<sub>2</sub>) e al termine della prova (84 giorni) risulta pari a +5.42%. Il dato potrebbe avere un margine migliorativo dettato dalla rifilatura delle estremità del provino cilindrico che ha determinato l'eliminazione di una quotaparte dello spessore carbonatato. Considerando i dati disponibili in letteratura, sebbene tratti da sperimentazioni con diversa concentrazione di CO<sub>2</sub> e tempi di esposizione, Kim et al. (2009) misura un incremento di  $f_{car}$  pari a circa il 17% dopo 90 giorni di esposizione al 4% di CO<sub>2</sub> su provini con rapporto a/c pari a 0.46.

Considerando la metodologia di invecchiamento con cicli bagnato/asciutto in soluzione satura di NaCl, la variazione della resistenza a compressione risulta coerente con l'andamento del modulo elastico dinamico RDM (Fig. 5.10d). Il valore medio di  $f_{car}$  tende infatti a un graduale decremento fino a un tempo di invecchiamento pari a 16 cicli, raggiungendo un valore pari a circa la metà del valore di riferimento (-51.03%), e la stessa riduzione viene misurata al termine della prova, ovvero a 28 cicli (-50.23%). In corrispondenza del penultimo step di misura (24 cicli), si osserva però un dato di misura collocato molto al di sopra della linea di tendenza, dovuto alla variabilità dei risultati ottenuti dalla terna corrispettiva di provini. Tale evidenza è dovuta a uno dei campioni che ha dimostrato una minore vulnerabilità rispetto all'azione di deterioramento, mantenendo una resistenza a compressione di poco inferiore rispetto ai provini non invecchiati. Coerentemente con la prova ultrasonica, il danno interno via via accumulatosi è rilevabile sin dai primi step di misura e raggiunge il suo valore massimo circa a metà del tempo totale di invecchiamento. Una minore riduzione della resistenza si riscontra in altre sperimentazioni eseguite in soluzione di NaCl con concentrazioni inferiori: per esempio, Chen et al. (2023) misura una riduzione di  $f_{car}$  pari a 28.54% dopo 72 cicli alternati di durata pari a 48 h ciascuno, e in soluzione di NaCl al 5%.

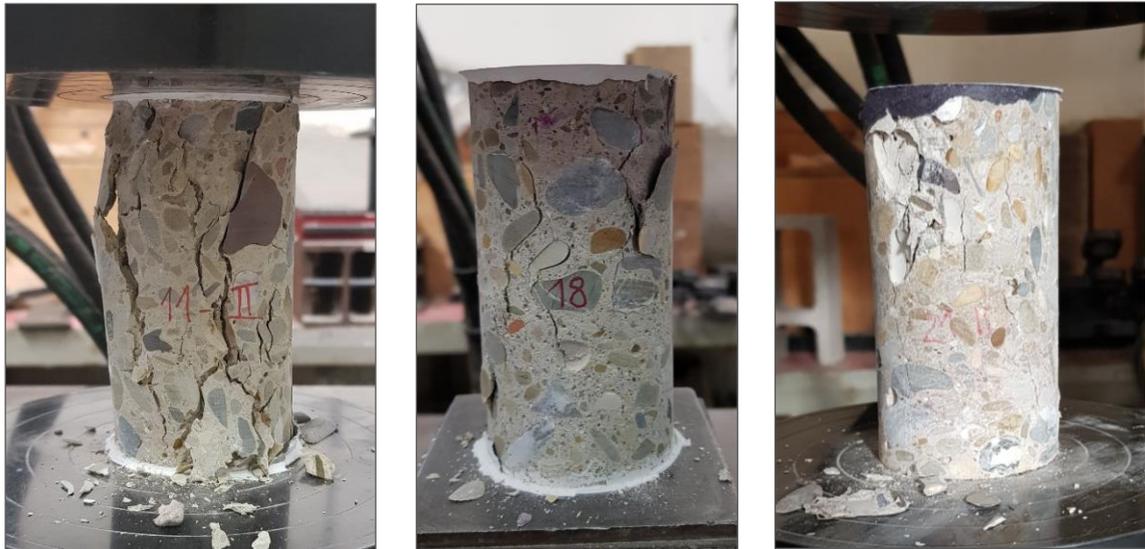
Nel caso dei provini esposti ad attacco acido con soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 5.10d), la resistenza a compressione dei provini dimostra un andamento instabile, con un leggero incremento al termine della prova, in accordo con l'andamento del modulo elastico dinamico. Dopo 40 giorni di immersione, si registra un valore di  $f_{car}$  maggiorato del 2.5% rispetto alla resistenza media dei provini non invecchiati (Ref). Questo risultato appare in accordo con quanto rintracciato in letteratura. Lo studio di Fan et al. (2010) segnala, infatti, la presenza di punto di critico nel tempo di immersione, oltre al quale la resistenza a compressione dei provini inizia a scendere. Per provini immersi in soluzione con pH 2.5 tale punto di svolta corrisponde a un tempo di immersione pari a 55 giorni; quindi, è

plausibile ritenere che la durata della prova non sia sufficiente per evidenziare un andamento costante decrescente. Un confronto tra i dati della sperimentazione di Fan et al. (2010) e quelli ottenuti in questo studio è mostrato in Figura 5.12. Una notazione riguardo al valore medio di  $f_{car}$  misurato dopo 20 giorni di immersione, che si colloca decisamente al di sotto degli altri dati di misura (-12.48%); la maggiore dispersione dei dati all'interno della terna dei provini è da attribuirsi a una maggiore variabilità della resistenza meccanica dei provini confezionati all'interno del secondo getto.



**Figura 5.12.** Variazione della resistenza a rottura  $f_{car}$  in funzione del tempo di immersione in soluzione acida con pH 1.5 e 2.5 (da Fan et al., 2010), confrontata con i dati di misura della sperimentazione (pH 2÷2.5).

Senza addentrarsi in un'analisi specifica del *failure pattern* dei provini a seguito della prova di compressione, si evidenziano alcune ricorrenze nella modalità di rottura delle carote, sottoposte ai meccanismi di invecchiamento, rispetto a quelle non invecchiate. In particolare, queste ultime denotano un comportamento tendenzialmente più 'esplosivo' al momento di rottura, con la formazione di fratture profonde a spigolo vivo; viceversa, nel caso di provini giunti a un elevato numero di cicli di invecchiamento, la riduzione della tenacità del legante si manifesta nella formazione di discontinuità tra la matrice e gli aggregati e nell'apertura di microlesioni con la parziale espulsione degli aggregati superficiali (Fig. 5.13).

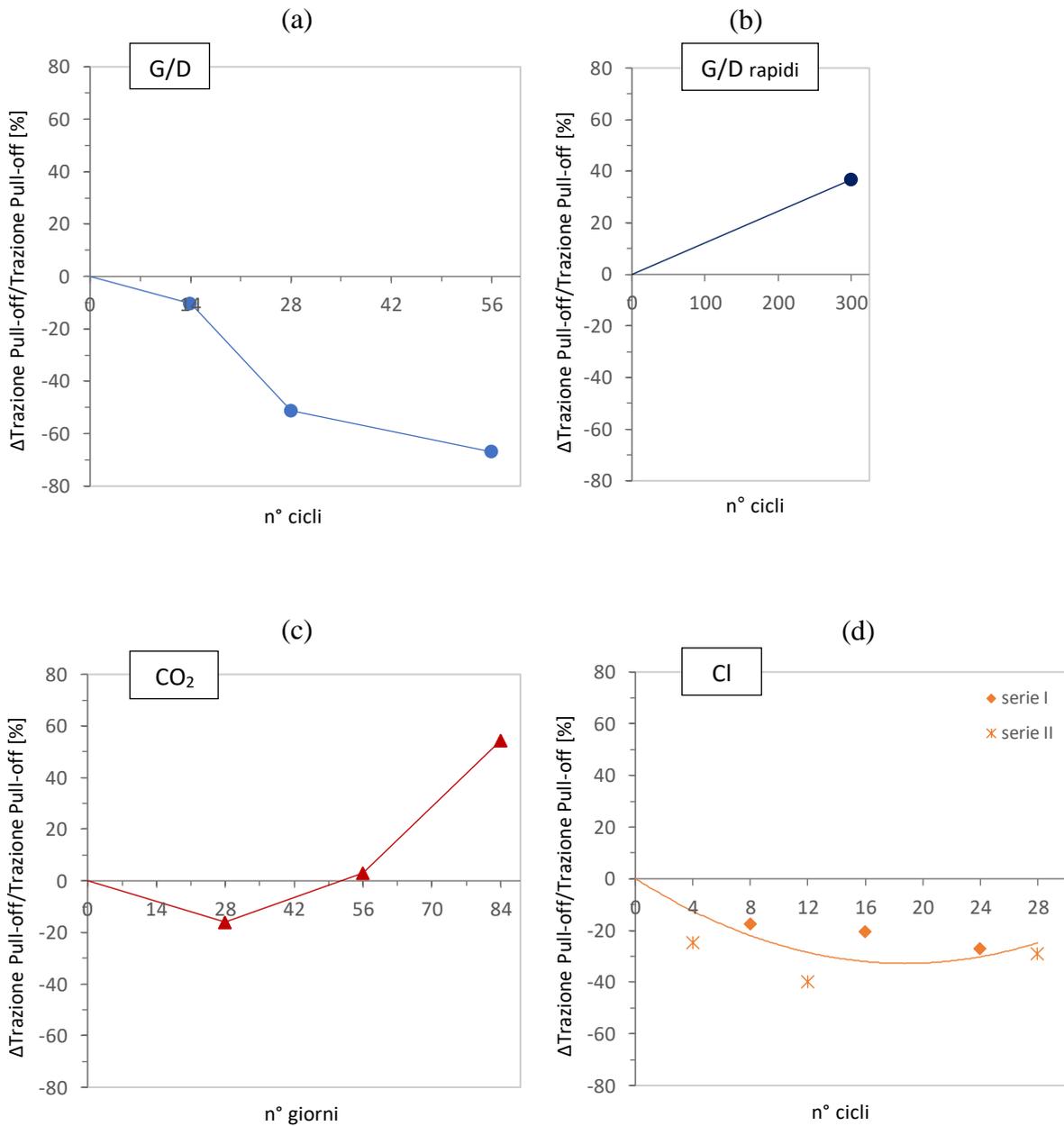


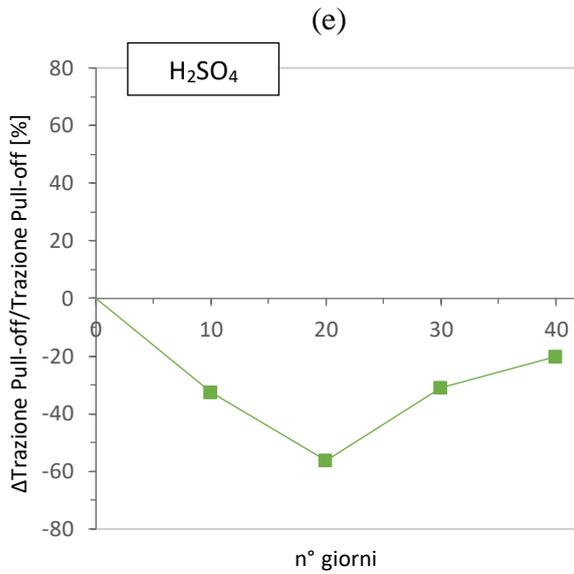
**Figura 5.13.** Modalità di rottura dei provini cilindrici sottoposti a prova di compressione: a sx, provino non invecchiato; al centro, provino sottoposto a 40 giorni di immersione in soluzione acida pH 2÷2.5; a dx, provino sottoposto a 24 cicli bagnato/asciutto in soluzione satura di NaCl.

In Figura 5.11 è riassunto l'esito dell'impatto dei diversi metodi di invecchiamento sulla resistenza a compressione dei provini. Come visibile, il meccanismo che si è dimostrato più aggressivo è quello dell'attacco di cloruri mediante cicli di bagnato/asciutto, che ha determinato una rapida riduzione del valore medio di  $f_{car}$  fino al 50% circa del valore iniziale dopo 16 cicli, e quindi un andamento prossoché costante fino al termine della prova (28 cicli); a seguire il deterioramento di tipo gelo/disgelo con cicli di 24 h che, dopo 14 cicli, produce una progressiva riduzione del parametro, fino al valore finale corrispondente a -46.67%. La carbonatazione accelerata ha generato, come atteso, un incremento pari a +5.42%; l'immersione in soluzione acido con pH 2 ha infine determinato una variabilità di  $f_{car}$  che, dopo 40 giorni, risulta maggiorato di 2.5%. Quest'ultimo dato appare coerente con i dati di letteratura, che riportano una crescita del valore di  $f_{car}$  durante la fase iniziale dell'invecchiamento che, per un pH pari a 2.5, si conclude dopo circa 55 giorni. Infine, per i provini sottoposti a cicli di gelo/disgelo rapidi si richiama la sostanziale inefficacia della prova e, inoltre, si assume che il dato ottenuto sia da riferirsi alla variabilità dei provini confezionati all'interno del secondo getto.

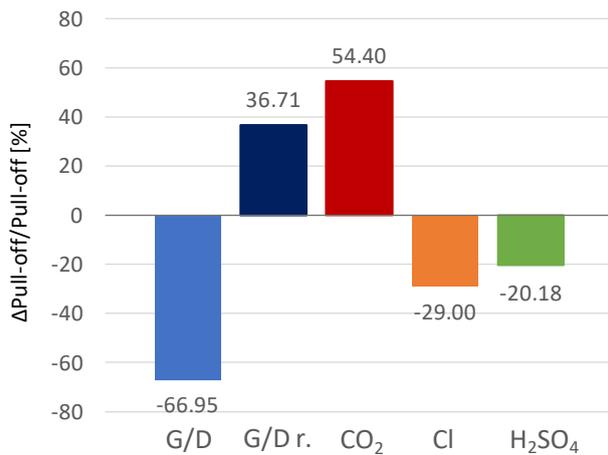
L'impatto dei diversi processi di deterioramento accelerato sulla resistenza a trazione superficiale, determinata tramite pull-off test, è rappresentato dai grafici in Figura 5.14. Coerentemente con la dinamica dei meccanismi di danno per i rispettivi invecchiamenti, la prova di pull-off ha rilevato la riduzione della resistenza a strappo (ovvero la coesione

dello strato superficiale del materiale) nel caso degli invecchiamenti che hanno determinato l'espansione dei pori capillari all'interno della microstruttura (gelo/disgelo) e tensioni interne causate da reazioni chimiche con formazione di componenti espansive (cristallizzazione di cloruri e attacco acido). I valori di riferimento della resistenza a trazione superficiale dei provini non invecchiati sono: I getto (confezionamento provini sottoposti a G/D; NaCl) **2.35 MPa** e II getto (confezionamento provini sottoposti a G/D rapidi; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) **2.06 MPa**.





**Figura 5.14 a-e.** Variazione della resistenza a trazione superficiale mediante pull-off test dei provini soggetti a: **a)** cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; **b)** cicli di gelo/disgelo rapidi; **c)** carbonatazione accelerata; **d)** cristallizzazione di cloruro di sodio; **e)** attacco di acido solforico.



**Figura 5.15.** Variazione della resistenza a trazione superficiale mediante pull-off test al termine delle prove di invecchiamento accelerato per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), gelo/disgelo con cicli rapidi (G/D r.), carbonatazione (CO<sub>2</sub>), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

In particolare, la riduzione maggiore si rileva a seguito dei cicli di gelo/disgelo di 24 h che, al termine della prova (56 cicli), vedono una variazione rispetto al valore iniziale pari a -67% circa (Fig. 5.14a). Nota la correlazione tra resistenza a trazione superficiale e resistenza a compressione del materiale (Yang et al., 2020), si osserva come fino al primo step di misura (14 cicli g/d), ambo i parametri dimostrino una variazione minima; successivamente, all'aumentare dei cicli di invecchiamento, il danno microstrutturale interno si manifesta in modo progressivo. Nel caso dei cicli di gelo/disgelo rapidi, dopo 300 cicli il valore medio della resistenza a trazione superficiale risulta aver subito un

incremento del 36.7% rispetto ai provini non invecchiati (Fig. 5.14b): come già evidenziato nelle precedenti analisi dei dati, oltre all'inefficacia della prova, tale risultato deve essere correlato alla variabilità della resistenza meccanica dei provini confezionati all'interno del secondo, confermata dai risultati della prova di rottura per compressione.

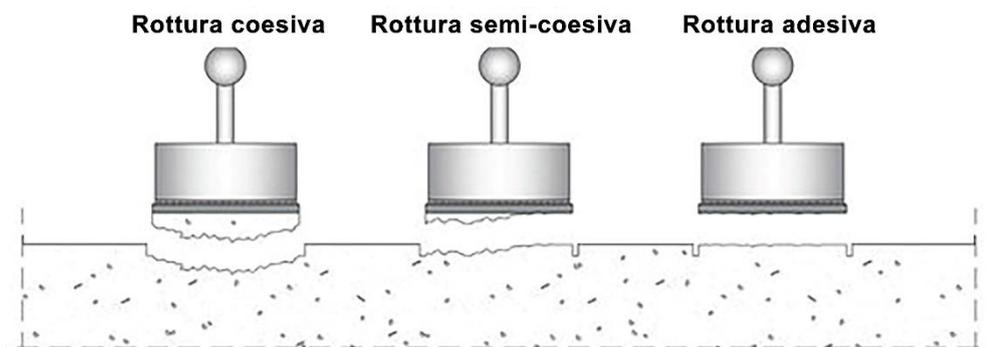
Durante il processo di carbonatazione accelerata, la variazione dei risultati della prova di pull-off appare perfettamente in accordo con quella della resistenza a compressione: dopo un lieve decremento in corrispondenza del primo step di misura (-16% dopo 28 giorni di esposizione alla  $\text{CO}_2$ ), la resistenza a trazione superficiale aumenta in ragione dell'indurimento dello strato corticale, fino ad un incremento massimo del 54.4% al termine della prova (84 giorni) (Fig. 5.14c). La maggiore compattezza derivante dalla precipitazione di carbonato di calcio era stata già evidenziata dai risultati della prova sclerometrica, con un aumento di  $I_r$  pari a circa il 26% al termine del processo di invecchiamento.

Nei provini invecchiati mediante attacco di cloruri, il danno interno strutturale determina anche una riduzione della resistenza a trazione superficiale, che si manifesta, come nel caso della resistenza a compressione, sin dal primo step di misura corrispondente a 4 cicli di bagnato/asciutto (-24.7%). Dopodiché, il valore restituito dalla prova di pull-off continua a decrescere in modo progressivo, con un andamento approssimato da una linea di tendenza in forma polinomiale (Fig. 5.14d), fino al limite inferiore di -29% dopo 28 cicli di bagnato/asciutto. Rispetto alla prova sclerometrica, dove l'effetto di *pore-blocking* esercitato dall'accumulo di sali cristallizzati ha generato un progressivo incremento dell'indice sclerometrico  $I_r$ , nel caso del pull-off test la natura incoerente dei prodotti espansivi sub-superficiali determina invece la riduzione dell'indice.

Infine, il test ripetuto sui campioni immersi per tempi crescenti in soluzione acida di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ha evidenziato una riduzione della resistenza a trazione superficiale ascrivibile alla migrazione in superficie del solfato di calcio o gesso idrato ( $\text{CaSO}_4$ ), che si configura come un deposito pulverulento e incoerente. I risultati restituiti dal pull-off test risultano quindi in accordo con l'evidenza di una minore compattezza superficiale rilevata dall'indice sclerometrico (Fig. 5.14e); l'andamento dei dati non è tuttavia linearmente decrescente, ma bensì in accordo con la variazione di  $f_{\text{car}}$ : per  $t=20$  giorni di immersione vede un limite inferiore in corrispondenza di (-56.3%) e un nuovo incremento fino al termine della prova di invecchiamento (40 giorni di immersione), con una riduzione residua del 20.2%.

In Figura 5.15 viene comparata la variazione della resistenza a trazione superficiale al termine delle prove di invecchiamento: riassumendo, il meccanismo di deterioramento più impattante risulta l'invecchiamento con cicli di gelo/disgelo di 24 h, che al termine della prova (56 cicli) determina una riduzione del 67%; a seguire i cicli di immersione in soluzione satura di NaCl (-29% dopo 28 cicli) e l'immersione in soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (-20.2% dopo 40 giorni). La carbonatazione accelerata determina un aumento di resistenza del 54.4% dopo 84 giorni di esposizione. Infine, a seguito di 300 cicli di gelo/disgelo rapidi, la resistenza è aumentata del 36.7%, risultato da riferire alla sostanziale inefficacia della prova e alla variabilità dei provini confezionati all'interno del secondo getto.

L'analisi della modalità di strappo ha permesso di evidenziare alcune invarianti correlate alla tipologia di deterioramento del substrato superficiale causato dai diversi processi di deterioramento. A livello generale, si individuano tre tipi di rottura standard (Fig. 5.16): *coesiva* nel substrato (la frattura avviene all'interno del materiale); *semi-coesiva* (il distacco avviene parzialmente per rottura all'interno del materiale e parzialmente all'interfaccia tra il materiale e l'adesivo); *adesiva* (avviene per il distacco dell'adesivo dal substrato). In quest'ultimo caso la prova risulta invalida in quanto il risultato non è rappresentativo delle proprietà meccaniche del materiale, bensì è determinato dalla perdita della condizione solidale tra il substrato e il dolly.



**Figura 5.16.** Modalità tipiche di rottura durante il pull-off test.

I test di pull-off eseguiti sui provini in oggetto hanno avuto come esito una rottura di tipo coesivo e solo in rari casi di tipo semi-coesivo (Fig. 5.17); all'interno del singolo meccanismo di invecchiamento, non sono riscontrabili delle differenze nella modalità di strappo in funzione del numero di cicli eseguiti. Un'eccezione è rappresentata dai provini sottoposti a immersione nella soluzione acida con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> che, sin dal primo step di misura

(4 cicli), evidenziano una rottura di tipo coesivo ma ad un livello molto più superficiale rispetto agli altri campioni, pari a qualche mm di profondità (effetto *peeling*) (Fig. 5.18). Questo è dovuto, verosimilmente, all'accumulo del solfato di calcio nello strato corticale del provino (visibile sulla superficie esterna e riscontrabile nel substrato a seguito dello strappo) e al conseguente indebolimento della matrice per la 'consunzione' dei prodotti di idratazione.



**Figura 5.17.** Esempio di rottura di tipo coesivo. Test di pull-off eseguito su provino invecchiato con 16 cicli di bagnato/asciutto in soluzione saturata di NaCl (provino 19II lato 1).



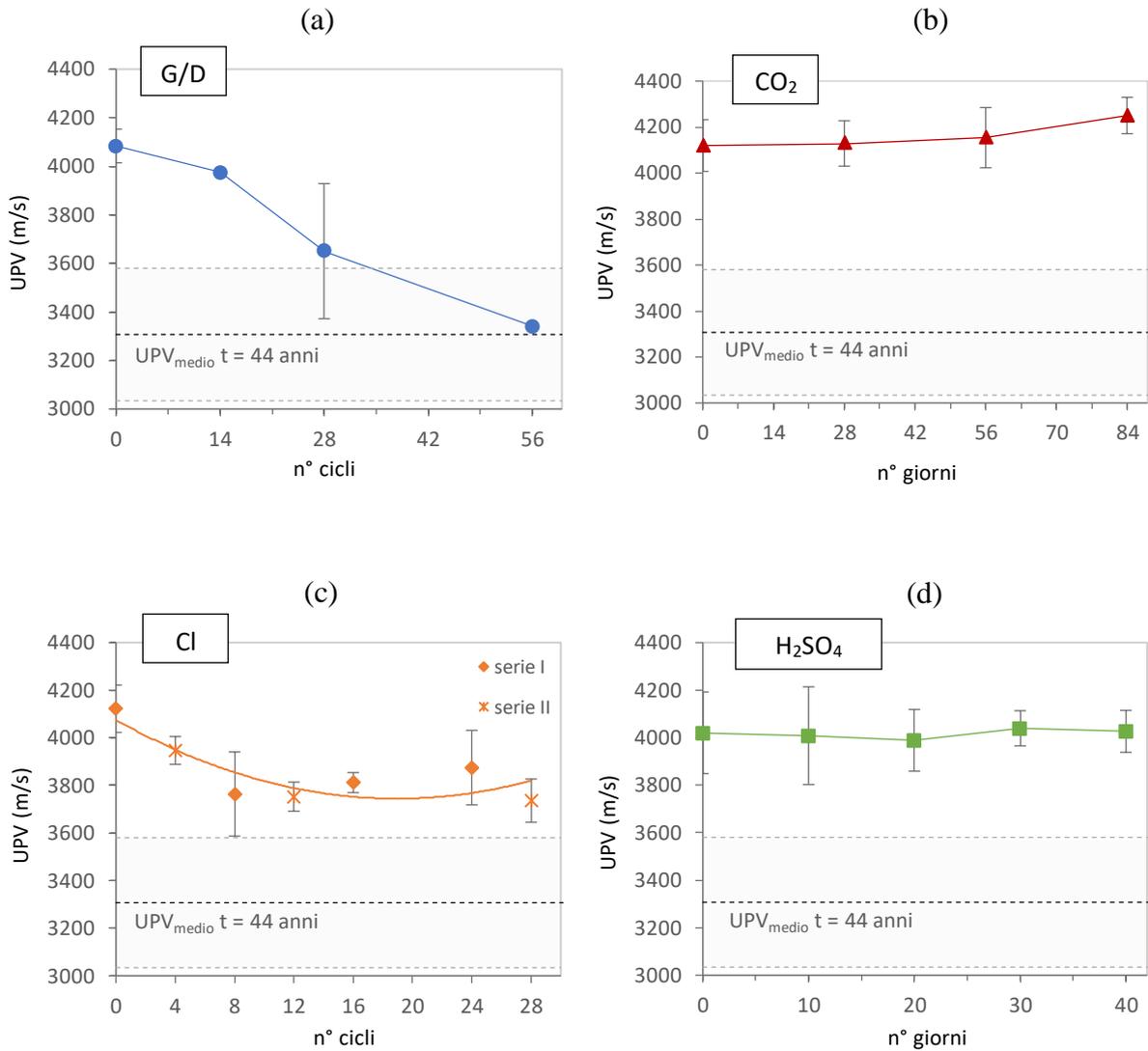
**Figura 5.18.** Esempio di rottura coesiva superficiale (effetto *peeling*) tipica nel caso dei provini immersi in soluzione acida. Test di pull-off eseguito su provino invecchiato mediante 30 giorni di immersione in soluzione acida con pH 2 (provino 06 lato 1).

### 5.1.2. Confronto con i parametri registrati sul caso studio

Dopo aver analizzato, in forma di variazione percentuale, l'impatto dei diversi meccanismi ambientali accelerati sui principali indicatori delle prestazioni meccaniche del materiale, gli stessi risultati vengono graficizzati di seguito in forma di variazione assoluta, espressa nelle rispettive unità di misura. L'andamento di ciascun parametro ( $V_{us}$ ,  $I_r$ ,  $f_{car}$ ) al crescere dei cicli di invecchiamento, è stato quindi confrontato con un *threshold* corrispondente al valore medio di tale parametro misurato sull'edificio reale, per un tempo di invecchiamento naturale,  $T_a$ , pari a 44 anni (vedi Par. 3.5)<sup>42</sup>. Nel caso della velocità di propagazione dell'onda ultrasonica,  $V_{us}$ , il meccanismo di gelo/disgelo con cicli di 24 h ha determinato la maggiore riduzione rispetto al valore iniziale (RDM pari a -33.6% dopo 56 cicli), abbattendo la velocità di attraversamento da 4084 m/s a 3342 m/s. Il valore misurato al termine della prova è quindi prossimo a quello rilevato in situ, pari a **3307 m/s** (Fig. 5.19a). Il deterioramento per cristallizzazione di cloruro di sodio è il meccanismo dimostratosi più aggressivo dopo il gelo/disgelo (RDM pari a -16.2% dopo 28 cicli), tuttavia al termine dei 28 cicli di bagnato/asciutto la velocità minima raggiunta è di 3736 m/s, ovvero pari a quella misurata sui provini a circa metà del tempo di invecchiamento con cicli di gelo/disgelo (Fig. 5.19b). Viceversa, 84 giorni di carbonatazione accelerata hanno prodotto un lieve incremento della velocità di propagazione, fino a 4251 m/s (Fig. 5.19c); infine, a seguito dell'immersione in soluzione acida, il valore medio si è mantenuto pressoché costante, passando da 4020 m/s a inizio prova a 4026 m/s dopo 40 giorni di immersione (Fig. 5.19d).

---

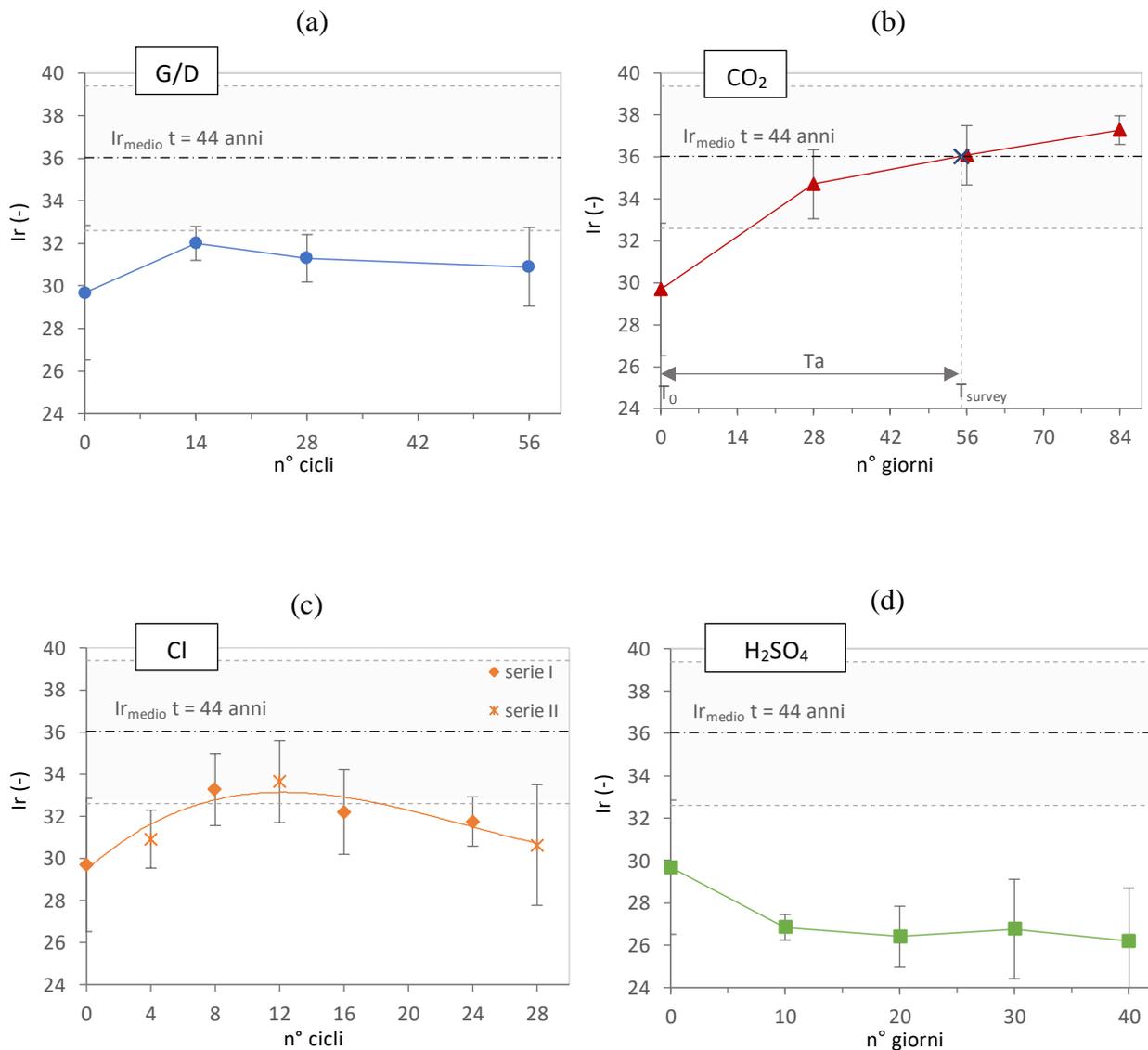
<sup>42</sup> Il valore medio di resistenza a trazione superficiale misurato sull'edificio reale non è stato acquisito data l'impossibilità di eseguire i test di pull-off in situ in tempi compatibili con il termine della ricerca.



**Figura 5.19 a-d.** Variazione della velocità di propagazione dell’impulso ultrasonico ( $V_{us}$ ) nei provini soggetti a: **a)** cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; **b)** carbonatazione accelerata; **c)** cristallizzazione di cloruro di sodio; **d)** attacco di acido solforico. In evidenza il valore medio di  $V_{us}$  misurato sull’edificio reale (in grigio chiaro l’intervallo definito dalla deviazione standard).

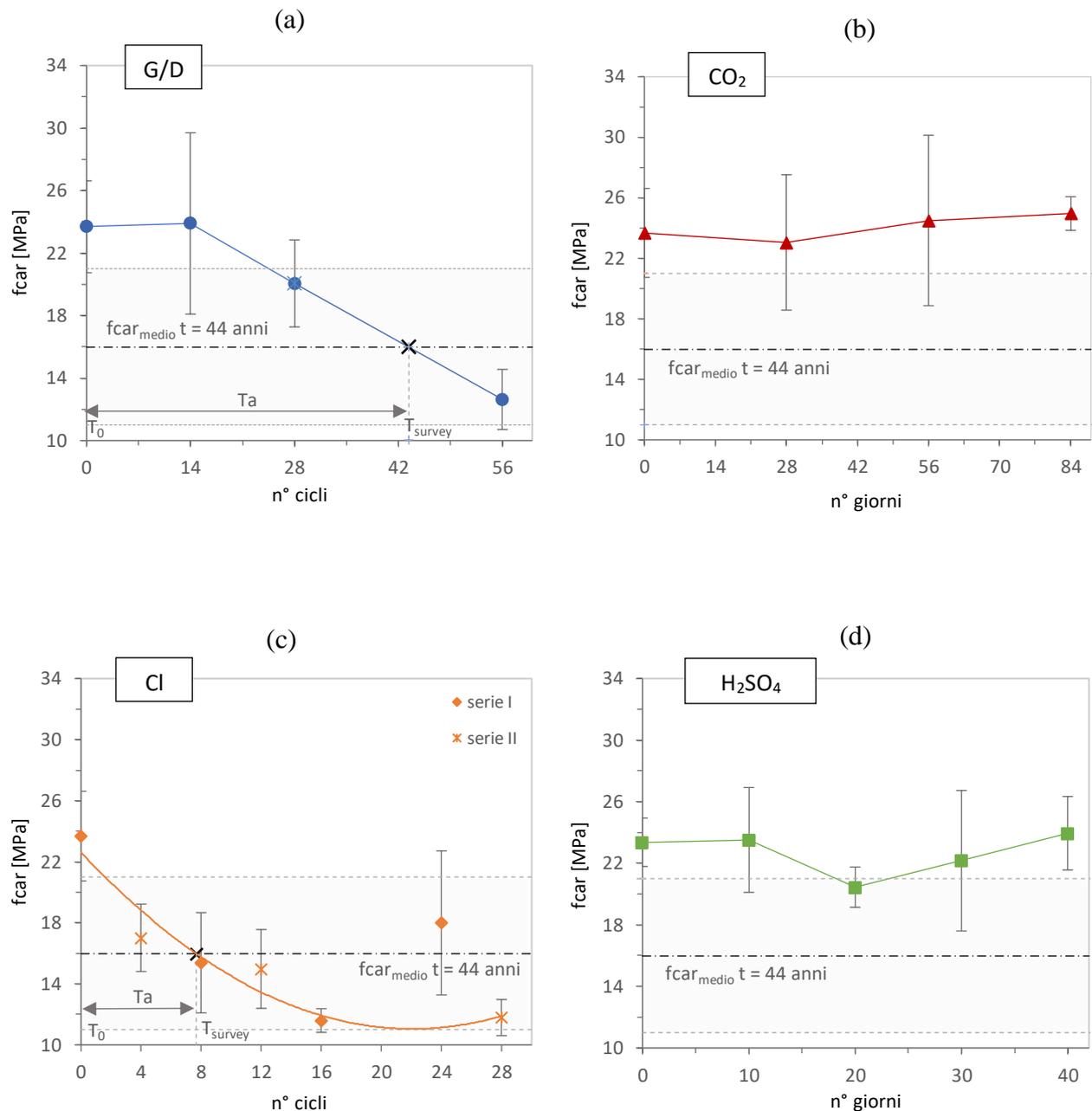
Considerando l’indice sclerometrico  $I_r$ , si evidenzia come l’incremento di circa il 25% a seguito della prova di esposizione a carbonatazione accelerata, abbia determinato un valore medio finale pari a 37.3 rispetto all’indice dei provini non invecchiati pari a 29.7 (Fig. 5.20b). Il valore medio rilevato in situ, pari a **36**, viene quindi raggiunto dopo circa 56 giorni di carbonatazione all’1%. Per quanto riguarda gli altri meccanismi di deterioramento, è stato già evidenziato come l’incremento del 4.10% misurato al termine della prova di gelo/disgelo sia da attribuirsi a una propagazione ancora non avvenuta del deterioramento microstrutturale interno sulla superficie dei campioni (Fig. 5.20a); invece,

nel caso dell'azione di attacco dei sali, l'incremento di  $I_r$  misurato nella fase iniziale dell'invecchiamento (+13.4% dopo 12 cicli), è dovuto all'effetto di *pore-filling* esercitato dalla formazione delle cristallizzazioni (Fig. 5.20c). Per entrambi i meccanismi di deterioramento, la direzione è comunque quella di una riduzione del valore di  $I_r$ , innescata dal progressivo manifestarsi del danno interno accumulatosi sotto forma di *scaling* e fessurazioni superficiali. L'attacco acido, invece, determina una riduzione di  $I_r$  pari a circa il 10% già dopo 10 giorni di immersione, portando il valore medio dell'indice a 26.2 dopo 40 giorni di immersione (Fig. 5.20d).



**Figura 5.20 a-d.** Variazione dell'indice sclerometrico ( $I_r$ ) nei provini soggetti a: **a)** cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; **b)** carbonatazione accelerata; **c)** cristallizzazione di cloruro di sodio; **d)** attacco di acido solforico. In evidenza il valore medio di  $I_r$  misurato sull'edificio reale (in grigio chiaro l'intervallo definito dalla deviazione standard).

Come già rilevato tramite la prova ultrasonica, i meccanismi di gelo/disgelo e attacco di sali, sono da ritenersi le due azioni ambientali che hanno determinato un maggiore danno meccanico interno ai provini, naturalmente in riferimento al tempo di invecchiamento accelerato della sperimentazione. Tale risultato è confermato dai grafici della variazione della resistenza a compressione  $f_{car}$  al crescere dei cicli di invecchiamento. Nel caso del meccanismo di gelo/disgelo, la riduzione della resistenza a compressione è misurata a partire dal secondo step di misura (28 cicli) ed al termine della prova il valore medio di  $f_{car}$  risulta pari a 12.6 MPa, ovvero pari al 53% della resistenza dei provini non invecchiati confezionati durante il primo getto,  $f_{car, I \text{ getto}}$ , uguale a **23.7 MPa** (Fig. 5.21a). Come visibile nel grafico, la variazione di  $f_{car}$  intercetta il valore di resistenza misurato in situ in corrispondenza di un tempo di invecchiamento accelerato compreso tra 28 e 56 cicli; ammettendo la semplificazione dell'andamento del parametro in modo lineare, il valore di  $f_{car}$  reale (pari a **15.98 MPa**) viene raggiunto per un tempo di invecchiamento di 43 cicli circa. Il deterioramento causato dall'attacco dei sali evidenzia, invece, una riduzione più repentina della resistenza, che raggiunge già dopo 16 cicli il suo limite inferiore, pari a 11.6 MPa, ovvero la metà della resistenza dei provini non invecchiati. In questo caso, il valore di resistenza misurata in situ è raggiunto già dopo 8 cicli di invecchiamento (Fig. 5.21c). Coerentemente con le evidenze delle prove non distruttive, la carbonatazione accelerata ha determinato, dopo 84 giorni all'1% di CO<sub>2</sub>, un incremento della resistenza a compressione pari al 5.42%, con un valore medio finale di  $f_{car}$  pari a 24.96 MPa (Fig. 5.21b). Infine, un andamento instabile della resistenza dei provini è misurato durante il tempo di immersione in soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con un incremento del 2.5% al termine della prova, rispetto alla resistenza media dei provini non invecchiati ( $f_{car, II \text{ getto}}$ , pari a **23.4 MPa**) (Fig. 5.21d). Come evidenziato dalla letteratura, alla fase iniziale di oscillazione, segue una stabilizzazione e quindi una fase di decremento della resistenza meccanica dovuta alla manifestazione del danno microstrutturale, che nel tempo di invecchiamento adottato in questa sperimentazione non è stato possibile apprezzare.



**Figura 5.21 a-d.** Variazione resistenza a compressione  $f_{car}$  misurata su campioni cilindrici estratti da provini nei provini soggetti a: **a)** cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; **b)** carbonatazione accelerata; **c)** cristallizzazione di cloruro di sodio; **d)** attacco di acido solforico. In evidenza il valore medio di  $f_{car}$  misurato sull'edificio reale (in grigio chiaro l'intervallo definito dalla deviazione standard).

Dalla comparazione tra i dati sperimentali e l'analisi dell'esposizione ambientale dell'edificio (Par. 3.2) è possibile avanzare alcune considerazioni sulle azioni ambientali plausibilmente attivate sull'edificio. In primo luogo, si osserva che il valore medio dell'indice sclerometrico misurato sulle strutture resistenti verticali (pari a 36), risulta ben

al di sopra di quello misurato sui provini non invecchiati. Questa evidenza suggerisce, perciò, il verificarsi di un indurimento dello strato corticale degli elementi dovuto al **processo di carbonatazione**; tale dinamica appare del resto confermata dai risultati dell'indagine diagnostica che rilevano uno spessore di carbonatazione maggiore del copriferro nominale sul 63% della superficie di cls analizzata (Par. 3.4.2).

Il decadimento della resistenza meccanica non può però essere attribuito del tutto o in parte al meccanismo di carbonatazione<sup>43</sup>, bensì richiede la co-presenza di altri fattori ambientali; tra questi appare plausibile un **moderato attacco di gelo/disgelo** verificatosi lungo il tempo di vita della struttura, nelle occasioni di irrigidimento della temperatura al di sotto dello zero (ricordiamo che nell'area climatica "Alto Tirreno" si ha  $N_g/\text{anno} = 20-40$ ). Ipotizzando il contributo dell'azione gelo/disgelo, il valore medio di  $f_{car}$  misurato sulle componenti resistenti dell'edificio (pari a 16 MPa) appare coerente con la perdita di resistenza meccanica subita dai provini al termine dell'invecchiamento. Allo stesso modo, la velocità di propagazione dell'onda ultrasonica misurata in situ (pari a 3307 m/s) risulta pressoché raggiunta dai provini al termine dei cicli di gelo/disgelo. Più improbabile appare, invece, l'innescò di un meccanismo di deterioramento dovuto alla presenza di cloruri; mentre un ingresso significativo dall'esterno può essere sicuramente escluso, la loro immissione nella fase di confezionamento in contenuti elevati ( $Cl^- \%_{cem} \sim 1\%$ ) appare escludibile a seguito dei risultati delle misure dielettrometriche (vedi Par. 5.4). Infine, non è da trascurare l'attacco derivante dalla bagnatura delle piogge, che, esercitando un processo di idrolisi dei prodotti di idratazione, ne riduce le prestazioni meccaniche.

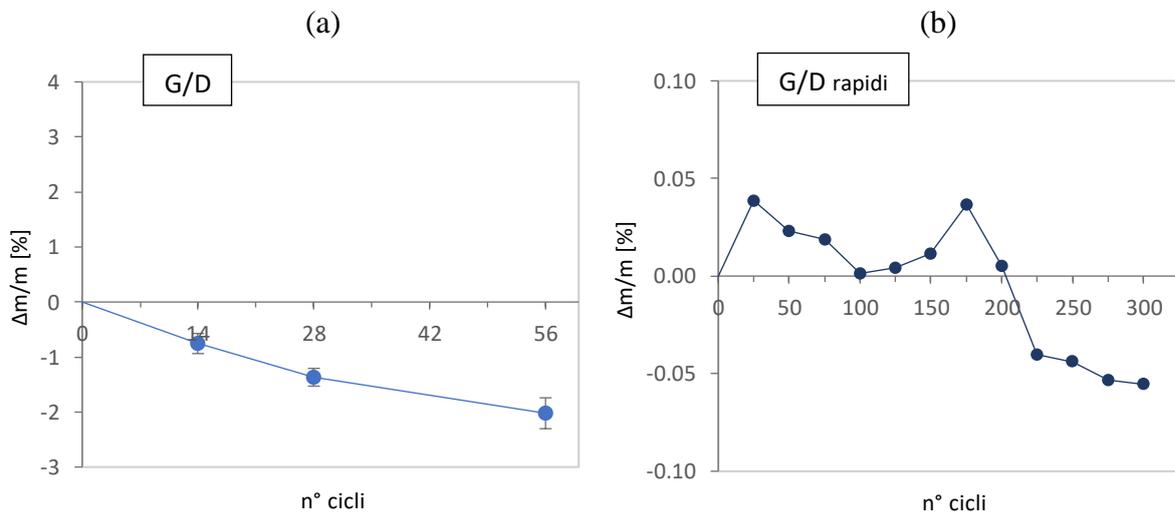
---

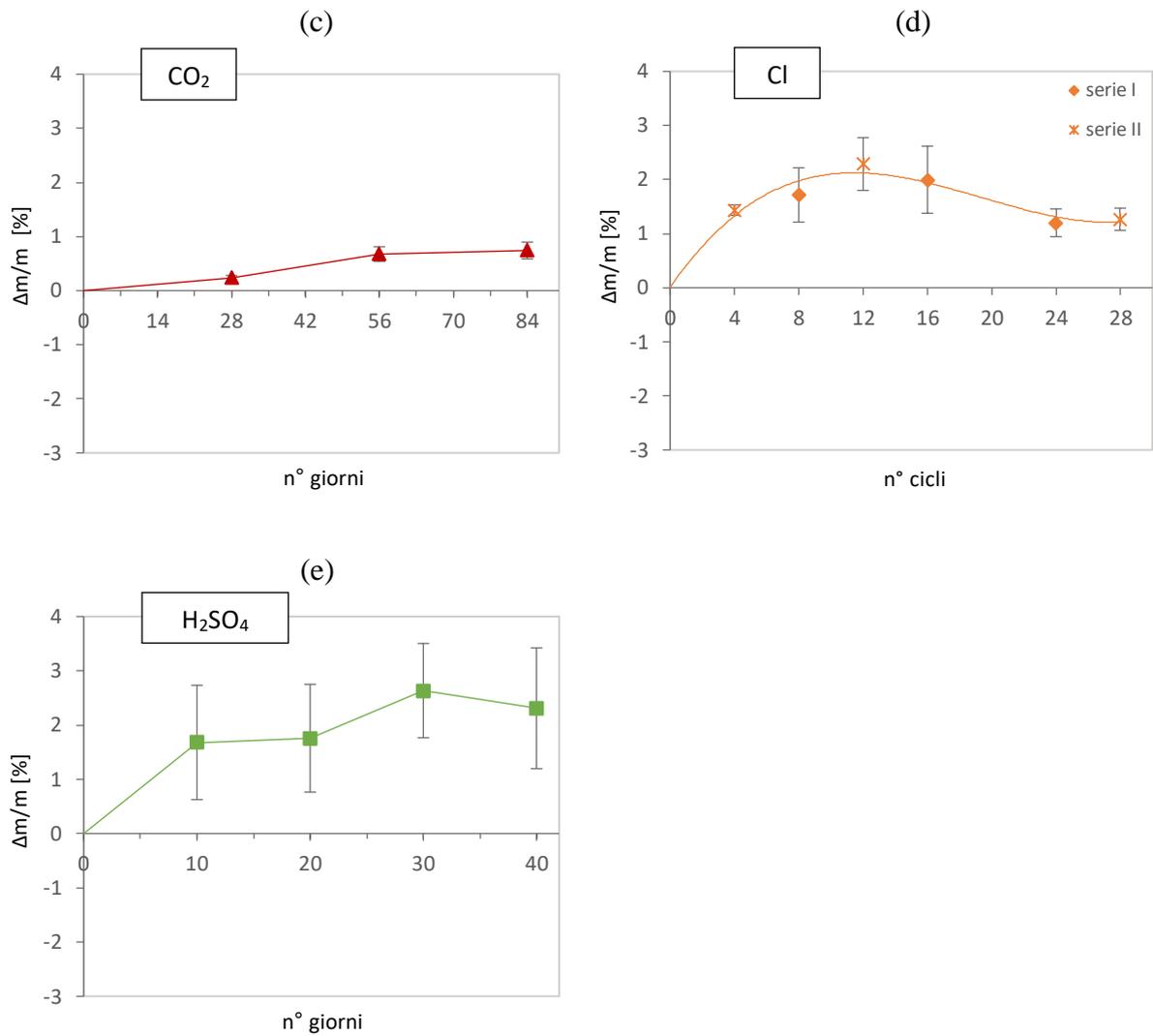
<sup>43</sup> Generalmente, in letteratura, un lieve incremento della resistenza a compressione è atteso a seguito della progressione della carbonatazione. Tuttavia, alcuni studi riportano che, in una prospettiva di lunga durata, l'accumulo di carbonato di calcio (più voluminoso rispetto all'idrossido di calcio di circa l'11%) può generare delle tensioni responsabili di microfratture e quindi di una riduzione della resistenza meccanica.

## 5.2. Proprietà fisico-chimiche

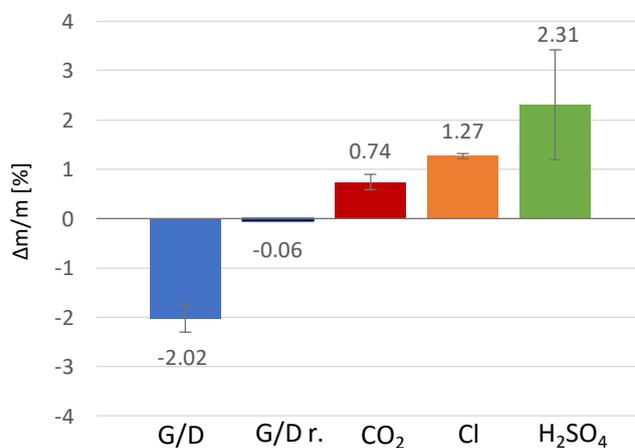
### 5.2.1. Variazione dei parametri durante gli invecchiamenti accelerati e comparazione con i dati registrati sul caso studio

L'effetto delle azioni ambientali accelerate sulla variazione di massa dei provini è descritto nei grafici che seguono (Figg. 5.22-5.23), dove la variazione percentuale è rappresentata al crescere dei cicli di invecchiamento. Come già evidenziato nel Paragrafo 4.3.3, per rendere significativo il confronto delle misure acquisite ai diversi step di invecchiamento, è stata posta particolare attenzione al mantenimento delle medesime condizioni di umidità del cls: massa satura oppure massa asciutta in condizioni di laboratorio. In quest'ultimo caso, per i provini sottoposti a cicli di bagnato/asciutto, l'eliminazione dell'acqua assorbita ha richiesto dei tempi di asciugatura in stufa ventilata a 65 °C fino al raggiungimento di una condizione di massa asciutta costante in condizioni di laboratorio (variazione inferiore allo 0.2% tra due pesate eseguite a 24 h di distanza), in media verificatasi dopo 21 giorni circa. Nonostante ciò, alcune difficoltà sono state riscontrate nel raggiungere una condizione perfettamente congruente con quella iniziale, determinando, in qualche caso, dei margini di incertezza che saranno di seguito evidenziati.





**Figura 5.22 a-e.** Variazione della massa dei provini soggetti a: **a)** cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; **b)** cicli di gelo/disgelo rapidi; **c)** carbonatazione accelerata; **d)** cristallizzazione di cloruro di sodio; **e)** attacco di acido solforico. In b) i limiti dell’asse verticale sono stati impostati in modo da rendere leggibile l’andamento dei risultati.



**Figura 5.23.** Variazione della massa dei provini al termine delle prove di invecchiamento accelerato per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), gelo/disgelo con cicli rapidi (G/D r.), carbonatazione (CO<sub>2</sub>), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Nel caso dei cicli di gelo/disgelo da 24 h (Fig. 5.22a), si può osservare una perdita di massa con andamento progressivo fino a -2.02% al termine dell'invecchiamento (56 cicli), un risultato che appare in accordo con altri studi di letteratura. Considerando, infatti, sia la perdita di massa (-2.02%) che il valore finale di  $RDM_{UPTT, 56 \text{ cicli}}$  (pari al 66% circa del valore iniziale), il loro rapporto è confrontabile con quanto riportato da Zhang et al. (2021) che, sottoponendo dei provini con cemento classe 425 e  $a/c = 0.45$  a cicli di gelo/disgelo, per un decadimento di RDME pari a circa il 62% del valore di partenza, ottiene una riduzione di massa del 2.4% circa. Nel medesimo studio il *failure point* del materiale viene assunto per una riduzione di RDME superiore al 40% o per una perdita massa superiore al 5%. Nel caso, invece, dei cicli di gelo/disgelo rapidi (Fig. 5.22b), la prova non ha determinato pressoché alcuna variazione significativa legata al deterioramento, come già rilevato per i parametri meccanici. Durante i primi 200 cicli si evidenzia un andamento discontinuo con una parziale incremento, mentre dopo i 200 cicli la variazione della massa diviene di segno negativo. Le oscillazioni del valore non risultano comunque significative in quanto nell'ordine di  $\pm 0.5\%$ .

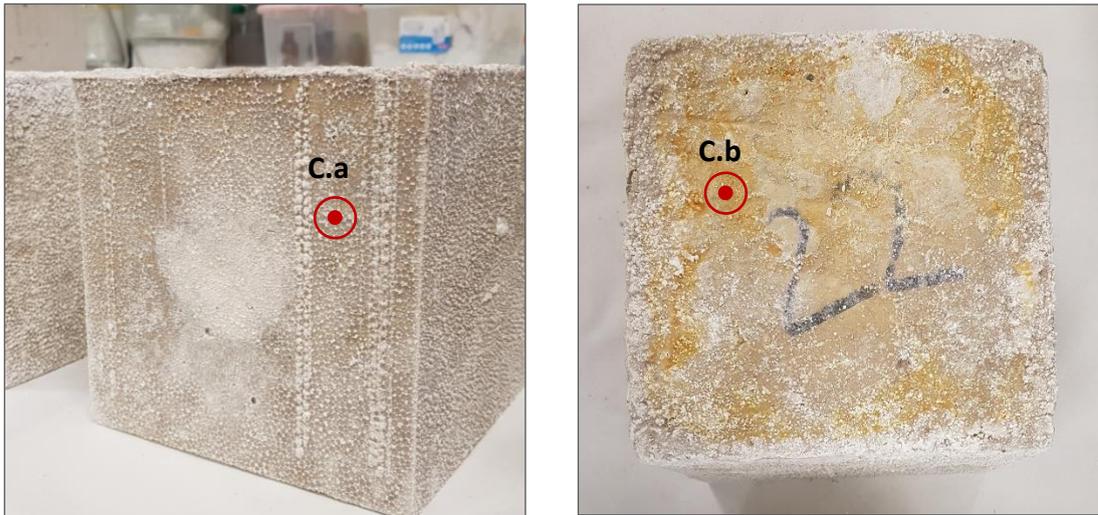
Nel caso della carbonatazione accelerata (Fig. 5.22c), si può osservare come il valore medio della massa dei provini aumenti principalmente nell'intervallo da 0 a 56 giorni di esposizione (+0.68%), per poi rimanere pressoché costante fino al termine della prova (+0.74% dopo 84 giorni). Tale incremento appare da ricondursi all'aumento di densità del materiale apportato dalla formazione di carbonato di calcio a partire dalla reazione tra  $Ca(OH)_2$  e  $CO_2$ , la quale è associata ad un aumento di volume di circa 11% (Taylor, 1987).

La variazione della massa dei provini sottoposti a cicli di bagnato/asciutto in soluzione satura di NaCl (Fig. 5.22d) mostra inizialmente una crescita fino all'incremento massimo di +2.29% dopo 12 cicli, e quindi una fase di decrescita fino al termine della prova (+1.27%). Tale andamento è perfettamente coerente con quello dell'indice sclerometrico  $I_r$  (Par. 5.1.1) e rispecchia la compenetrazione di due meccanismi: nella prima fase l'incremento della massa dovuto all'ulteriore idratazione del cemento e all'accumulo dei sali cristallizzati nei pori del materiale (fase di accumulo del danno); nella seconda fase, dopo il raggiungimento del punto critico, l'inizio della perdita di materiale a causa della propagazione del danno interno. Tale risultato risulta in accordo con gli studi di Jiang et al. (2022) e Chen et al. (2023). In quest'ultimo, utilizzando dei cicli bagnato/asciutto di 48 h complessive e in soluzione al 5% NaCl, il turning point si verifica in media dopo 24 cicli; inoltre, il massimo incremento del coefficiente di massa risulta pari a 0.57%. Il dato

ottenuto nella nostra sperimentazione (+2.29%) potrebbe derivare dalle differenze di composizione dei provini, oppure essere maggiorato da una quotaparte di acqua rimasta all'interno dei provini a seguito di una non completa asciugatura. Si segnala che gli step di misura corrispondenti alla serie II (8, 16, 24 cicli) non sono stati acquisiti per una problematica tecnica in fase di sperimentazione, perciò Figura 5.22d sono rappresentati solo i dati acquisiti agli intervalli di 4, 12 e 28 cicli di invecchiamento.

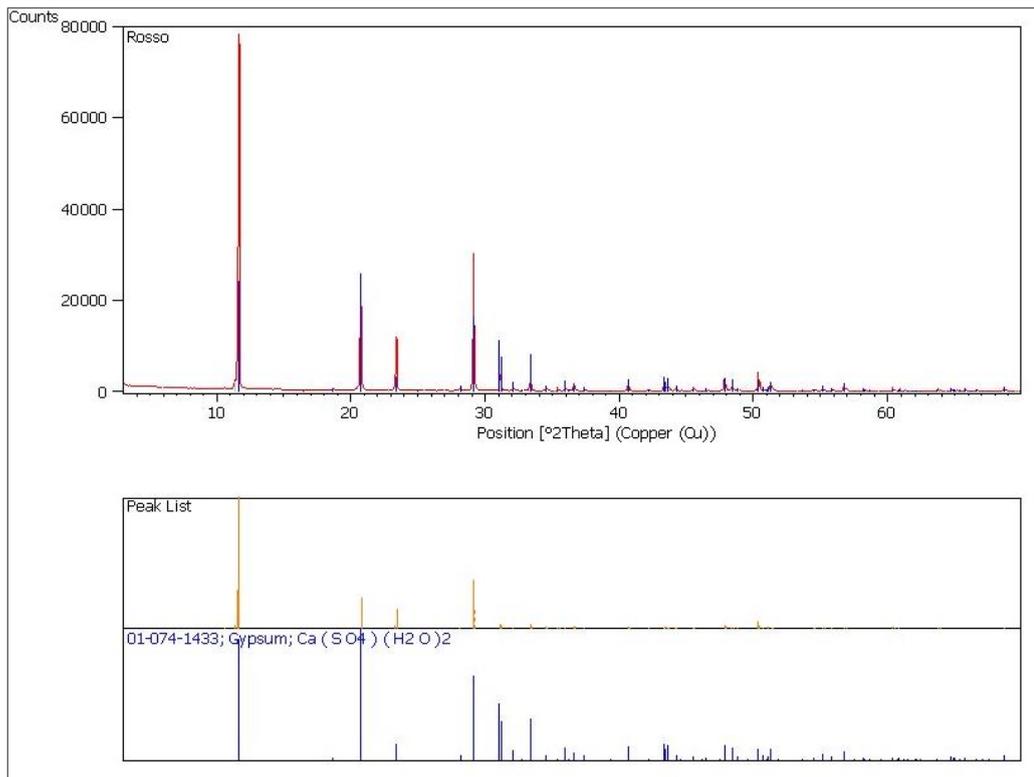
Infine, in Figura 5.22e è rappresentata la variazione della massa dei provini in funzione del tempo di immersione in soluzione di acido solforico. Si può osservare un graduale incremento del coefficiente di massa, che dopo 40 giorni risulta pari a +2.31%. Tale risultato è in accordo con le osservazioni visive dei campioni, che al termine dell'invecchiamento non rilevano alcuna formazione di *honeycombs*, e quindi l'inizio del processo di perdita di materiale. A fronte dell'elevata deviazione standard che caratterizza tutti gli step di misura (~1%), è evidente l'incremento progressivo dovuto ai prodotti di reazione come il solfato di calcio che, riempiendo le porosità capillari del materiale, rendono i campioni più densi. Lo studio di Fan et al. (2010) dimostra infatti che solo in caso di soluzioni fortemente acide (pH 1.5) è possibile apprezzare una riduzione di massa sin dalla fase iniziale, mentre in caso di soluzioni comprese tra 2.5 e 3.5 pH, l'idratazione del cemento è completata dopo circa 130 giorni e solo a quel punto la massa si stabilizza. In seguito, quando la quotaparte del materiale perso supera quella del gesso ed ettringite formatisi durante l'attacco solfatico, la variazione di massa assume un coefficiente negativo.

A sostegno delle precedenti assunzioni, il deposito superficiale presente su uno dei provini, al termine della prova di invecchiamento, è stato campionato in corrispondenza di una faccia laterale (campione a) e della faccia superiore (campione b), dove la formazione mostrava un colore rossastro (Fig. 5.24). I campioni sono stati sottoposti ad analisi di Diffrazione a Raggi X (XRD) per valutarne la componente cristallina. L'esame ha evidenziato la presenza di solfato di calcio biidrato  $\text{CaSO}_4$  (gesso) in entrambi i campioni, mentre solo nel campione (a) anche quarzo ( $\text{SiO}_2$ ) e calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), dovuti a una contaminazione del prelievo con il substrato (Fig. 5.25).

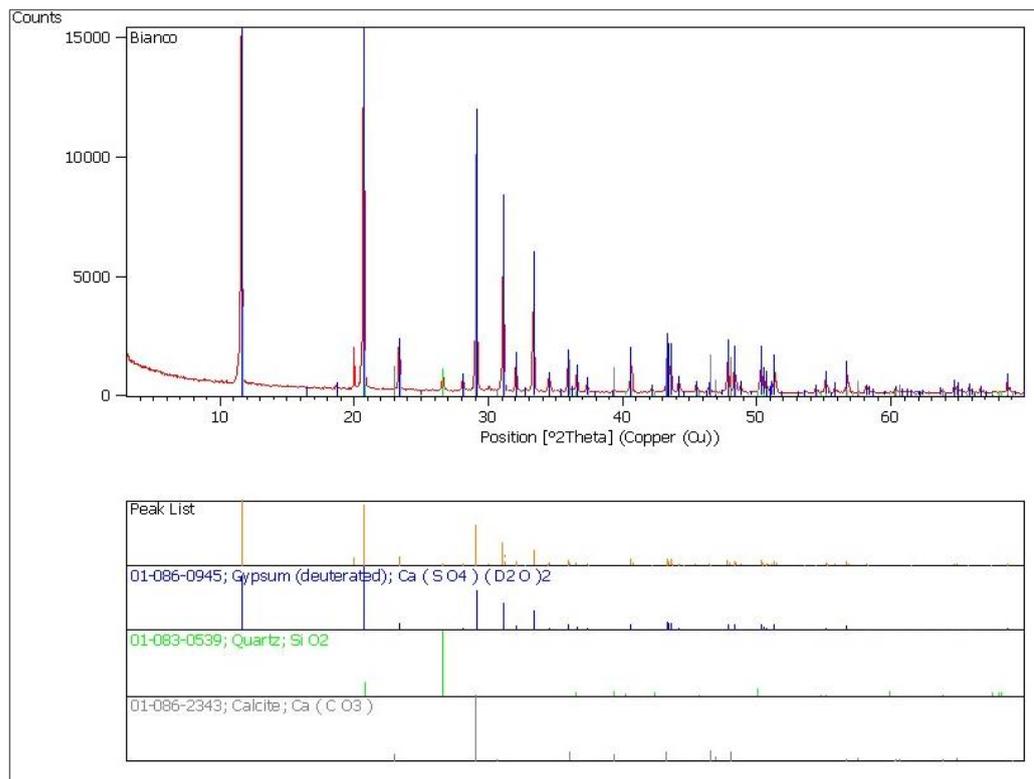


**Figura 5.24.** Punti del campionamento del deposito superficiale formatosi su cubetti sottoposti a 40 giorni di immersione in soluzione di  $H_2SO_4$ .

**C. (a)**

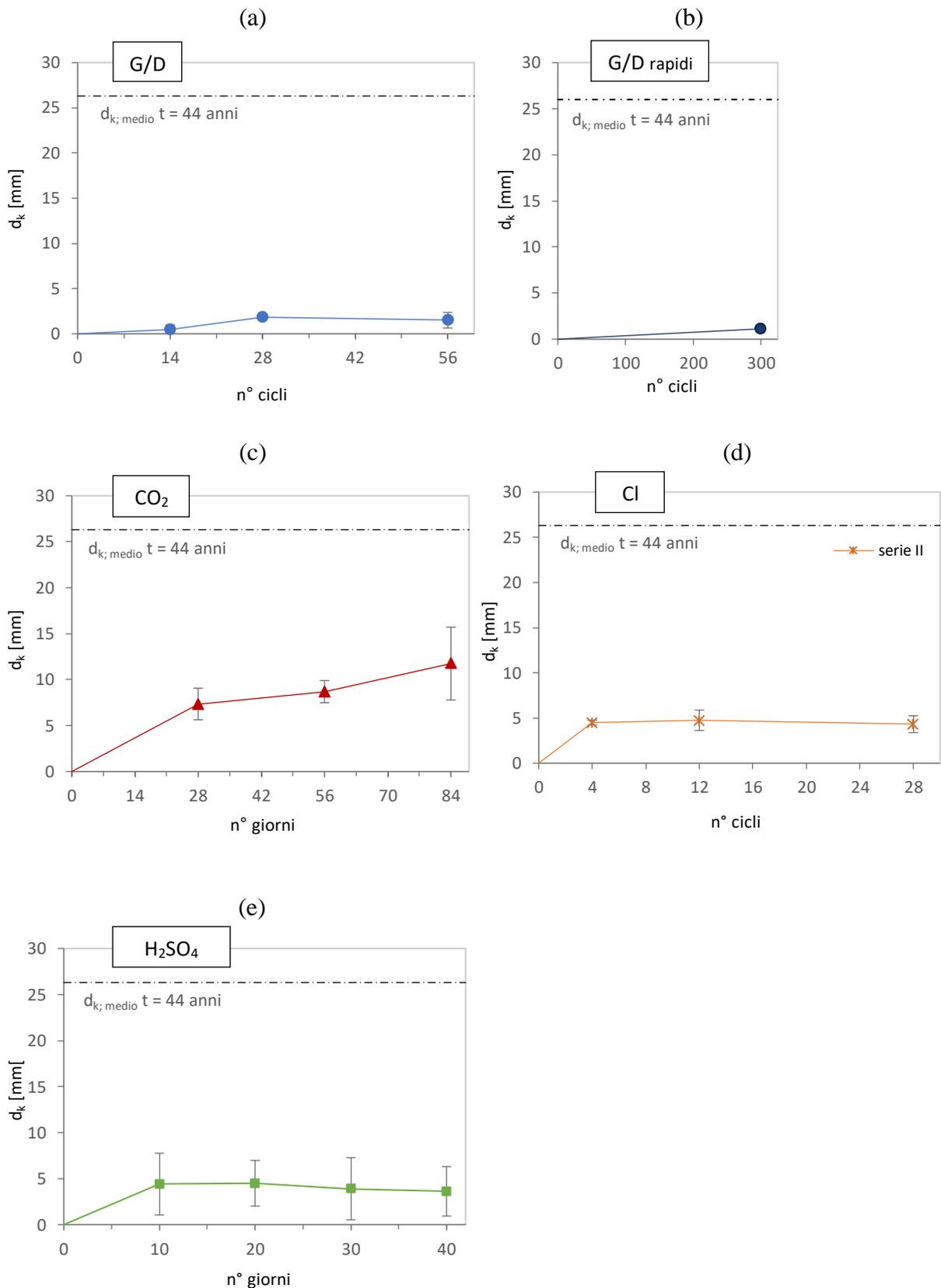


## C. (b)

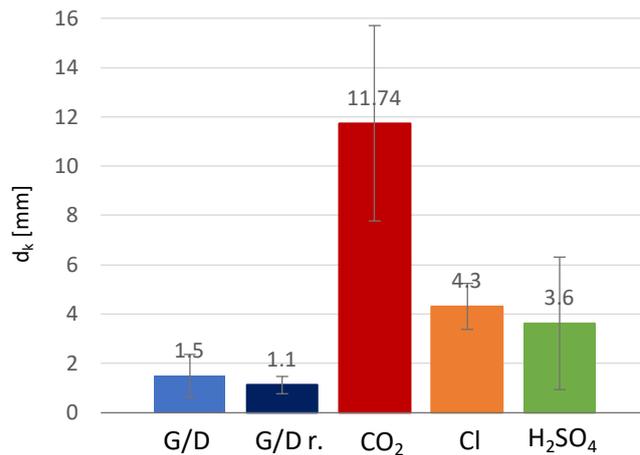


**Figura 5.25.** Risultati della Diffrazione a Raggi X (XRD) eseguita su due campioni di deposito superficiale: a) di colore bianco e b) di colore rossastro. Dall'esame risulta la presenza di solfato di calcio biidrato (o gesso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in entrambi i campioni, mentre solo in b) anche quarzo ( $\text{SiO}_2$ ) e calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), dovuti a una contaminazione del prelievo con il substrato del campione.

Durante i diversi processi di invecchiamento, ad ogni step di misura, la carbonatazione media  $d_{k, \text{spec}}$  è stata misurata secondo le modalità descritte nel Paragrafo 4.3.2. La variazione della profondità di carbonatazione in funzione del tempo di invecchiamento è graficizzata nelle Figure 5.26-5.27, e confrontata con un *threshold* corrispondente al valore medio di tale parametro misurato sull'edificio reale, ovvero per un tempo di invecchiamento naturale,  $T_a$ , pari a 44 anni (vedi Par. 3.5).



**Figura 5.26 a-e.** Variazione della profondità di carbonatazione  $d_k$  dei provini soggetti a: **a)** cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; **b)** cicli di gelo/disgelo rapidi; **c)** carbonatazione accelerata; **d)** cristallizzazione di cloruro di sodio; **e)** attacco di acido solforico. In evidenza il valore medio di  $d_k$  misurato sull’edificio reale.

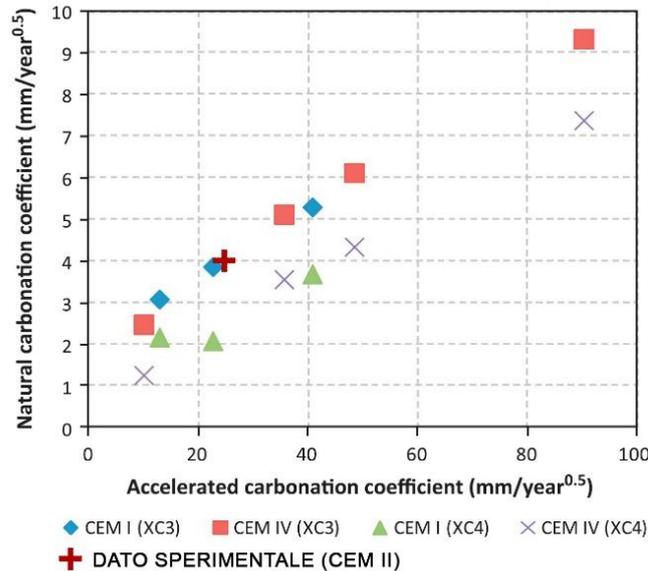


**Figura 5.27.** Variazione profondità di carbonatazione  $d_k$  dei provini al termine delle prove di invecchiamento accelerato per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), gelo/disgelo con cicli rapidi (G/D r.), carbonatazione (CO<sub>2</sub>), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Nel caso di provini sottoposti a cicli di gelo/disgelo, al termine di entrambe le prove (con cicli di 24 h e con cicli brevi) è stata misurata una profondità media di carbonatazione di 1-1.5 mm (Fig. 5.26 a-b). Questo lieve incremento è da riferirsi alle microfratture formatesi nello strato corticale del cls a seguito dei cicli di gelo/disgelo, che favoriscono il meccanismo di trasporto della CO<sub>2</sub> (Yao et al., 2013).

Il processo di carbonatazione accelerata ha determinato un avanzamento del fronte di carbonatazione fino a un valore massimo di 12 mm dopo 84 giorni di esposizione (dev. st. 4 mm). In Figura 5.26c si osserva come tale risultato sia ancora distante dal valore medio della profondità di carbonatazione misurata in situ (pari a 26 mm). Ai fini di una messa a sistema dei risultati ottenuti, si riportano di seguito alcune considerazioni sulla velocità di carbonatazione in regime naturale e accelerato, misurata tramite il parametro indicativo  $k_c$ , come calcolato dall'Equazione (2.4). Ulteriori considerazioni sul modello matematico sotteso alla carbonatazione in ambiente naturale e accelerato saranno espresse in modo più esteso nel Paragrafo 7.2.3. In particolare, considerando i dati sperimentali e sulla base dell'Equazione (2.4), sono stati definiti per la nostra miscela il coefficiente di carbonatazione accelerata,  $k_{c, A}$  (pari a 24.47 mm/anno<sup>0.5</sup>) e quello di carbonatazione naturale,  $k_{c, N}$  (pari a 3.97 mm/anno<sup>0.5</sup>). Assumendo la natura lineare della relazione tra  $k_{c, A}$  e  $k_{c, N}$ , dimostrata in letteratura, i dati sperimentali sono stati comparati con quanto riportato in Neves et al. (2013). Nello studio, viene analizzata l'influenza dell'esposizione ambientale e della tipologia di cemento sulla relazione lineare tra  $k_{c, A}$  e  $k_{c, N}$ : la pendenza della retta di correlazione, ovvero il rispettivo fattore di accelerazione per la classe di

esposizione XC3 e XC4, risulta indipendente dal tipo di cemento impiegato (Fig. 5.28). Come visibile, il dato della nostra sperimentazione si colloca in corrispondenza dei cls situati in classe XC3, che è effettivamente la classe di esposizione ambientale in cui ricadono la maggior parte delle componenti strutturali verticali esaminate.



**Figura 5.28.** Relazione tra  $k_{c,A}$  e  $k_{c,N}$  in funzione della classe di esposizione e tipo cemento (da Neves et al., 2013). In rosso il dato sperimentale di questa ricerca, che si colloca in corrispondenza dei cls in classe XC3.

L'invecchiamento mediante attacco di sali ha determinato un incremento della profondità di carbonatazione già dal secondo step di misura, dove  $d_{k,spec}$  misura 4.5 mm (Fig. 5.26d). In miscele di cemento ordinario Portland (OPC), la carbonatazione viene promossa in presenza di NaCl, indipendentemente dalla sua concentrazione, con un incremento del carbonato di calcio precipitato tra il 7.5 e il 18.4 wt% (Jo et al., 2012).

Infine, nel caso di provini immersi in soluzione acida, la profondità di carbonatazione può essere considerata un indice della profondità di danno, in quanto individua fino a quale profondità, all'interno del cls, lo ione idrogeno  $H^+$  ha reagito chimicamente con l'idrossido di calcio contenuto nel cls, determinando un abbassamento di alcalinità nella soluzione interstiziale dei pori. Osservando l'andamento della profondità di carbonatazione in Figura 5.26e, si nota che, già dal primo step di misura, il valore medio di  $d_k$  misura circa 4 mm, e rimane pressoché costante fino al termine dei giorni di immersione. I dati sperimentali non restituiscono perciò il medesimo andamento

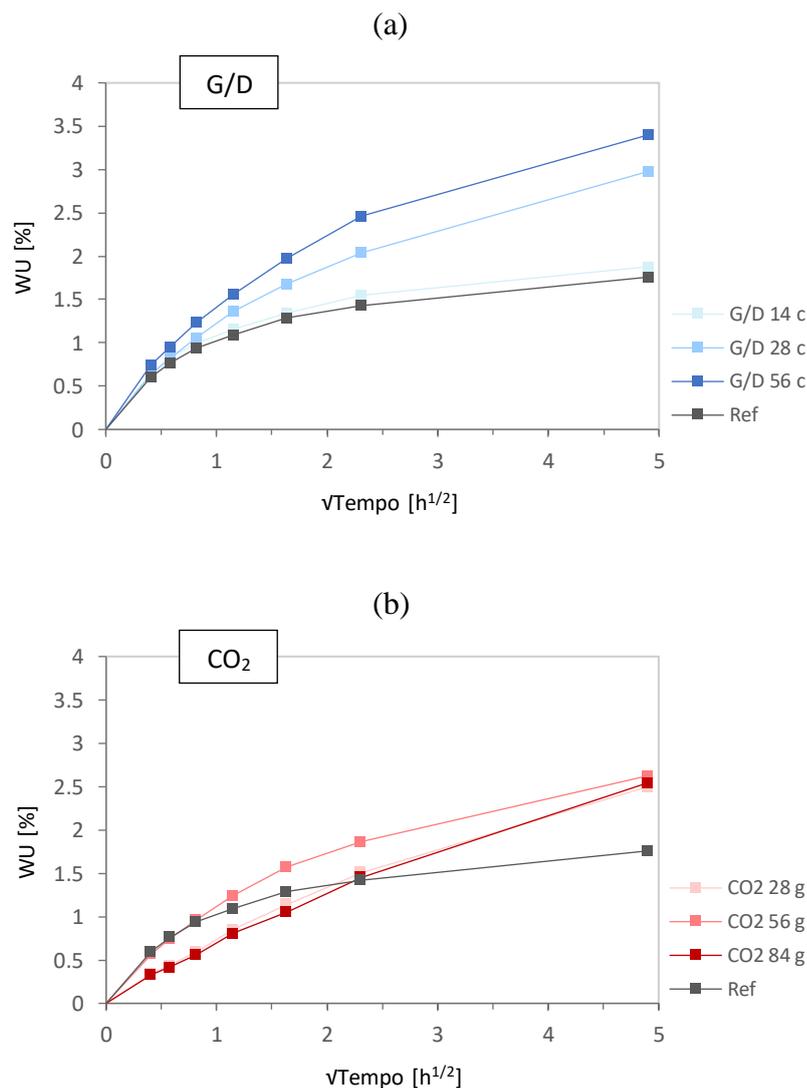
crescente riscontrato in letteratura (Fan et al., 2010; Li et al., 2022) e, al tempo stesso, la deviazione standard evidenzia una significativa dispersione dei dati.

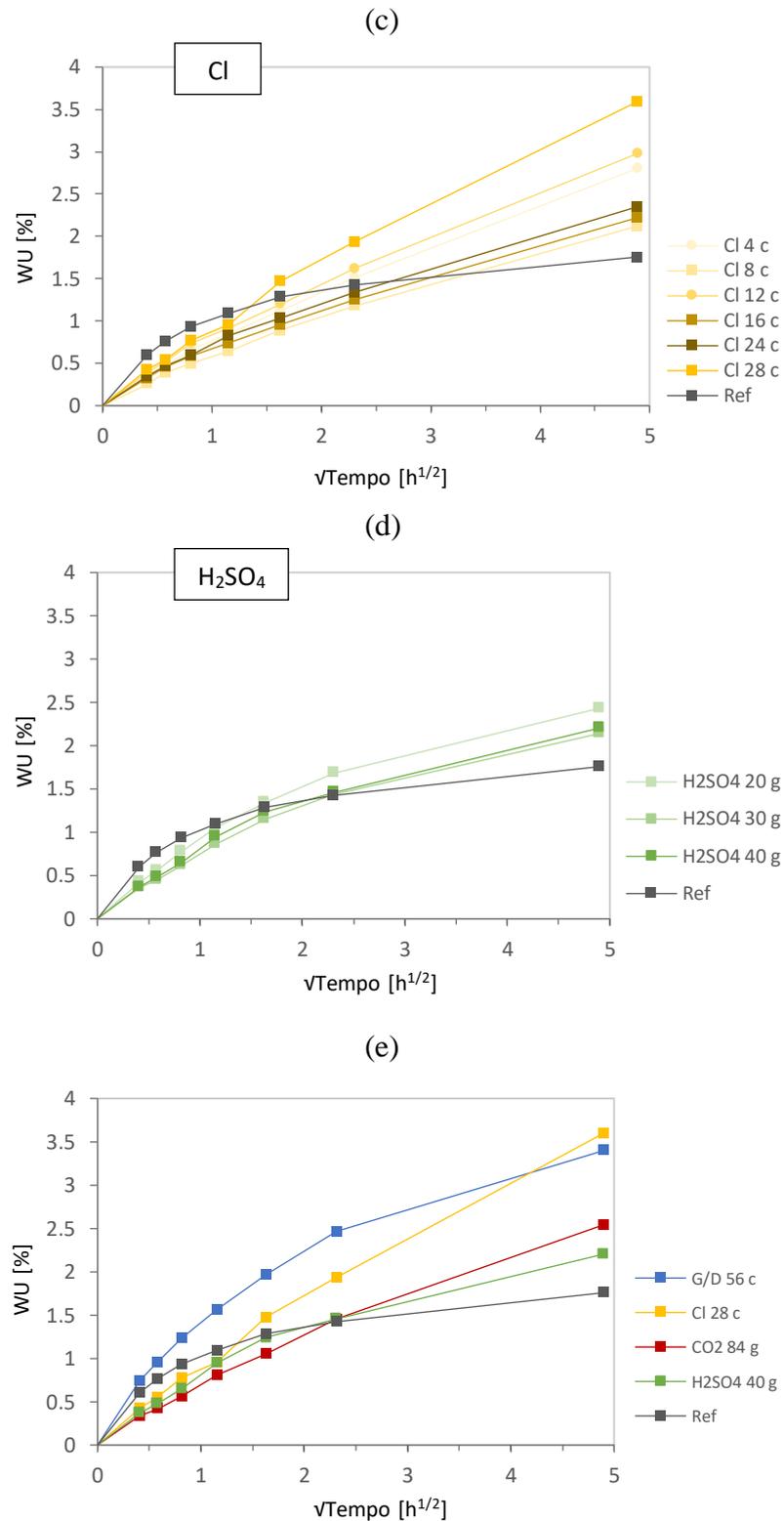
### 5.3. Proprietà di permeabilità ai liquidi

#### 5.3.1. Variazione dei parametri durante gli invecchiamenti accelerati

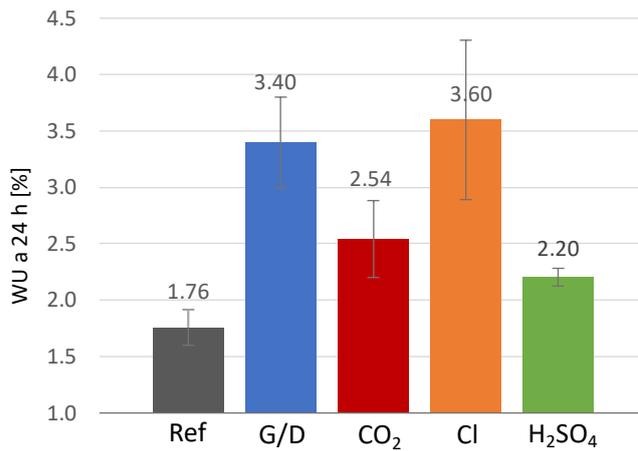
La variazione della permeabilità ai liquidi del cls, a seguito dei processi di invecchiamento, è stata valutata monitorandone il *water uptake* rispetto alla massa del provino, WU [%], durante la prova di assorbimento capillare descritta nel Paragrafo 4.3.4. In Figura 5.29 sono mostrate le curve di assorbimento in funzione della radice quadrata del tempo di assorbimento (step di misura: 0, 10, 20, 40, 80, 160, 320 minuti e infine 24 ore).

In linea di massima, i valori di assorbimento capillare del cls (quando non trattato) dimostrano una tendenza generalmente coerente con la porosità del materiale; nel caso dei meccanismi di invecchiamento, tuttavia, una serie di parametri condizionanti (porosità totale aperta, distribuzione delle classi porosimetriche, prodotti di idratazione etc.) ne rendono l'interpretazione più complessa.





**Figura 5.29 a-e.** Variazione del *water uptake*, WU [%], rispetto alla massa del provino in funzione del quadrato del tempo di assorbimento, calcolata per i provini non invecchiati (Ref) e per provini soggetti a: **a)** cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; **b)** carbonatazione accelerata; **c)** cristallizzazione di cloruro di sodio; **d)** attacco di acido solforico. In **e)** sono comparate le curve di assorbimento dei provini sottoposti al numero massimo di cicli di invecchiamento.



**Figura 5.30.** Variazione di *water uptake*, WU [%], rispetto alla massa iniziale in funzione del quadrato del tempo di assorbimento, calcolata per i provini non invecchiati (Ref) e per i provini sottoposti al numero massimo di cicli di invecchiamento, ovvero, rispettivamente 56 cicli di gelo/disgelo (G/D), 84 giorni di carbonatazione accelerata (CO<sub>2</sub>), 28 cicli esposizione a soluzione satura di cloruro di sodio (Cl) e 40 giorni di esposizione a soluzione con acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Nel caso dell'azione di gelo/disgelo (Fig. 5.29a), si osserva come l'andamento di WU non mostri pressoché alcuna variazione nei provini sottoposti a 14 cicli di invecchiamento; invece, per un numero di cicli superiore, è visibile un incremento, coerentemente con l'espansione del sistema poroso capillare. Al termine delle 24 h, il coefficiente WU di provini sottoposti a 56 cicli di gelo/disgelo risulta incrementato di 1.6% rispetto ai provini di riferimento (Ref).

Nel caso dei provini sottoposti a carbonatazione (Fig. 5.29b), si osserva che, per un tempo di esposizione di 56 e 84 giorni, avviene una iniziale riduzione del tasso di assorbimento (rispetto ai provini non invecchiati), verosimilmente dovuta alla parziale occlusione dei pori capillari di diametro 0.01-0.1  $\mu\text{m}$  per la precipitazione di carbonato di calcio. Tale effetto si vanifica in corrispondenza dello step di misura a 5h 20', dopo il quale WU tende ad un progressivo incremento, molto più rapido rispetto ai provini non invecchiati (Ref). Al termine della prova (24 h), lo scarto è di circa +0.8% nel caso dei provini carbonatati (84 giorni CO<sub>2</sub>), mentre in altri test su materiali cementizi è stata misurata una sostanziale non alterazione del parametro (Zarzuela et al., 2023b). Analogamente, i provini sottoposti a cicli di bagnato/asciutto in soluzione satura di NaCl e a immersione in soluzione acida (Figg. 5.29c-d), evidenziano una fase iniziale di rallentamento della velocità di imbibizione dovuta all'accumulo di sali cristallizzati oppure dei prodotti di reazione, quali il solfato di calcio, descritti precedentemente. La curva di assorbimento, in entrambi i

casi, risulta quindi avere una pendenza inferiore rispetto a quella dei provini non invecchiati (Ref), fino a un punto di intersezione solitamente in corrispondenza di un tempo di assorbimento pari a 5h 20'. Nel caso dell'invecchiamento per cristallizzazione di NaCl (Fig. 5.29c), il danno interno causato dal meccanismo è ben rappresentato dall'ampio incremento di WU al termine delle 24 h, pari a circa +2% (28 cicli di invecchiamento) rispetto ai provini non invecchiati. In contrasto con questo risultato, si segnala quanto riportato da Zarzuela et al. (2023b): in questo studio il coefficiente WU di provini cementizi sottoposti a 4 cicli di invecchiamento per attacco salino (con le medesime modalità del nostro studio) risulta leggermente inferiore rispetto al materiale non invecchiato anche dopo 24 h, per l'effetto di *pore filling* esercitato dalla deposizione dei sali. Resta comunque da sottolineare l'assenza di una diretta correlazione tra l'incremento della curva di assorbimento e la progressione dei cicli di ageing, cosa che potrebbe suggerire l'interferenza di altri fattori, oppure una problematica tecnica durante l'esecuzione del test. Infine, i provini invecchiati mediante attacco acido non mostrano significative differenze di comportamento in funzione del numero di giorni di immersione (Fig. 5.29d). Al termine delle 24 h, il coefficiente WU di provini sottoposti a 40 giorni di immersione risulta incrementato di ~0.4% rispetto ai provini di riferimento.

La variazione di WU a 24 h per i provini non invecchiati (Ref) e per quelli sottoposti al massimo numero di cicli di invecchiamento, per i diversi meccanismi, è rappresentata in Figura 5.30.

I dati relativi all'assorbimento capillare dei campioni non hanno trovato una comparazione quantitativa rispetto alle misure di permeabilità all'acqua eseguite in situ sul caso studio, mediante l'apposito test della spugna a contatto. A prescindere dalla diversificazione delle tecniche di misura adottate, è necessario sottolineare come un confronto stringente tra le due campagne di misura sia apparso da subito poco significativo, in quanto le componenti strutturali dell'edificio mostrano la presenza di un rivestimento superficiale, probabilmente di tipo acrilico, da riferire a precedenti interventi di manutenzione dell'edificio. Per questo motivo, si è scelto di analizzare indipendentemente la variazione della capacità di assorbimento dei campioni durante i diversi tipi di invecchiamento accelerato, utilizzando la metodologia dell'assorbimento per capillarità che permette un monitoraggio temporale più ampio del comportamento della miscela.

## 5.4. Proprietà dielettriche

### 5.4.1. Variazione dei parametri durante gli invecchiamenti accelerati e comparazione con i dati registrati sul caso studio

L'effetto delle azioni ambientali accelerate sulla variazione del contenuto di umidità (MC) e di sali (SI) nello strato sub-superficiale dei provini è stato monitorato al crescere dei cicli di invecchiamento mediante misure di Dielettrometria in campo Evanescente (EFD), eseguite con lo strumento SUSI-R<sup>®</sup>. Il principio e la modalità di acquisizione delle misure sono descritte nel Paragrafo 4.3.4. I risultati di seguito graficizzati (Figg. 5.31-5.34), esprimono i due parametri, MC e SI, tramite un indice di misura semi-quantitativo nel range 1-10. I valori medi ottenuti in regime accelerato sono stati, quindi, confrontati con i valori medi misurati in situ ( $MC_{is} = 3.4$ ;  $SI_{is} = 2.0$ ), che, ad una valutazione speditiva, appaiono indice di una modesta concentrazione di cloruri pari a un contenuto non elevato ( $< 0.8$  % massa del cemento), e di un cls ben asciutto<sup>44</sup>. Un ulteriore avanzamento nell'elaborazione dei dati è attualmente in corso di sviluppo: si basa sulla calibrazione delle misure rispetto a dei parametri assoluti di riferimento. Infatti, per quanto riguarda l'indice MC, la calibrazione delle misure rispetto al materiale di riferimento allo stato secco e allo stato saturo, permette la conversione in una misura assoluta del contenuto di umidità gravimetrico,  $MC_g$  % massa (Par. 4.3.4). Invece, in merito alla misura dell'indice di salinità SI, la sperimentazione descritta nel Capitolo 6 ha come obiettivo la correlazione tra i valori di SI e il contenuto di ioni cloruro rispetto alla massa di cemento ( $Cl\Gamma\%$ ).

Nel caso dei provini sottoposti a cicli di gelo/disgelo di 24 h, si osserva un indice del contenuto di umidità che decresce da 4.6, valore medio sui provini non invecchiati, a 3.2 dopo 56 cicli. La riduzione del valore, che segue un andamento pressoché lineare, è da attribuirsi all'incremento del tasso di evaporazione a seguito dei cicli di gelo/disgelo<sup>45</sup> (Fig. 5.31a), e al termine della prova di invecchiamento assume quindi un valore medio comparabile con quello registrato in situ ( $MC_{is} = 3.4$ ). In modo speculare, il contenuto salino misurato subisce un incremento al crescere dei cicli di gelo/disgelo (Fig. 5.31b): il

---

<sup>44</sup> Da considerare anche il periodo di esecuzione delle misure nel luglio 2021. Si evidenzia come, supponendo altresì la presenza di ioni solfato o alcali nel cls in opera, una quota parte degli elettroliti presenti nella miscela sarebbe da attribuirsi a questi ultimi, riducendo quindi la concentrazione stimata di ioni cloruro.

<sup>45</sup> Il meccanismo di riduzione del contenuto di umidità del cls durante i cicli di gelo/disgelo è parzialmente discusso in Rønning (2001), ma per quanto a conoscenza di chi scrive, non è rintracciabile in letteratura una trattazione estesa.

valore medio di SI misura, infatti, 1.5 nei provini non invecchiati<sup>46</sup> e 2.1 dopo 56 cicli, raggiungendo così il valore riscontrato in situ ( $SI_{is} = 2.0$ ). Tale incremento di salinità è verosimilmente dovuto a una parziale solubilizzazione dei cloruri legati, presenti nel cls, durante le fasi di congelamento e scongelamento dei provini, e a una loro migrazione verso la superficie a causa dell'evaporazione dell'acqua interstiziale in fase di asciugatura.

Diversamente, i provini sottoposti a carbonatazione accelerata mostrano una lieve riduzione del contenuto di umidità ( $MC_{84 \text{ giorni}} = 3.4$ ) dovuta al condizionamento nella camera di conservazione con RH pari a  $57 \pm 3 \%$  (Fig. 5.32a). Il valore di SI rimane pressoché costante e  $\sim 1.4$ , in quanto nessuna reazione avviene, durante l'esposizione a  $CO_2$ , tale da modificare il contenuto dei sali nella miscela (Fig. 5.32b).

Il processo di invecchiamento per cristallizzazione di NaCl è la metodologia di invecchiamento che, per ovvie ragioni, ha prodotto l'alterazione più significativa dei parametri dielettrometrici. Oltre all'impiego di una soluzione satura di NaCl, è necessario sottolineare come la modalità dei cicli di invecchiamento bagnato/asciutto favorisca la migrazione dei sali verso la superficie di evaporazione (Lubelli et al., 2018). L'indice SI dimostra, infatti, una rapida crescita fino al raggiungimento del suo valore massimo in corrispondenza di 8 cicli di invecchiamento ( $SI_{8 \text{ cicli}} = 4.3$ ); quindi, decresce parzialmente fino al termine della prova ( $SI_{28 \text{ cicli}} = 3.6$ ) (Fig. 5.33b). Si evidenzia che il valore medio misurato in corrispondenza di 12 cicli ( $SI_{12 \text{ cicli}} = 2.3$ ) appare un dato spurio dovuto ad una instabilità della sonda risonante durante l'acquisizione delle misure. Il contenuto di umidità presenta, coerentemente, un andamento decrescente, pur caratterizzato da una iniziale instabilità dei valori ed un'ampia dispersione dei dati: al termine dei 28 cicli di invecchiamento, MC misura 4 (Fig. 5.33a).

Infine, nel caso dei provini immersi in soluzione di acido solforico, si riscontra l'atteso incremento di SI, che, dal valore iniziale di 1.6, aumenta fino a 2.3 dopo 40 giorni di immersione (Fig. 5.34b). Ciò è dovuto alla formazione del solfato di calcio nello strato subsuperficiale e superficiale, che viene captato dalla sonda risonante. Non risulta chiaro, invece, l'elevato valore medio di SI misurato dopo 10 giorni di immersione ( $SI_{10 \text{ giorni}} = 2.7$ ), che si colloca significativamente al di sopra della linea di tendenza del parametro. Poiché la variazione del contenuto di umidità segue in modo speculare quella del

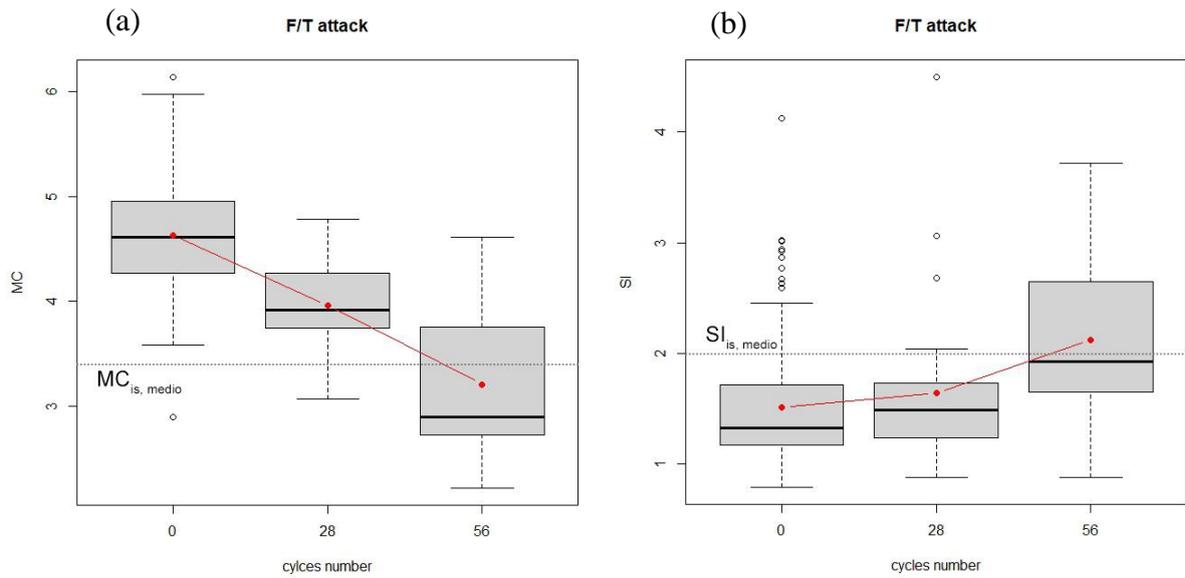
---

<sup>46</sup> Considerando che il valore  $SI = 1$  corrisponde a una conducibilità della soluzione con elettroliti pari a circa  $0.4 \text{ Sm}^{-1}$  (acqua pura), il valore medio di SI misurato sui provini non invecchiati,  $\sim 1.5$ , indica una parziale contaminazione del materiale, verosimilmente derivante dall'acqua di impasto.

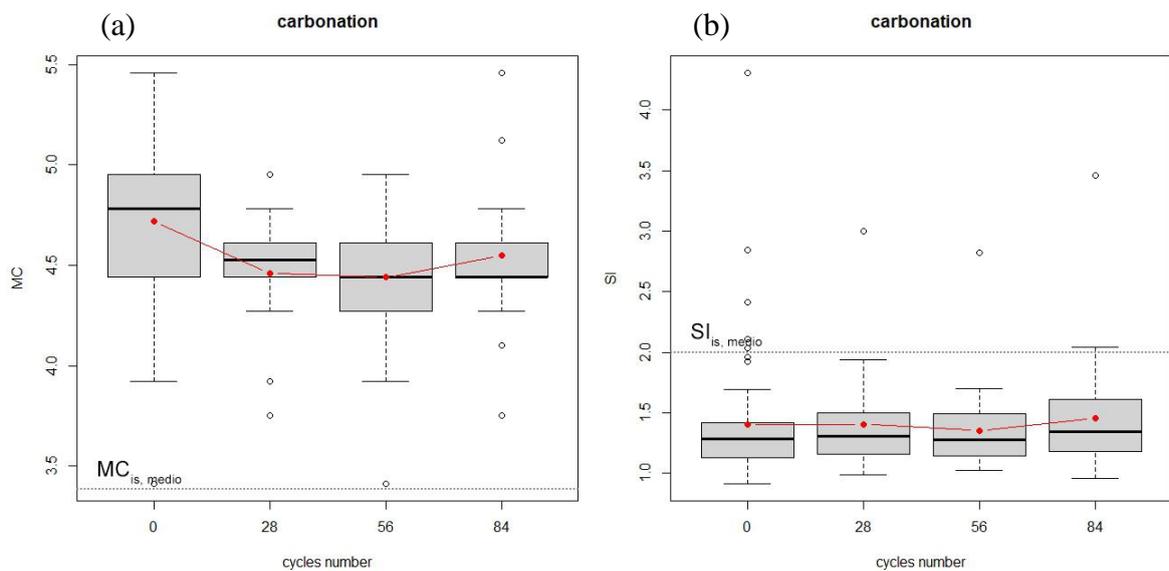
contenuto salino, al termine della prova di invecchiamento l'indice MC subisce una riduzione da 4.6 a 4.1, dopo 40 giorni di immersione (Fig. 5.34a).

Ad oggi, l'ampiezza delle variazioni di MC e SI qui riportate non ha dei termini di paragone pienamente comparabili, in quanto, il sistema SUSI-R<sup>®</sup> è stato testato, nell'ambito dell'invecchiamento dei materiali cementizi, unicamente mediante protocollo di assorbimento capillare con soluzione al 3% di NaCl (Bouichou et al., 2018). Nello studio citato, la tecnica di dielettrometria in campo evanescente è stata applicata per monitorare il contenuto di umidità e l'indice di salinità di 12 solette armate, realizzate con cemento di tipo I e III, soggette all'ingresso di cloruri in regime unidirezionale mediante parziale immersione in soluzione acquosa con 35g/l di NaCl. I test sono stati ripetuti utilizzando dei punti di controllo sulla superficie dei provini a contatto con la soluzione, a intervalli prefissati fino a 30 giorni, e poi dopo 4 mesi di immersione. In questo caso l'andamento di SI è apparso correlato a dinamiche specifiche del protocollo di assorbimento capillare: tempo di saturazione dello spessore superficiale dei provini, peculiarità dei due tipi di cemento (I e III) nelle reazioni di formazione di sali cristallizzati e nell'assorbimento dei cloruri nella fase C-A-S-H (hydrated calciumsilico-aluminates).

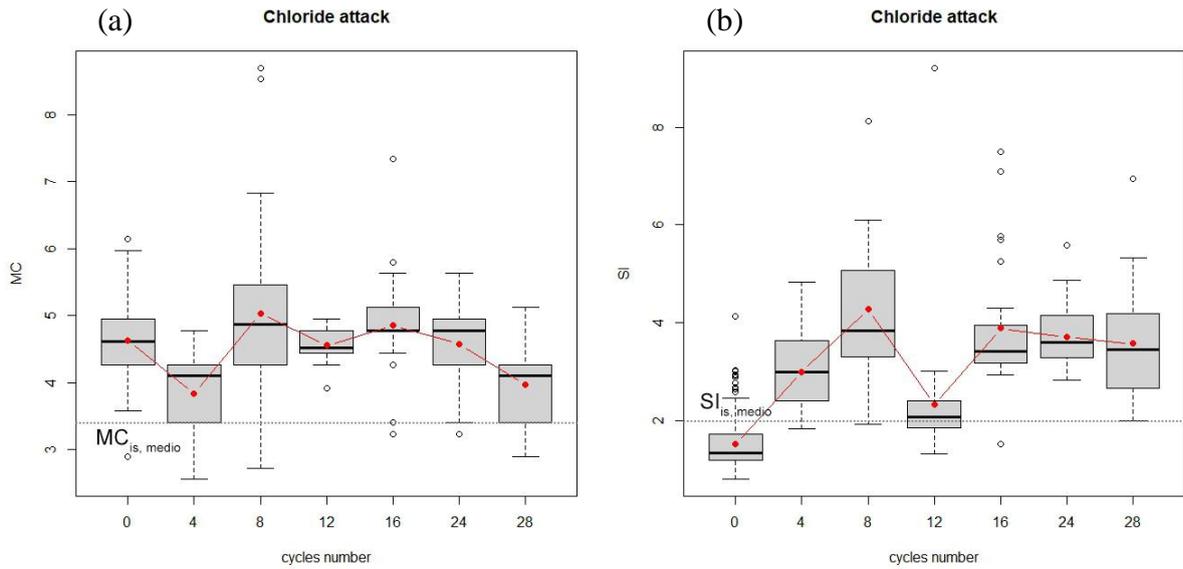
Sulla base dei risultati fin qui illustrati, si può quindi ammettere una compatibilità tra i valori caratteristici desunti dalle misure dielettriche in situ e l'effetto, verificato in ambiente accelerato, dei meccanismi di carbonatazione e di moderato gelo/disgelo sui parametri dielettrici del materiale (Par. 3.2). Una correlazione fra i risultati delle diverse campagne sperimentali finora condotte tramite dielettrometria a microonde è tra gli obiettivi futuri legati alla prosecuzione di questa ricerca; in questa direzione si colloca l'attività sperimentale descritta nel Capitolo 6, mirata a correlare l'indice semi-quantitativo SI al contenuto effettivo di ioni cloruro per massa di cemento  $Cl^-$ %.



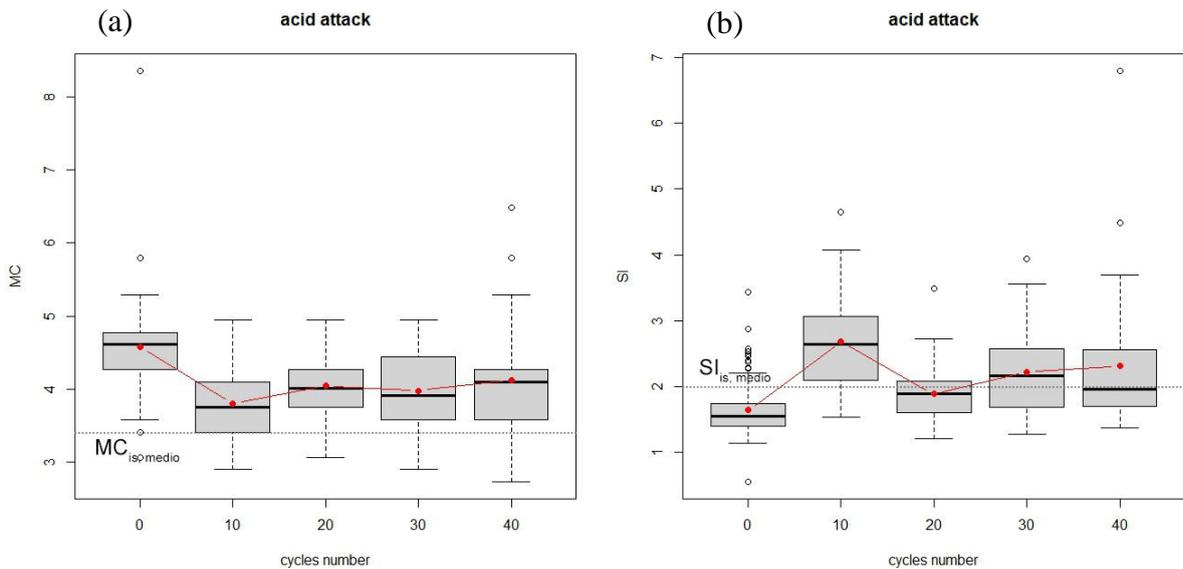
**Figura 5.31.** Variazione delle proprietà dielettriche dei provini soggetti a cicli di gelo/disgelo di durata 24 h: a) contenuto di umidità MC; b) contenuto di sali, SI. In evidenza il valore medio dei parametri misurato sull’edificio reale.



**Figura 5.32.** Variazione delle proprietà dielettriche dei provini soggetti a carbonatazione accelerata: a) contenuto di umidità MC; b) contenuto di sali, SI. In evidenza il valore medio dei parametri misurato sull’edificio reale.



**Figura 5.33.** Variazione delle proprietà dielettriche dei provini soggetti a cristallizzazione di cloruro di sodio: a) contenuto di umidità MC; b) contenuto di sali, SI. In evidenza il valore medio dei parametri misurato sull’edificio reale.



**Figura 5.34.** Variazione delle proprietà dielettriche dei provini soggetti ad attacco di acido solforico: a) contenuto di umidità MC; b) contenuto di sali, SI. In evidenza il valore medio dei parametri misurato sull’edificio reale.

## 5.5. Conclusioni: riflessioni sulla durabilità in ambiente naturale e accelerato

Nell'ambito delle strutture esistenti, le esigenze di conservazione del patrimonio in c.a. rendono sempre più centrale il tema dell'analisi di durabilità mediante modelli condivisi per la predizione della vita residua e l'orientamento delle strategie di intervento, soprattutto in presenza di strutture di interesse culturale. Come già evidenziato nell'*Introduzione* di questo lavoro, uno dei principali limiti nell'utilizzo dei modelli attuali consiste nei margini di incertezza circa i parametri descrittivi della 'resistenza' del materiale rispetto ai meccanismi ambientali, la cui affidabilità è rimessa alle evidenze di sperimentazioni di laboratorio realistiche correlate ad osservazioni in situ.

In questa ricerca è stato possibile comparare il deterioramento complessivo delle componenti resistenti in c.a. di un edificio reale – a circa 50 anni dalla sua costruzione – con la variazione della medesima miscela in regime di invecchiamento accelerato, caratterizzandone le principali proprietà meccaniche e fisico-chimiche. L'implementazione di una sperimentazione accelerata *ad hoc*, basata su una fedele riproduzione della miscela, ha consentito di ottenere dei risultati positivi in merito alla significatività del confronto tra le misure acquisite in situ e quelle di laboratorio. In particolare, per quanto riguarda le prestazioni meccaniche, i parametri sperimentali misurati al tempo  $t_0$  della sperimentazione sono risultati coerenti con le resistenze dichiarate nella documentazione di collaudo, come evidenziato nel Paragrafo 4.1; inoltre, nel corso dei processi di invecchiamento, i valori medi delle proprietà misurate in situ, sono stati riscontrati sui provini a seguito di meccanismi compatibili con le classi di esposizione ambientale dell'edificio, ovvero processo di carbonatazione e moderato attacco di gelo/disgelo. Tuttavia, una correlazione puntuale tra i tempi di invecchiamento artificiale e quelli naturali appare ancora difficilmente istituibile e soprattutto non estendibile a una casistica più ampia. Ciò è dovuto, principalmente, a una serie di **limitazioni** relative alla riproducibilità delle azioni ambientali naturali e alla variazione degli effetti sulla microstruttura del cls, quando in regime accelerato. Di seguito si riportano alcuni degli aspetti principali:

- **Dimensione dell'azione ambientale.** I test di invecchiamento accelerato prevedono un'azione sul materiale generalmente di tipo omnidirezionale (es. immersione del provino in una soluzione) oppure unidirezionale (es. diffusione tramite una superficie

del provino a contatto con una soluzione). La modalità utilizzata dipende *in primis* dalle prescrizioni della norma di riferimento utilizzata, ma, nel contesto reale, le azioni ambientali possono interessare le strutture in modo combinato. Per questo motivo si rintracciano in letteratura alcune (seppur sporadiche) sperimentazioni che comparano l'effetto del meccanismo di deterioramento innescato in modo tridimensionale e unidirezionale (He et al., 2016), istituendo protocolli ad hoc diversi rispetto agli standard normativi;

- **Combinazione di azioni ambientali multiple.** Una corretta simulazione del contesto ambientale di un edificio dovrebbe verosimilmente prevedere l'azione combinata dei fattori ambientali coinvolti. Nel caso della compresenza tra fenomeni di gelo/disgelo e attacco di sali (per esempio dovuto all'utilizzo di sali disgelanti), gli standard di invecchiamento contemplano un'azione combinata; per altre casistiche non sono ancora stati sviluppati degli standard riconosciuti o metodologie largamente condivisi (ad esempio combinazione di fenomeni di gelo/disgelo e carbonatazione). Anche in questo caso alcuni studi scientifici sopperiscono a tale lacuna implementando test accelerati con alternanza di più azioni, ma la specificità di ciascuna sperimentazione rende difficile un confronto significativo tra i risultati.

- **Variazioni nella cinetica dell'azione ambientale dovute all'accelerazione.** Per ovvie ragioni di tempistiche, nell'ambito di una prova di invecchiamento accelerato, il meccanismo sotteso a una data azione ambientale viene magnificato, per esempio, sotto il profilo dell'abbreviazione temporale o dell'intensità. Si pensi per esempio al gradiente termico imposto al cls durante una prova di gelo/disgelo, che in conformità alla ASTM C666 misura fino a 10 °C/h, mentre nella realtà sono documentati valori tipici compresi tra 0.7 e 1 °C/h. Tale difformità determina una maggiore velocità nel congelamento dell'acqua all'interno del sistema capillare e, di conseguenza, un flusso crescente di acqua pressurizzata rimasta allo stato liquido. In questo caso lo stato tensionale all'interno del materiale risulta più severo di quanto avverrebbe in regime naturale e il deterioramento causato da cicli di gelo/disgelo rapidi potrebbe fuorviare rispetto alla effettiva resistenza al gelo sviluppata da quel materiale.

- **Punti controversi riguardo a differenze negli effetti delle azioni accelerate sulla microstruttura del cls.** Per alcune azioni ambientali non esiste una posizione scientifica condivisa riguardo all'insorgere di alcune differenze nell'interazione tra l'azione ambientale e la microstruttura del cls, se ciò avviene in regime accelerato. Per esempio, per quanto riguarda la carbonatazione, è stata avanzata per diversi tipi di

cemento una corrispondenza quantitativa tra la carbonatazione sviluppatasi in una settimana di esposizione al 4% di CO<sub>2</sub> e in un anno di esposizione alla concentrazione naturale (Ho e Lewis, 1987). Tuttavia, i ricercatori dimostrano opinioni contrastanti: secondo alcuni il cls carbonatato ad alte concentrazioni dimostra una porosità maggiore rispetto a quello carbonatato in condizioni atmosferiche, incentivando perciò l'ingresso di ulteriore CO<sub>2</sub>; diversamente, altri studi hanno dimostrato che non sussistono effetti diversi sulla microstruttura del cls tra carbonatazione naturale e concentrazioni superiori di CO<sub>2</sub> fino al 100% (Al-Kadhimi et al., 1996).

- **Variabilità degli effetti dei test di invecchiamento accelerati in funzione della composizione del cls.** I risultati quantitativi di una sperimentazione di invecchiamento accelerato sono talvolta difficili da estendere ad altri contesti o da relazionare con altre sperimentazioni, in quanto significativamente condizionati dalla composizione dei provini impiegati. Oltre al tipo e classe di cemento impiegati, le variabili sono moltissime: rapporto a/c, contenuto di cemento, natura delle componenti aggiuntive del cemento, tipologia e rapporto tra gli aggregati, modalità e tempo di *curing* del getto.

## 6. Metodi sperimentali per la determinazione del contenuto di cloruri nel cls indurito mediante test rapidi e non distruttivi

La determinazione della presenza e quantità di ioni cloruro nella miscela cementizia è di fondamentale importanza nell'indagine diagnostica di una struttura in c.a. I cloruri rappresentano, infatti, una delle principali cause di corrosione delle armature, inoltre possono innescare meccanismi di danno anche nella matrice cementizia (Par. 2.1.3). La presenza di cloruri nelle strutture in c.a. è tipicamente attribuita alla collocazione in zone costiere o all'utilizzo di sali disgelanti per le infrastrutture. Tuttavia, specialmente nelle strutture realizzate tra gli anni Sessanta e Settanta, l'introduzione dei cloruri può derivare dalla fase di confezionamento, a causa dell'impiego di acqua e aggregati contaminati, o dell'introduzione di acceleratori a base di cloruro di calcio.

Nonostante l'effetto dei cloruri sia considerato allarmante sia dal punto di vista della durabilità che, soprattutto, della sicurezza di strutture e infrastrutture, non si utilizzano ad oggi nella pratica della conservazione dei test rapidi e semplici che consentano di individuare la presenza e quantificare il contenuto di cloruri nel calcestruzzo. Per una accurata determinazione del contenuto di cloruri è necessario, infatti, prelevare campioni di cls dalla struttura (tramite perforazione, carotaggio o rimozione di frammenti), prepararli per l'analisi chimica e analizzarli, in conformità alla UNI EN 14629: 2007. *Prodotti e sistemi per la protezione e la riparazione delle strutture di calcestruzzo - Metodi di prova - Determinazione del contenuto di cloruri nel calcestruzzo indurito*, tramite il metodo di Volhard (punto 4.3.4.1) oppure la titolazione potenziometrica (punto 4.3.4.2)<sup>47</sup>. Nel caso di strutture di spiccato interesse culturale, il problema è poi ulteriormente amplificato dalla natura distruttiva del campionamento preliminare all'analisi chimica ( $\emptyset$  perforazione = 20 mm,  $\emptyset$  carota = 30÷50 mm, UNI EN 14629: 2007, punto 4.1). Partendo da questa motivazione, e sulla base di alcuni punti di tangenza tra la mia ricerca di dottorato e gli studi della dott.ssa Elena Casprini (DISA-UniBg), è stato costituito il progetto di ricerca "**Progetto Cloruri. Metodologie di rilevazione del**

---

<sup>47</sup> Entrambi i metodi permettono di determinare il contenuto totale di cloruri solubili in acido (liberi e legati) nel calcestruzzo.

**contenuto di cloruri nel cls indurito**”, che vede la partecipazione di un team multidisciplinare proveniente da ISPC-CNR di Firenze, DISA-UniBg, CMIC-PoliMi e DICeA-UniFI. L’approccio scientifico, trasversale e multi-scala, ha coinvolto esperti in varie discipline (ingegneria strutturale, conservazione, scienza dei materiali, chimica) a differenti livelli del problema (dal materiale alla struttura). La sperimentazione, entrata a regime nel marzo 2023 e attualmente in pieno svolgimento, si pone l’obiettivo di testare l’affidabilità della tecnica di Dielettrometria in campo Evanescente (completamente non distruttiva) nel quantificare la salinità sub-superficiale, e di test rapidi commerciali concepiti per soluzioni acquose, adattati alla polvere di calcestruzzo disciolta in soluzione acida. La messa a punto di quest’ultimo strumento prosegue una prima fase di attività sperimentale sviluppata in Casprini (2021). L’obiettivo è quello di verificare l’efficacia di tali tecniche nel loro stato attuale, ed eventualmente perfezionarle, con lo scopo di mettere a punto un protocollo di misura *ad hoc*, articolato in un primo step di misure completamente non-distruttive (e quindi da condursi in modo estensivo) mediante tecnica dielettrometrica e un secondo step di verifica localizzata tramite titolazione rapida in situ. Tale protocollo potrebbe costituire uno strumento efficace per consentire uno screening rapido delle strutture di interesse, e identificare la promozione da parte dei cloruri di possibili fenomeni di corrosione attivi, sostenendo così le amministrazioni nella programmazione degli interventi necessari.

Ai fini della sperimentazione sono stati confezionati dei provini standard di cls con contenuti noti di cloruro di sodio, pari a 0%, 0.1%, 0.2%, 0.4%, 1%, 2% e 5% rispetto alla massa del cemento. Per ogni concentrazione nota sono stati testati 3 provini. La composizione della miscela è stata selezionata in modo da essere rappresentativa di cls impiegati in strutture degli anni Sessanta-Settanta, per composizione, maturazione e prestazioni meccaniche. In particolare, è stato confezionato un cls ordinario C20/25, realizzato con cemento Portland (CEM II/A-LL 42.5R) e aggregati naturali con un diametro massimo di 32 mm. Il rapporto a/c è stato fissato a 0.65. Di seguito le specifiche della miscela:

**Tabella 6.1.** Composizione della miscela.

Cemento (kg/m <sup>3</sup> )	Sabbia 0/4 mm (kg/m <sup>3</sup> )	Ghiaia 4/12 mm (kg/m <sup>3</sup> )	Ghiaia 12/32 mm (kg/m <sup>3</sup> )	Acqua (kg/m <sup>3</sup> )	Densità apparente (kg/m <sup>3</sup> )
300	935	665	280	190	2370

La **Tecnica della Dielettrometria in campo Evanescente (EFD)** è alla base dello strumento SUSI-R<sup>®</sup>, un sistema a microonde completamente non invasivo, che permette la misurazione semiquantitativa del contenuto di umidità (MC) e della salinità sub-superficiale (SI) in funzione della permittività del materiale. Il principio di funzionamento e il metodo di acquisizione delle misure sono descritti in modo più esteso nel Paragrafo 4.3.4. Per la calibrazione delle misure del contenuto di umidità è stato utilizzato un provino di riferimento (Ref, con contenuto di cloruri pari a 0%) testato, rispettivamente allo stato secco e allo stato saturo.

Il contenuto di umidità gravimetrico o massa gravimetrica del contenuto di acqua (MC<sub>g</sub>, % massa) è stato calcolato secondo l'Equazione (6.1):

$$MC_g = 100 \frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \quad (6.1)$$

dove,

M<sub>wet</sub> è la massa del campione saturo, in g;

M<sub>dry</sub> è la massa del campione asciutto, in g,

Considerando che:

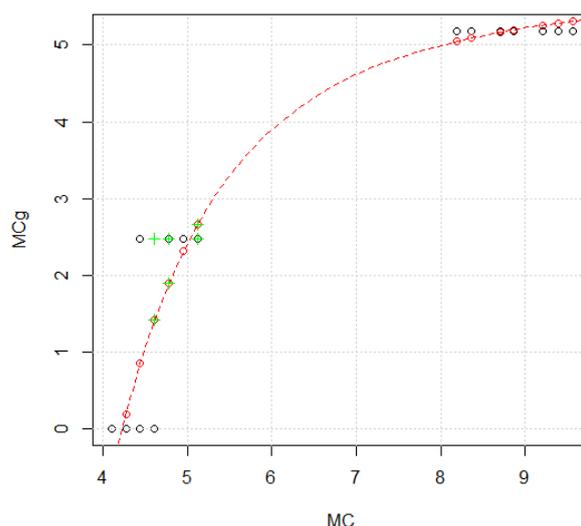
$$MC_g \sim a MC^{-b} + c \quad (6.2)$$

dove,

a, b, c sono parametri da determinarsi mediante regressione non-lineare;

MC è il contenuto di umidità misurato sul provino di riferimento allo stato di massa secca, massa satura e condizioni di laboratorio,

in Figura 6.1 è mostrata la curva di calibrazione per il provino di riferimento, e in Tabella 6.2 sono riportati i risultati della calibrazione per i parametri a, b, c.



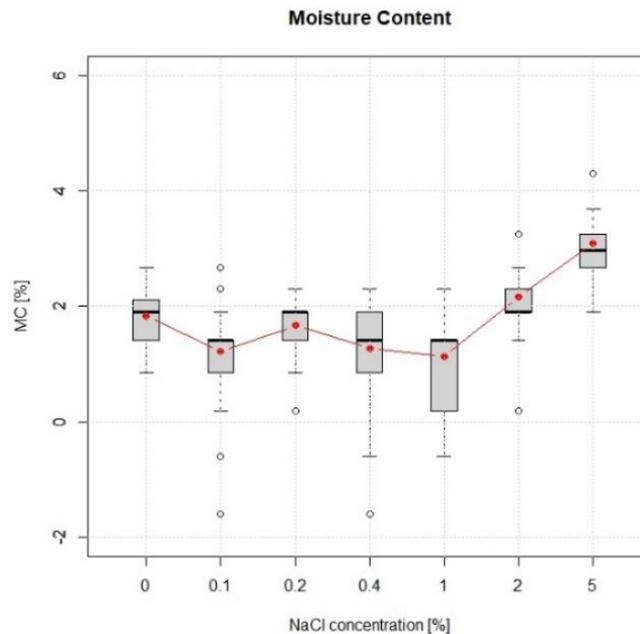
**Figura 6.1.** Curva di calibrazione per i valori del contenuto di umidità (MC). Residual error standard 0.6707 su 27 gradi di libertà.

**Tabella 6.2.** Risultati della regressione non-lineare per i parametri a, b, c.

	Stimato	Dev. standard	t value	Pr(> t )
a	-653.988984	720.6040869	-0.9075566	3.721419e-01
b	3.292506	0.7900917	4.1672453	2.839499e-04
c	5.689819	0.4381658	12.9855386	3.993252e-13

La massa gravimetrica di acqua all'interno del materiale varia da 0 a 5.2% in condizione satura; se condizionato in ambiente di laboratorio è pari a 2.5%. A seguito della calibrazione, si restituiscono di seguito i risultati delle misure di MCg nei campioni con diverse concentrazioni di cloruri, conservati in condizioni di laboratorio (Fig. 6.2)<sup>48</sup>. Come visibile, una maggiore igroscopia del materiale è riscontrabile solo nel caso dei provini con i maggiori contenuti di NaCl (2% e 5%), mentre per le concentrazioni al di sotto dell'1% MCg risulta compreso tra 1.5% e 2% con un'oscillazione non correlata all'incremento di cloruri nel cls.

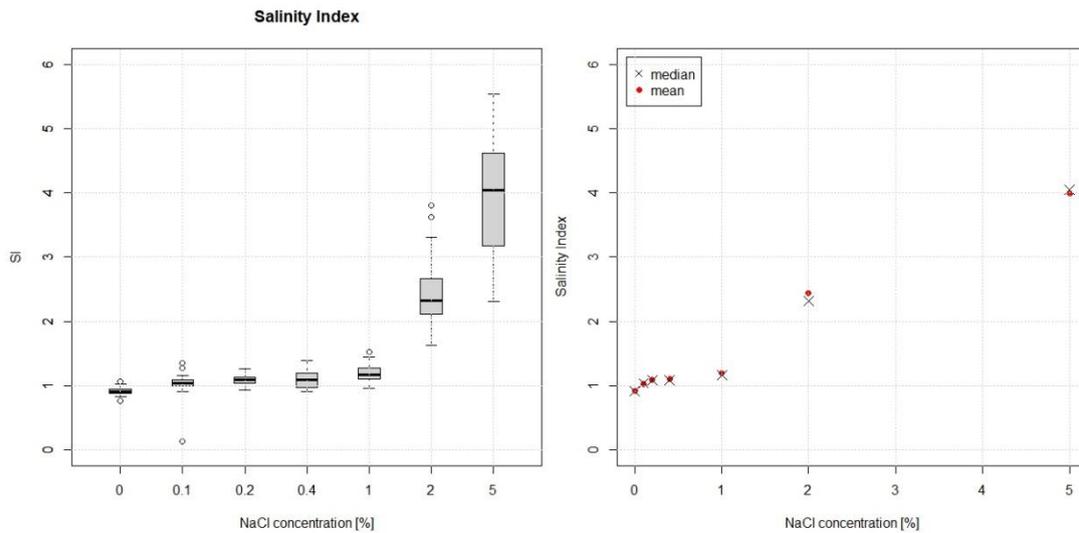
<sup>48</sup> Per verificare l'eventuale condizionamento dell'umidità relativa dell'ambiente circostante sulla risposta della sonda risonante dello strumento, una seconda serie di misure è stata eseguita sui medesimi provini conservati per 8 giorni in un'ambiente con RH = 90%. I risultati, che in questo testo non sono riportati per ragioni di brevità, hanno avuto un incremento minimo, compatibile con l'aumento dell'umidità interna del materiale.



**Figura 6.2.** Valori medi della massa gravimetrica del contenuto di acqua, MCg (% massa) per i provini con diversa concentrazione di NaCl (% cemento).

La misura della salinità del materiale è graficizzata in Figura 6.3a, dove è rappresentato il valore medio dell'indice SI al crescere della concentrazione di NaCl all'interno della miscela. Coerentemente con quanto atteso, il valore di SI in assenza di sali risulta pari a 0.92 (valore 1 = conducibilità della soluzione con elettroliti pari a circa  $0.4 \text{ Sm}^{-1}$  ovvero acqua pura), 1.03 per provini con 1% NaCl, fino a  $SI = 3.98$  per il 5% di NaCl. Un elemento ancora da analizzare è l'aumento della dispersione dei dati aumenti al crescere della concentrazione di NaCl, che potrebbe essere dovuto a una distribuzione non uniforme nella matrice. In ogni caso, la coincidenza riscontrata tra i valori della media e della mediana, per i provini a diversa concentrazione di NaCl, dimostra che le misure non sono affette da errore sistematico, e sono pienamente ripetibili (Fig. 6.3b). I risultati ottenuti indicano quindi che il sistema SUSI-R è in grado di registrare l'incremento di sali all'interno della miscela anche per basse concentrazioni e indipendentemente dall'umidità relativa dell'ambiente esterno<sup>49</sup>. Un'interessante prospettiva di sviluppo del sistema è orientata verso la possibilità di estendere la profondità di rilevamento dello strumento oltre la profondità attuale pari a 2 cm, attraverso la messa a punto di un'apposita sonda. Questo permetterebbe di indagare di spessori di materiale più consistenti e vicini alle attuali prescrizioni per i copriferrì.

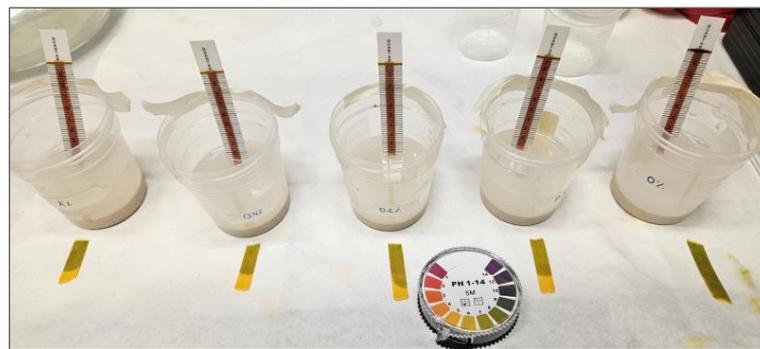
<sup>49</sup> Vedi nota 48.



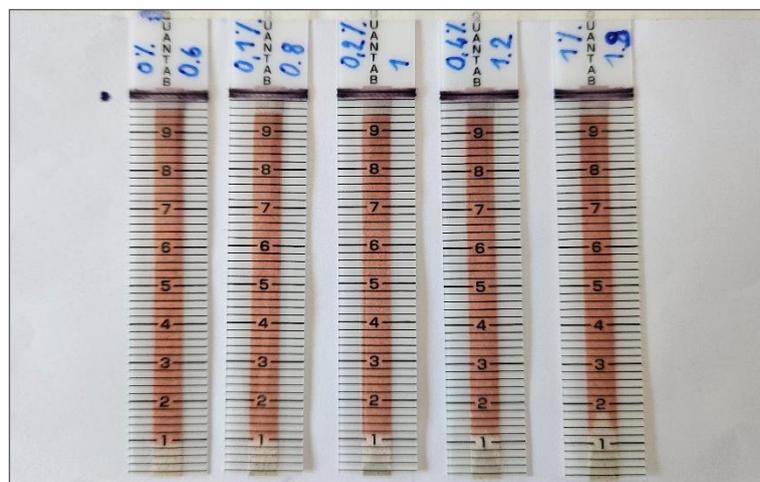
**Figura 6.3.** a) valori medi dell'indice di salinità SI per i provini con diversa concentrazione di NaCl (% cemento); b) confronto tra media e mediana dell'indice SI per i provini con diversa concentrazione.

A fianco della tecnica dielettrometrica, la sperimentazione ha indagato l'efficacia nell'utilizzo di un **test rapido commerciale** per la misura del contenuto di ioni cloruro, mirando alla possibilità di eseguire una misura diretta in situ, tramite raccolta di campioni in polvere. In particolare, sono state testate le strisce titolatrici Quantab Test Strips® Low range 30-600 ppm  $\text{Cl}^-$  (di HACH®), normalmente utilizzate per misurare i cloruri presenti in acqua (Government of Canada, 2016). L'adattamento delle strisce titolatrici all'analisi delle polveri di cls indurito si basa essenzialmente sull'introduzione di una soluzione diluita di acido nitrico per portare in soluzione i cloruri presenti nella polvere di cls (liberi e legati). Questo approccio, già tentato a più riprese in studi passati (Herald et al., 1990; Weyers et al., 1993; Jackson et al., 1995), non ha ancora portato a una sistematizzazione del suo utilizzo nonostante i risultati incoraggianti; è stato quindi ripreso nel lavoro di Casprini (2021), che, testando sei campioni di polveri prelevati in situ, ha evidenziato un rapporto tra la misura eseguita con la titolazione chimica potenziometrica e quella restituita dal test Quantab pari a 1.8 per alte concentrazioni ( $\text{Cl}^-_{\% \text{ cls}} > 0.3$ ) e 2.4 per basse concentrazioni ( $\text{Cl}^-_{\% \text{ cls}} < 0.05\%$ ). In questo studio la sperimentazione è stata condotta sui campioni di polvere di cls normalizzati, con contenuto noto di NaCl (0%, 0.1%, 0.2%, 0.4%, 1%). La striscia titolatrice Quantab è costituita da una colonna graduata impregnata con dicromato d'argento: una volta posta nella soluzione di acido nitrico diluito e polvere di cls disciolta, il liquido penetra all'interno della colonna attraverso un foro situato alla base e risale per capillarità fino a completa saturazione (Fig. 6.4). La reazione tra il dicromato d'argento e gli ioni cloruro (NaCl, KCl,  $\text{Ca}_2\text{Cl}$ ) presenti nella soluzione

produce una colonna bianca di cloruro di argento sulla striscia: la lunghezza della colonna è proporzionale alla concentrazione di ioni cloruro. Poiché i nitriti e nitrati non hanno effetto sul test, l'acido nitrico può essere utilizzato per portare in soluzione i cloruri contenuti nella polvere di cls, a patto di neutralizzare la soluzione prima dell'immersione della striscia: infatti pH fortemente acidi o fortemente basici possono inficiare l'affidabilità della misura. Il valore della scala graduata (Quantab Units) raggiunto dal picco della colonna bianca di cloruro di argento, viene registrato (Fig. 6.5); dopodiché, tramite apposita tabella di conversione, tale valore viene associato alla concentrazione di cloruri nel volume della soluzione, espresso in ppm (mg/L). A questo punto, noto il volume della soluzione testata, è possibile calcolare il contenuto di  $\text{Cl}^-$  (in mg) e infine il contenuto di cloruri rispetto alla massa della polvere di cls disciolta ( $\text{Cl}^- \%_{\text{cls}}$ ) o rispetto al contenuto di cemento della polvere disciolta ( $\text{Cl}^- \%$ ).



**Figura 6.4.** Operazione di misura con le strisce titolatrici Quantab inserite nella soluzione, la cui neutralità è stata preventivamente controllato.



**Figura 6.5.** Lettura del risultato corrispondente al segno di graduazione raggiunto dal picco di colore bianco.

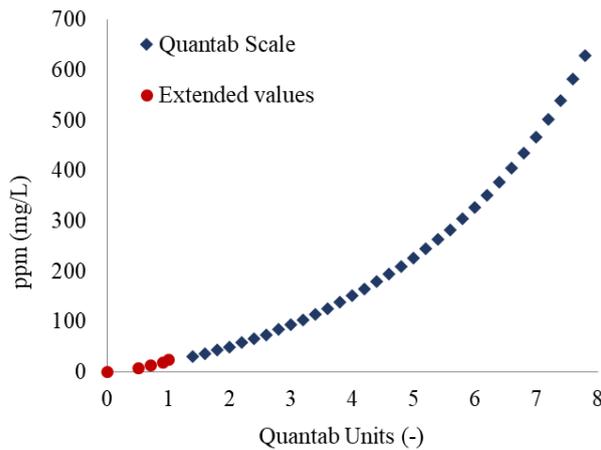
In Tabella 6.3 sono riportati i risultati ottenuti attraverso il kit Quantab Test (Q) espressi come contenuto di cloruri rispetto alla massa del cemento ( $Cl^-$ %) rispetto ai risultati attesi (A).

**Tabella 6.3.** Comparazione tra i risultati ottenuti con il kit Quantab test (Q) e i risultati attesi (A) considerando cinque campioni di polveri di cls con contenuto noto di cloruro di sodio. La linea rossa evidenzia il thresholds pari a 30 ppm  $Cl^-$  al di sotto del quale la conversione delle unità Quantab non è ufficializzata.

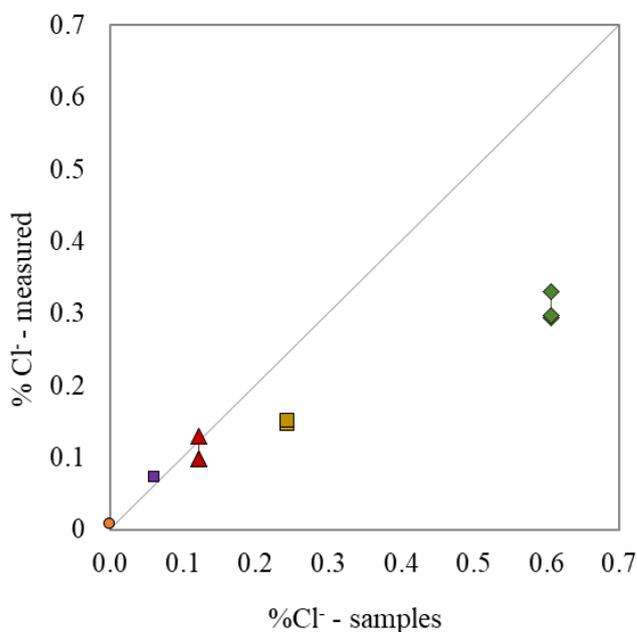
Campione	NaCl (% cem)	$Cl^-$ (A) (% cem)	Mcls (mg)	Vsol (ml)	Quantab Unit	ppm $Cl^-$ (mg/L)	$Cl^-$ (Q) (mg)	$Cl^-$ (Q) (% cem)	Q/A
Q1-1	1.0	0.60	5103	50	1.9	46.0	1.92	0.29	<b>0.49</b>
Q1-2	1.0	0.60	5037	50	2.0	50.0	2.12	0.33	<b>0.54</b>
Q1-3	1.0	0.60	5052	50	1.9	46.0	1.92	0.30	<b>0.49</b>
Q04-1	0.4	0.24	5079	50	1.2	26.9	0.97	0.15	<b>0.61</b>
Q04-2	0.4	0.24	5101	50	1.2	26.9	0.97	0.15	<b>0.61</b>
Q04-3	0.4	0.24	5108	50	1.3	27.5	1.00	0.15	<b>0.63</b>
Q02-1	0.2	0.12	5035	50	0.9	20.3	0.64	0.10	<b>0.81</b>
Q02-2	0.2	0.12	5073	50	1.0	24.4	0.84	0.13	<b>1.07</b>
Q02-3	0.2	0.12	5050	50	0.9	20.3	0.64	0.10	<b>0.81</b>
Q01-1	0.1	0.06	5010	50	0.8	17.1	0.47	0.07	<b>1.22</b>
Q01-2	0.1	0.06	5035	50	0.8	17.1	0.47	0.07	<b>1.21</b>
Q01-3	0.1	0.06	5085	50	0.8	17.1	0.47	0.07	<b>1.20</b>
Q00-1	0.0	0.00	5023	50	0.6	8.7	0.06	0.01	-
Q00-2	0.0	0.00	5072	50	0.6	8.7	0.06	0.01	-
Q00-3	0.0	0.00	5082	50	0.6	8.7	0.06	0.01	-

I risultati di cui sopra sono basati su una necessaria assunzione, nel caso di polveri con basso contenuto di cloruri. La tabella di conversione fornita nel kit Quantab considera, infatti, un range di Unità Quantab comprese tra 1.4 e 7.8; perciò, per tutti i campioni con Quantab Unit inferiore a 1.4 (30 ppm  $Cl^-$ ), la conversione in ppm è basata su una curva di conversione in forma polinomiale costruita mediante test di validazione con soluzioni acquose a contenuto noto di cloruro sodio (Fig. 6.6). La comparazione dei risultati riportata in Tabella 6.3 è rappresentata in Figura 6.7, dove è graficizzato il rapporto tra il

contenuto noto di  $\text{Cl}^-$  (% massa cemento) e quello rilevato dal test Quantab.



**Figura 6.6.** Estensione della scala di conversione fornita con il kit Quantab tramite analisi di soluzioni con concentrazione nota inferiore alla soglia minima.



**Figura 6.7.** Comparazione tra il contenuto noto di  $\text{Cl}^-$  (% massa cemento) e quello misurato con il test Quantab (da Casprini et al. 2024, in corso di pubblicazione).

Considerazioni preliminari sui risultati ottenuti evidenziano come il test Quantab abbia rilevato il contenuto pressoché totale dei cloruri nel caso delle concentrazioni più basse ( $\text{Cl}^-$  comprese tra 0% e 0.1%), mentre nel caso di concentrazioni di  $\text{Cl}^- > 0.1\%$  viene rilevato un contenuto progressivamente inferiore rispetto a quello reale. Queste valutazioni necessitano tuttavia di ulteriori analisi in merito alla possibilità che, all'aumentare della concentrazione di cloruri, la soluzione acida non abbia effettivamente portato in soluzione l'intero contenuto di cloruri, e in merito agli eventuali dispositivi di miglioramento del test quali l'incremento della temperatura e l'esecuzione della prova sotto agitazione. L'approfondimento di questi aspetti, anche tramite comparazione con i risultati dell'analisi chimica, è al momento in corso.

---

## PARTE II – STRATEGIE DI MITIGAZIONE: PROTEZIONE DELLE SUPERFICI

Come evidenziato nella Prima Parte di questo lavoro, alcuni meccanismi reattivi nel cls rivestono un ruolo determinante nella propagazione della maggior parte dei processi di deterioramento. L'ingresso di acqua nella struttura porosa del materiale (per capillarità, bagnatura da pioggia, aerosol, umidità esterna) può innescare la lisciviazione (idrolisi) dei prodotti di idratazione dalla matrice cementizia e stress meccanici provocati dal gelo/disgelo; può agire da mezzo di trasporto per agenti aggressivi, quali ioni cloruro, ioni solfato, CO<sub>2</sub> solubile, ammonio, magnesio e altre sostanze; infine, in un cls carbonatato, la presenza di acqua attiva la corrosione delle armature. Altre variabili primarie sono l'ingresso dei cloruri, che possono deteriorare il cls mediante processo di cristallizzazione dei sali e accelerare i processi di corrosione, oppure attivarli anche in presenza di copriferro non carbonato; infine, l'ingresso di CO<sub>2</sub>, che determina la perdita della naturale alcalinità del materiale, con tutto ciò che ne consegue. Nell'ambito del patrimonio storico esistente, questi processi possono essere, inoltre, accelerati da particolari costruttivi eseguiti in assenza di adeguati standard progettuali per la durabilità, dalla composizione non ottimale delle miscele per l'allora limitata conoscenza della chimica del calcestruzzo, dall'ampio utilizzo di cls a vista impiegato, per esempio, nella produzione architettonica cosiddetta 'brutalista' per enfatizzare l'espressività materica della struttura resistente.

In questo ambito, la strategia di mitigazione maggiormente condivisa è l'applicazione di prodotti protettivi sulle superfici, in modo tale da ritardare l'avanzamento di tali processi. Lo standard europeo UNI EN 1504-2: 2005 classifica i metodi di protezione superficiale in tre tipologie:

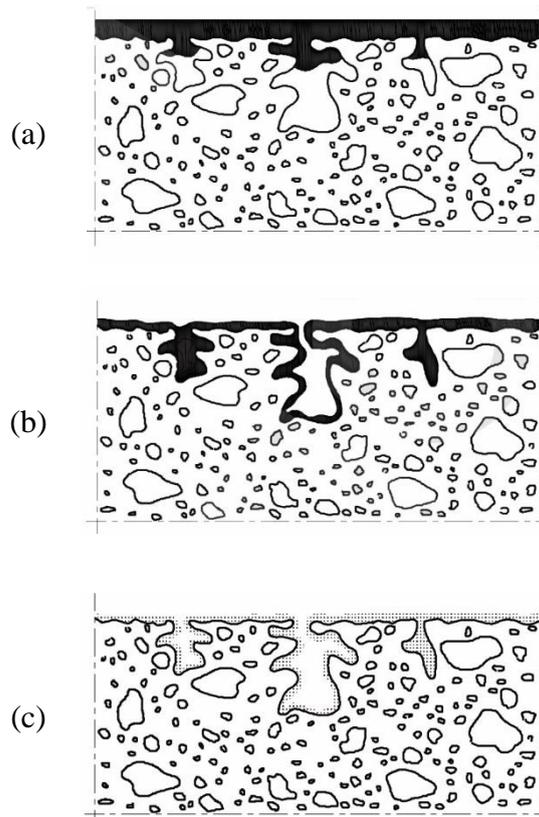
- **Rivestimento (*Coatings*)**. È finalizzato ad ottenere uno strato protettivo continuo sulla superficie del cls (sp. 0.1-5 mm), che agisce creando una barriera fisica contro l'ingresso di agenti dannosi. Tra i trattamenti di rivestimento si annoverano i rivestimenti epossidici o acrilici, le malte cementizie, le pitture superficiali; per loro natura questi prodotti determinano una alterazione estetica e materica della finitura superficiale originale, perciò hanno un impiego limitato in strutture di interesse culturale.
- **Impregnazione (*Impregnations*)**. I trattamenti impregnanti penetrano nella struttura porosa del materiale riempiendola totalmente o parzialmente. In questo modo la

---

superficie viene ‘rinforzata’ e l’ingresso di acqua o di altre sostanze è ridotto. Tra gli impregnanti si collocano gli alcossi-silani, i silicati di sodio, le nanocalci; questi prodotti tendono a formare un film discontinuo sulla superficie del cls.

- **Impregnazione idrofobica (*Hydrophobic impregnations*).** É finalizzata ad ottenere una superficie idrorepellente, grazie alla capacità di rivestire i pori internamente pur senza riempirli. L’aspetto estetico della superficie rimane prossoché inalterato, poiché non vi è la formazione di alcuna pellicola; inoltre, la permeabilità al vapore del substrato viene intaccata solo minimamente, consentendo così il mantenimento delle proprietà di asciugatura. Tra gli impregnanti idrofobici si collocano i silani, silossani, alchil-silani.

Questa classificazione non appare tuttavia esaustiva rispetto a prodotti innovativi recentemente sviluppati: nell’ampia review dei trattamenti superficiali condotta da Pan et al. (2017a) viene infatti proposta la suddivisione in “surface coating, hydrophobic impregnation, pore blocking surface treatment and multifunctional surface treatment”.



Rappresentazione schematica delle diverse tipologie di protezione delle superfici: a) rivestimento, b) impregnante, c) impregnante idrofobico (UNI EN 1504-2: 2005, punto 3).

---

Tra i trattamenti impregnanti, gli alcossi-silani e relativi composti sono quelli più diffusamente utilizzati per la facilità di applicazione e di penetrazione (bassa viscosità), per la capacità di utilizzare l'umidità dell'ambiente esterno o del substrato per attivare la reazione di polimerizzazione e per la produzione di prodotti di reazione chimicamente compatibili con aggregati e matrice cementizia (Wheeler, 2005; Franzoni et al., 2013; Baltazar et al., 2014; García-Lodeiro et al., 2021). Inoltre, gli alcossi-silani si prestano all'introduzione di precursori con frazioni specifiche, che permettono di modificare le proprietà del prodotto o di produrre un trattamento multifunzionale combinando più proprietà. Ai fini di questa ricerca interessa evidenziare come, mediante l'impiego di questi sistemi di protezione, sia possibile contrastare gli effetti dell'esposizione ambientale sul cls, ovvero incrementare il tempo necessario affinché la prestazione del materiale o, a scala più ampia, della struttura, decresca fino al livello minimo ammesso. Poiché la produzione scientifica su questo argomento è di ampie proporzioni e, per essere pienamente padroneggiata, necessita di approfondite competenze di chimica e tecnologia dei materiali, ci si limita, in questa sede, a restituire alcuni cenni sulle performance di prodotti innovativi rispetto ai meccanismi di deterioramento ambientale tratte dalla letteratura (Par. 7.1); dopodiché, verranno presentati gli esiti di un test sperimentale sull'inibizione del meccanismo di carbonatazione mediante l'impiego di trattamenti protettivi commerciali (Par. 7.2).

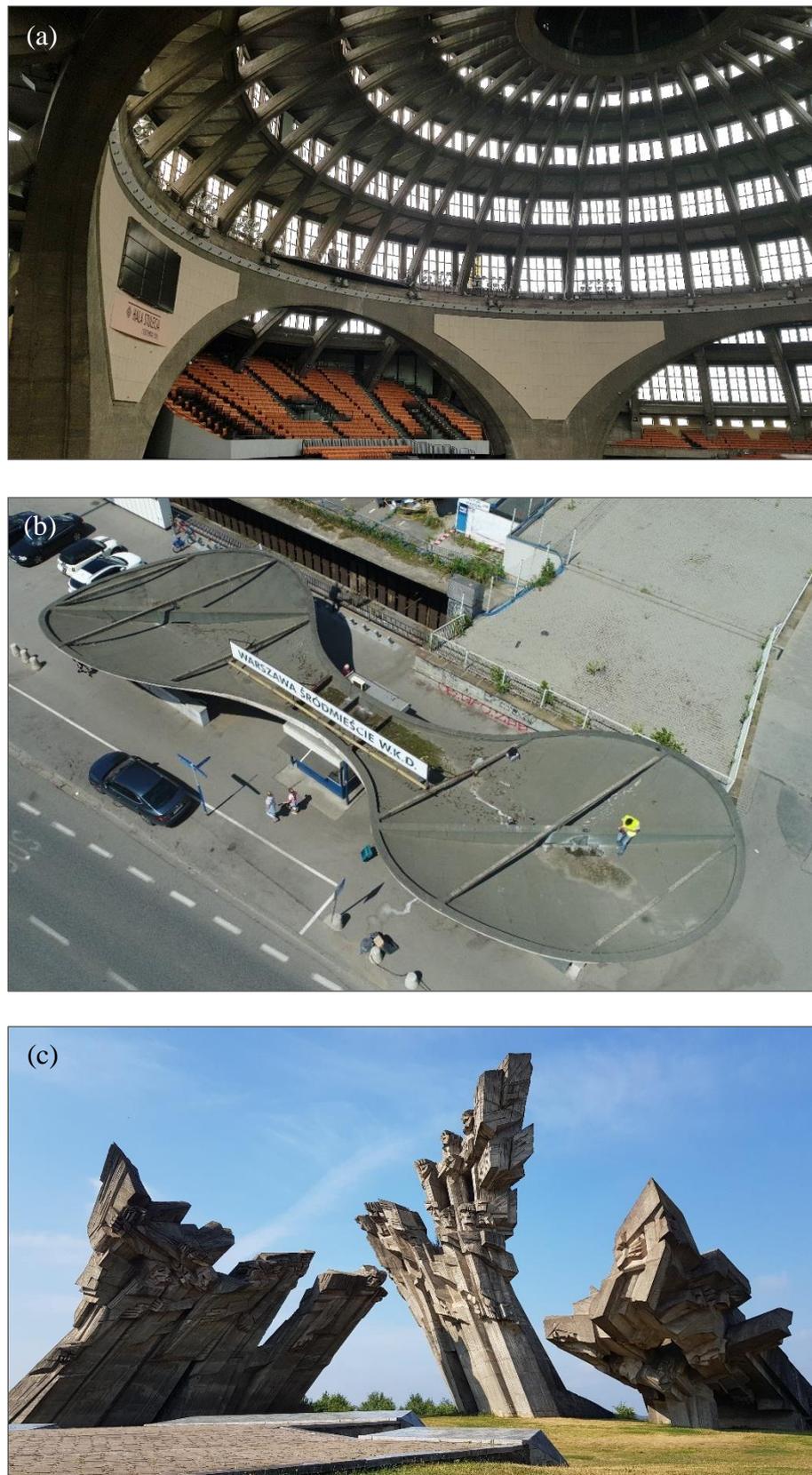
## 7. Trattamenti protettivi del cls: il contributo alla durabilità rispetto alle azioni ambientali

### 7.1. L'applicazione di trattamenti sul *weathered concrete*: cenni su prodotti impregnanti innovativi

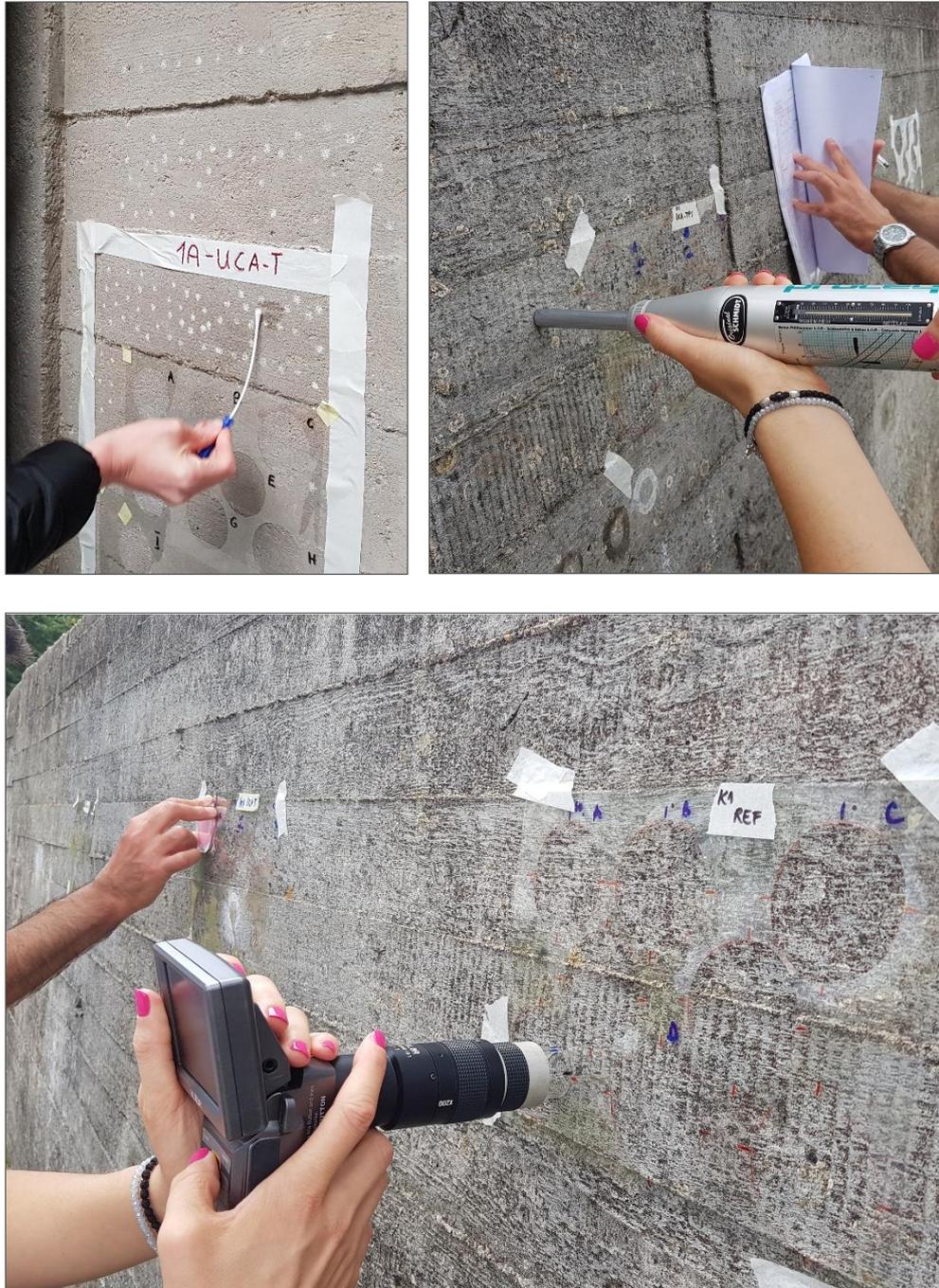
L'efficacia dei trattamenti è condizionata, come già accennato, da una pluralità di fattori condizionanti quali le proprietà fisiche, meccaniche e composizionali del materiale, comprese le eventuali modificazioni prodotte dai meccanismi ambientali. Nel caso di calcestruzzi storici, oltre alla specificità della formulazione del cls (legata al periodo storico, alla cultura tecnologica del luogo, ai materiali impiegati), è necessario considerare che il substrato ricettore del trattamento ha le peculiarità proprie di un materiale 'invecchiato'. Mentre in letteratura sono rintracciabili vari studi che analizzano l'efficacia dei trattamenti impregnanti su cls con diverse caratteristiche composizionali, le ricerche che includono i *weathered materials* sono limitate. Per questo motivo il progetto europeo InnovaConcrete<sup>50</sup> – dedicato allo sviluppo di prodotti innovativi per la conservazione del patrimonio culturale realizzato in calcestruzzo – ha specificatamente indagato la performance di tre prodotti sperimentali su mock-ups invecchiati artificialmente, in modo da riprodurre l'applicazione dei prodotti su edifici storici esposti a differenti azioni ambientali. In particolare, sei casi studio sono stati scelti all'interno del patrimonio architettonico europeo (Fig. 7.1), realizzati perlopiù tra gli anni Cinquanta e gli anni Ottanta e situati in contesti diversi, di tipo urbano, costiero e rurale. I risultati della validazione in laboratorio (Zarzueta et al., 2023a) sono stati quindi confrontati con la valutazione dell'efficacia e durabilità dei prodotti tramite monitoraggio in situ (Fig. 7.2), registrando le variazioni delle proprietà indicative nelle aree trattate e non (Riminesi et al., 2022).

---

<sup>50</sup> InnovaConcrete project. **Innovative materials and techniques for the conservation of 20th century concrete-based cultural heritage**, Grant Agreement No. 760858. Nell'ambito del progetto il CNR è stato Lead beneficiary del Work Package 4 "Validation of products and technology, in situ, on the selected monuments", al quale ho avuto occasione di collaborare all'interno del Subtask 4.2.2. "Performance evaluation of new products and techniques on the case studies".



**Figura 7.1 a-c.** Alcuni casi studio del progetto InnoVaConcrete: a) Breslavia (Polonia), Centennial Hall, 1913 (foto M. Castellini 2021); b) Varsavia (Polonia), Pensilina della Stazione dei treni di Srodmiescie WKD, 1963 (foto da [www.innovaconcrete.eu/case-studies](http://www.innovaconcrete.eu/case-studies)); c) Kaunas (Lituania), IX Fort Memorial, 1984 (foto M. Castellini 2021).



**Figura 7.2.** Valutazione dell'efficacia e durabilità dei prodotti sperimentali tramite monitoraggio in situ, registrando le variazioni delle proprietà indicative nelle aree trattate con gli impregnanti e non trattate (foto M. Castellini 2021).

I tre diversi prodotti, sintetizzati attraverso un processo sol-gel, sono, rispettivamente:

- Trattamento **impregnante (UCA-T)**: a base di alcossi-silano, con effetto 'consolidante' della superficie (Facio e Mosquera, 2017);
- Trattamento **impregnante idrofobico (UCA-TPS)**: una modificazione del

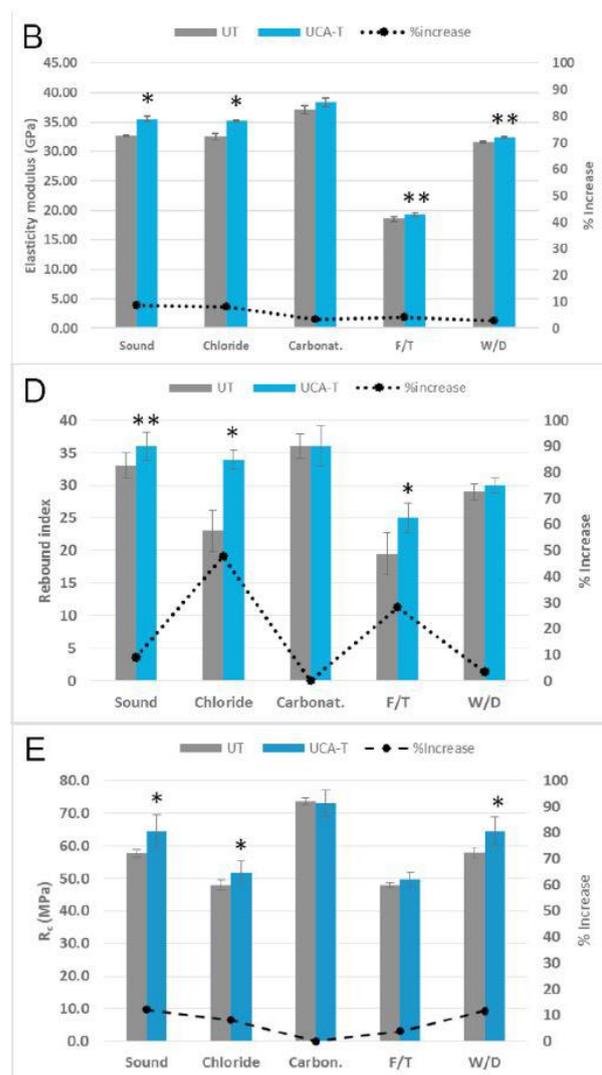
trattamento precedente contenente alchil-silossano, così da agire come idrofobico, e fumo di silice, per acquisire proprietà super-idrofobiche (Facio et al., 2013);

- Trattamento **UCA-PRPS**: contenente alchil-alcossi-silano monomero come principio attivo, per inibire l'assorbimento attraverso i pori del materiale (Zarzuela et al., 2023a).

In particolare, considerando il trattamento UCA-T a base di alcossi-silano, la produzione di xerogel di silice e di prodotti di reazione simil C-S-H (legati al materiale originale) determinano tipicamente un complessivo incremento della compattezza del materiale e della resistenza superficiale, e una riduzione della porosità nello strato sub-superficiale. Tuttavia, l'interazione tra il prodotto e un substrato alterato dai meccanismi di invecchiamento ambientali determina delle interferenze nella penetrazione del trattamento e nella sua efficacia. Considerando infatti, per una più immediata comprensione, gli effetti dell'applicazione del trattamento su provini standard di malta cementizia OPC (conformi alla UNI EN 196-1: 2016) invecchiati artificialmente e non<sup>51</sup>, gli studi hanno evidenziato come, in base alla tipologia di invecchiamento, possano variare le proprietà che regolano il trasporto di acqua e vapore (assorbimento capillare, permeabilità, coefficiente di asciugatura), le proprietà meccaniche dello strato corticale (indice sclerometrico) e del materiale interno (velocità di propagazione dell'impulso ultrasonico, modulo di compressione e flessione) (Zarzuela et al., 2023b). A titolo di esempio, si riporta in Figura 7.3 la variazione di alcune proprietà descrittive della prestazione meccanica, misurato dagli autori dello studio.

---

<sup>51</sup> Nello studio di Zarzuela et al. (2023b), il trattamento impregnante UCA-T a base di alcossi-silano è stato testato, per un miglior confronto con i risultati di letteratura, su provini di malta cementizia OPC conformi alla UNI EN 196-1: 2016. *Metodi di prova dei cementi - Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche*, realizzati con CEM I 42.5, a/c pari a 0.5, sabbia in rapporto 1/3.



**Figura 7.3.** Variazione di alcuni parametri descrittivi della prestazione meccanica (B. Modulo di elasticità dinamica, D. Indice sclerometrico, E. Resistenza a compressione) a seguito dell’applicazione di trattamento impregnante UCA-T rispetto ai provini *untreated* (UT). L’applicazione su provini non invecchiati (Sound) è comparata con l’applicazione su provini invecchiati mediante cristallizzazione di cloruro di sodio, carbonatazione, gelo/disgelo, cicli di bagnato/asciutto (da Zarzuela et al., 2023b).

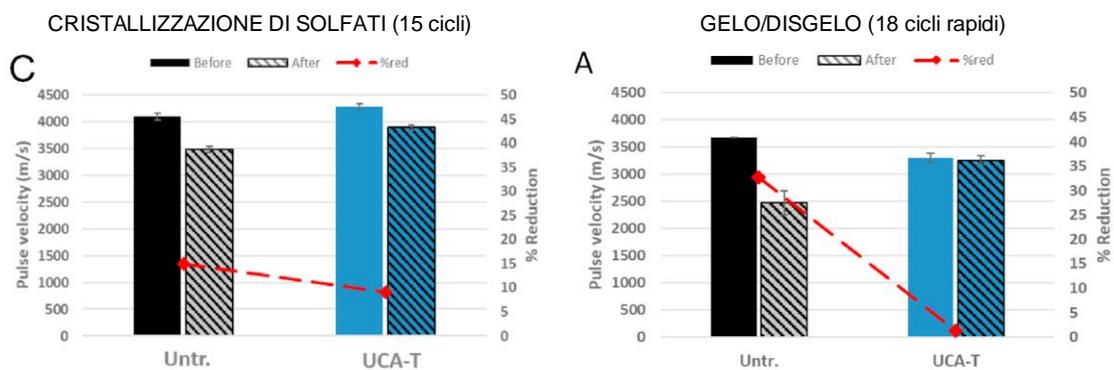
Come si può osservare, l’applicazione del trattamento (UCA-T) produce un incremento della **velocità di propagazione degli ultrasuoni** (e quindi del Modulo Elastico Dinamico,  $RDM_{UPTT}$ ) rispetto ai provini *Untreated* (UT), sia nel caso di applicazione su provini integri (Sound) sia su provini invecchiati (Fig. 7.3B). Tale incremento non risulta tuttavia significativo nel caso dei provini invecchiati mediante carbonatazione accelerata e cicli bagnato/asciutto (~ 1.5%): in questi casi il substrato del provino ricettore del trattamento risultava, infatti, già ben compatto (in quanto le due tipologie di invecchiamento non avevano prodotto una riduzione della densità del materiale bensì, nel caso della carbonatazione, un incremento) e, di conseguenza, il trattamento aveva avuto

una bassa penetrazione e assorbimento da parte del materiale. Diversamente, nel caso di provini invecchiati per cristallizzazione di NaCl e cicli di gelo/disgelo, la formazione di danno microstrutturale interno determina una maggiore *uptake* del trattamento che, quindi, produce un effetto più significativo. Da evidenziare come, a fronte della quantità di prodotto assorbito, nel caso di microfessure o formazione di porosità significative (quali quelle prodotte dal meccanismo di gelo/disgelo), il trattamento non è in grado di esercitare un *filling* completo, risultando così meno efficace; in tali casi, l'iniezione di micro-malte di riparazione o resine appare quindi una soluzione più adeguata (Tonelli et al., 2021). Per quanto riguarda la **compattezza dello strato corticale** (Fig. 7.3D), si può osservare come il trattamento eserciti un effetto benefico più consistente nuovamente sui provini affetti da un maggiore deterioramento del substrato (cloruri, gelo/disgelo) con un incremento del valore medio dell'indice sclerometrico compreso tra il 20% e il 40%. Infine, per quanto riguarda il valore medio di **resistenza a compressione** del materiale (Fig. 7.3E), si osserva come il contributo fornito dal consolidamento del substrato risulta nullo nel caso dei provini carbonatati, scarsamente significativo nel caso dei provini sottoposti a gelo/disgelo, mentre nel caso degli altri invecchiamenti e dei provini integri  $R_c$  subisce un incremento tra il 5% e il 10%.

Al di là delle valutazioni strettamente riferite alla resistenza meccanica, che devono essere chiaramente riferite agli effetti di bordo dei provini, appare a mio avviso importante l'evidenza scientifica di un efficace 'rinforzo' dello strato subsuperficiale. Nel caso di un edificio reale, tale incremento potrebbe potenzialmente contribuire a rallentare la progressione delle azioni ambientali alle quali la struttura è esposta, e a migliorare la resistenza ad abrasione o erosione.

Accanto all'analisi della variazione delle proprietà meccaniche, è di fondamentale importanza la modificazione delle proprietà di trasporto dell'acqua allo stato liquido e dei gas. Per quanto riguarda la permeabilità ai gas, è noto come una riduzione eccessiva della 'traspirabilità' del materiale determini, da un lato, un minore ingresso della  $CO_2$ , ma dall'altro impedisca l'evaporazione dell'acqua attraverso i pori del materiale, con il rischio di formazione di efflorescenze, biodegrado e conseguenti episodi di delaminazione. Per questo motivo la UNI EN 1504-2: 2005 stabilisce le soglie di accettabilità per gli impregnanti, riferite al coefficiente di permeabilità al vapore acqueo. Invece, per quanto riguarda l'interazione della superficie con l'acqua in forma liquida, l'effetto del trattamento può essere valutato, per esempio, mediante l'incremento dell'energia superficiale (misura dell'angolo di contatto) e la riduzione del coefficiente di

assorbimento capillare. Naturalmente, nel caso di un *weathered material* trattato con impregnante, la penetrazione per capillarità è condizionata da un sistema complesso di fattori quali la porosità totale aperta, la distribuzione delle classi porosimetriche, la connessione tra i pori, i prodotti di reazione, etc. Nello studio di Zarzuela et al. (2023b) l'impiego dell'impregnante UCA-T ha, per esempio, determinato una riduzione della quantità di acqua assorbita per capillarità rispetto alla massa (*water uptake*, WU, calcolato dopo 4 giorni): superiore al 50% nei provini non invecchiati; pari a circa il 30% nei provini invecchiati con carbonatazione accelerata e cristallizzazione di cloruri; nulla nel caso dei meccanismi di invecchiamento con cicli di bagnato/asciutto e gelo/disgelo. Accanto al tema, finora tratteggiato, dell'efficacia dei trattamenti impregnanti applicati sul *weathered concrete*, si colloca poi l'aspetto della durabilità dello specifico trattamento rispetto alle azioni ambientali (Pan et al., 2017b). La suscettibilità del prodotto rispetto ai processi di deterioramento fisico-chimico può essere indagata mediante test di invecchiamento accelerato, sebbene, per una valutazione più completa, lo studio delle long-term performance sia indispensabile (Christodoulou et al., 2013; Creasey et al., 2017). Nel caso del prodotto finora considerato, le prove di invecchiamento dei provini trattati con l'impregnante, mediante cicli di gelo/disgelo e attacco solfatico, hanno dimostrato come il trattamento abbia contribuito a contenere la formazione di microfratture grazie all'azione 'coesiva' esercitata sul substrato. L'attacco dei solfati ha determinato, infatti, una riduzione della velocità di trasmissione degli ultrasuoni pari al 9% nei provini trattati (rispetto al 15% dei provini non trattati), mentre a seguito dei cicli di gelo/disgelo tale riduzione è inferiore al 3% (35% nei provini non trattati) (Fig. 7.4, da Zarzuela et al., 2023b).



**Figura 7.4.** Variazione della velocità di trasmissione dell'impulso ultrasonico in provini non trattati (Untr.) e trattati con impregnante UCA-T, esposti a cicli di invecchiamento mediante attacco di solfati (C) e meccanismo di gelo/disgelo (A) (da Zarzuela et al., 2023b).

Alla luce dei dati fin qui sinteticamente forniti, si evidenziano quindi le potenzialità legate allo sviluppo di impregnanti multifunzionali nella conservazione dei calcestruzzi storici di interesse culturale esposti ad azioni ambientali aggressive, anche a fronte dell'utilizzo su superfici già condizionate dai meccanismi di deterioramento. Rispetto, invece, ai trattamenti attualmente utilizzati, nel successivo Paragrafo 7.2 verranno presentati gli esiti di un test sperimentale accelerato per verificare gli eventuali benefici apportati dall'applicazione di protettivi commerciali rispetto all'avanzamento del processo di carbonatazione.

## 7.2. L'impiego dei protettivi nel controllo dell'avanzamento della carbonatazione

Considerando il patrimonio architettonico in c.a. situato in ambito urbano, le forme di deterioramento riscontrabili sono perlopiù connesse alla corrosione delle armature indotta da carbonatazione ed esposizione a cicli di bagnato-asciutto, con la conseguente formazione di fessurazioni e *spalling* del copriferro. Per questo motivo, appare interessante, ai fini conservativi, approfondire gli effetti dell'applicazione dei trattamenti impregnanti, di diversa natura e finalità, sul processo di carbonatazione.

Considerando nello specifico gli impregnanti idrofobici, si rintracciano in letteratura diversi studi che confermano la loro capacità di rallentare il progresso della carbonatazione, ma anche pareri tra loro discordanti. Pan et al. (2017b), per esempio, riporta l'indicazione secondo cui la maggior parte degli impregnanti esercita un effetto inibitore rispetto alla carbonatazione, ad eccezione di silani e silossani che incidono limitatamente sulla permeabilità ai gas, e quindi sulla diffusione della CO<sub>2</sub>; in questo caso, la riduzione della profondità di carbonatazione (~20%) sarebbe piuttosto da attribuirsi al controllo dell'umidità nel substrato del cls. Al contrario, Zhang et al. (2017) misura una riduzione della profondità di carbonatazione pari a circa il 50% su provini trattati con 400 g/m<sup>2</sup> di silano (a/c = 0.5, 20% CO<sub>2</sub>). Infine, Courard et al. (2021) analizza anche l'efficacia del trattamento al variare della concentrazione attiva del prodotto e del rapporto a/c della miscela: la riduzione della profondità di carbonatazione è pari a circa il 50% su provini con a/c = 0.5, trattati con silano 99% (3% CO<sub>2</sub>), ma l'efficacia diminuisce in funzione della concentrazione attiva del prodotto e all'aumentare del contenuto di acqua nella miscela (nessun effetto per a/c = 0.7).

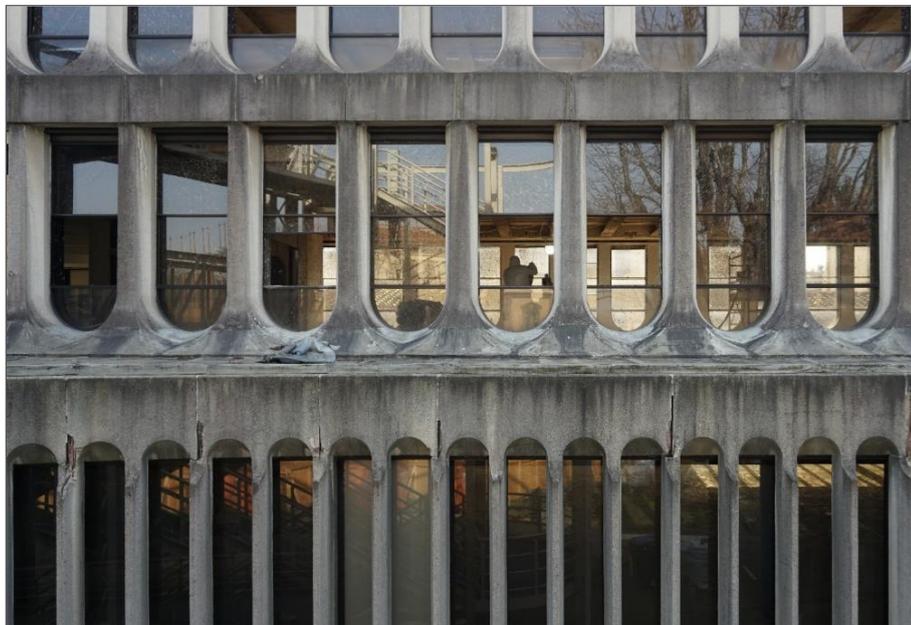
Considerando, invece, gli inibitori di corrosione organici (del tipo film-forming o pore blocking), una prima distinzione è necessaria in base alla modalità di applicazione: introdotti come additivo alla miscela in fase di confezionamento oppure applicati come trattamento sul cls indurito (Migrating Corrosion Inhibitors, MCIs). Tra i MCIs, le alcanolamine e i sistemi a base di ammine sono in grado di penetrare il materiale attraverso i pori capillari e distribuirsi al suo interno creando una protezione attorno alle armature. Lo studio di Zheng et al. (2012) ha riscontrato come l'applicazione di inibitori a base di aminoalcol (AMA) induca una riduzione della carbonatazione in provini con a/c = 0.4 e 0.5 (20% CO<sub>2</sub>), mentre nessun effetto si registra con a/c = 0.6.

Infine, non appare pienamente indagata l'interazione tra carbonatazione e prodotti

multifunzionali con proprietà combinate, per esempio idrofobiche e consolidanti (Kapetanaki et al., 2020).

### 7.2.1. Motivazione e obiettivo del test sperimentale

A fronte delle considerazioni sopra delineate, si riportano di seguito i risultati di un test sperimentale mirato ad analizzare gli effetti di tre diversi trattamenti superficiali sul processo di carbonatazione, partendo da un caso studio reale. La sperimentazione è stata concepita nell'ambito delle indagini diagnostiche preliminari al restauro conservativo delle facciate in cls prefabbricato del Palazzo degli Affari a Firenze (Dezio et al., 2022)<sup>52</sup>, al fine di supportare i restauratori nella scelta del protettivo finale più indicato (Fig. 7.5).



**Figura 7.5.** Firenze, Palazzo degli Affari (1974). Dettaglio del prospetto nord dell'edificio prima dell'intervento di restauro conservativo, con la composizione modulare dei tre livelli, mediante le due tipologie di pannelli prefabbricati (foto M. Castellini 2021).

<sup>52</sup> La campagna di analisi diagnostica, propedeutica al restauro delle facciate, è stata svolta tra il 2021 e il 2022 per conto della ditta Arca S.r.l. ed ha interessato le componenti modulari che costituiscono le facciate, in merito a: caratterizzazione della miscela (analisi mineralogico-petrografica, indagine colorimetrica) al fine di orientare la realizzazione dei *patch repairs*; analisi del biodegrado e analisi mineralogica tramite XRD delle patine riscontrate al fine di orientare le scelte nella pulitura; analisi delle integrazioni sotto il profilo colorimetrico e di permeabilità (capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto) per monitorarne la durabilità nel tempo. Le indagini di cui sopra sono confluite in due Rapporti Tecnici “*Relazione Scientifica sullo stato di conservazione delle superfici*” (prot. n. 0002096/2021 del 04/06/2021 e n. 0002096/2021 del 20/07/2022) e in parte pubblicate in (Dezio et al., 2022).

I segni di corrosione emersi dall'ispezione visiva delle facciate erano, infatti, localizzati soprattutto nelle aree in cui il copriferro misurava uno spessore inferiore (ed era quindi completamente carbonatato); per questo motivo l'applicazione di un protettivo è stata valutata come funzionale alla protezione delle superfici ancora integre, al fine di prevenire la diffusione del processo di corrosione. In questa ottica è apparso quindi opportuno testare l'eventuale contributo di trattamenti commerciali di diversa tipologia nel rallentamento della carbonatazione.

La sperimentazione ha previsto la realizzazione di provini mockups a riproduzione della miscela costitutiva delle facciate prefabbricate, l'applicazione dei trattamenti e l'esposizione a carbonatazione accelerata (1% CO<sub>2</sub>) per 84 giorni. L'avanzamento del fronte di carbonatazione e le proprietà di permeabilità all'acqua allo stato liquido sono state misurate a più intervalli (28, 56 e 84 giorni) (Castellini et al., 2023). Infine, il processo di carbonatazione dei provini, trattati e non, è stato modellato matematicamente per analizzare l'effetto del trattamento sul progresso della carbonatazione; tra i diversi modelli empirici *time-depent* rintracciabili in letteratura, il modello di Czarnecki e Woyciechowski (2012) ha dimostrato un'ottima applicabilità ai dati sperimentali.

### 7.2.2. Caso studio: il Palazzo degli Affari di Spadolini a Firenze



**Figura 7.6.** Firenze, Palazzo degli Affari. Vedute del prospetto principale dopo l'intervento di restauro conservativo (foto M. Castellini, 2022).

Il Palazzo degli Affari di Firenze è stato realizzato nel 1974 su progetto di Pierluigi Spadolini (19645-1965), quale estensione del Centro Congressi situato in Villa Contini Bonacossi, nel pieno centro della città (Fig. 7.6). Nel progetto, Spadolini sviluppa il concetto di modularità attraverso l'intersezione tra composizione architettonica e processo di standardizzazione, sintetizzati nel disegno di un edificio dal profilo 'a gradoni', dove l'involucro delle facciate è costituito da pannelli prefabbricati assemblati in cantiere (Spadolini, 1966; Gurrieri, 1976). Al livello inferiore i pannelli sono costituiti da pilastrini affiancati da strette aperture centinate, mentre al livello superiore gli elementi ad arco rovescio sono alternati ad aperture più ampie. All'avvio degli interventi conservativi, le patologie riscontrabili sulle facciate esterne erano principalmente riconducibili a fessurazioni, espulsioni di copriferro e localizzata esposizione delle barre di armatura (Fig. 7.7). Come già accennato, tale quadro di deterioramento è apparso compatibile con l'attivazione di fenomeni di corrosione indotta da carbonatazione, che erano infatti evidenti nelle aree dove lo spessore di copriferro risultava inferiore per difetti di manifattura. L'indagine preliminare alla progettazione degli interventi ha previsto la caratterizzazione tecnologica delle componenti prefabbricate anche attraverso la documentazione archivistica e le informazioni fornite dalla ditta produttrice Pizzarotti<sup>53</sup>. Si tratta di pannelli in c.a. senza funzione resistente, ma sostanzialmente autoportanti, la cui miscela presenta alte prestazioni sia in termini meccanici che di qualità estetica. Le specifiche della miscela sono riportate nel paragrafo successivo.



**Figura 7.7.** Dettagli dei fenomeni di espulsione del copriferro.

<sup>53</sup> Presso l'Archivio di Stato di Firenze sono stati consultati: Fondo Pier Luigi Spadolini, Palazzo degli Affari; Prefettura di Firenze 1865-1952, Cemento armato collaudi 1956, 1969-1975, 1974/36.

## 7.2.3. Materiali e metodi

- **Caratterizzazione della miscela.** Data la natura predittiva del test sperimentale rispetto a un caso studio reale, particolare attenzione è stata dedicata al confezionamento dei provini, in modo da risultare il più fedeli possibile al cls in opera. Le informazioni sulla composizione reperite dalla documentazione sono state validate mediante analisi petrografica di un campione prelevato tramite micro-carotaggio. L'analisi è stata condotta mediante osservazione del campione in sezione sottile, utilizzando un microscopio ottico Zeiss modello AXIO Scope.A1, in luce trasmessa polarizzata a nicol paralleli (//) e con ingrandimento dell'obiettivo a 2.5X e 10X. La tecnica consente l'analisi dei principali parametri tessiturali-composizionali del materiale; in particolare, riguardo all'aggregato, è possibile studiarne gli aspetti di composizione mineralogico-petrografica, granulometria e forma, distribuzione all'interno del legante. In questo caso una ulteriore informazione necessaria riguardava la natura della finitura superficiale della miscela, caratterizzata dall'esposizione di granuli di aggregato (Fig. 7.8).

<b>DESCRIZIONE SCHEMATICA DELLA SEZIONE SOTTILE</b>		
<b>Legante</b>	Quantità:	Media
	Legante/aggregato:	1/2 ÷ 1/3
	Aspetto:	Micritico omogeneo con piccolissimi grumi scuri
	Composizione:	Legante idraulico
<b>Aggregato</b>	Distribuzione:	Omogenea
	Forma dei granuli:	Angolosa
	Granulometria:	Bimodale. Classe prevalente con diametro intorno ad 1 mm, classe secondaria con diametro compreso tra 200-400 micron
	Composizione:	Abbondanti frammenti di rocce carbonatiche (marmo, calcari organogeni, calcari oolitici) e secondariamente quarzo, feldspati, frammenti di rocce metamorfiche e miche
<b>Grumi (resti di cottura)</b>	Assenti	
<b>Macropori</b>	Subsferici, quantitativamente scarsi	
<b>Commento:</b> il calcestruzzo è costituito da un legante mediamente abbondante con aspetto micritico e di natura idraulica (a), e da un aggregato costituito principalmente da frammenti di		

rocce carbonatiche (marmo, calcari organogeni, calcari oolitici) (b) e secondariamente quarzo, feldspati, frammenti di rocce metamorfiche e miche. La superficie esterna, quella che in opera si trova in contatto con gli agenti atmosferici, mostra un'esposizione dei granuli di aggregato come il risultato del dilavamento del legante (c). Ciò può essere sia di origine naturale (alterazione per azione degli agenti atmosferici) sia il risultato di una tecnica di finitura della superficie. Non è presente uno strato che possa essere attribuito ad un intonaco di finitura superficiale.

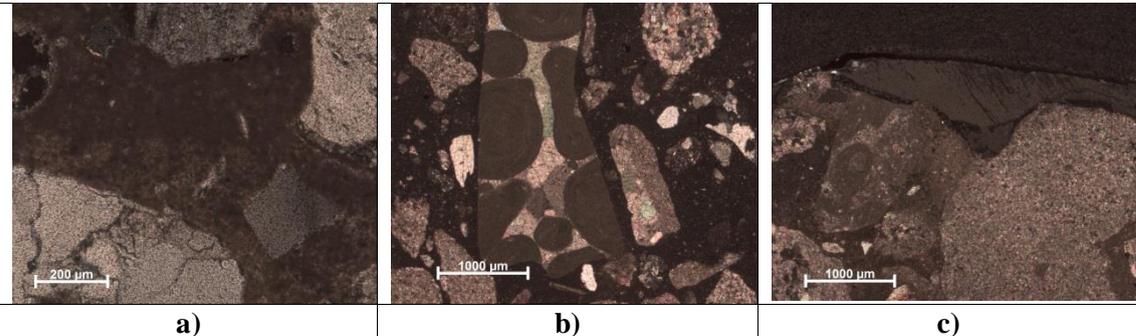


Immagine in sezione sottile osservata al microscopio in luce trasmessa polarizzata: a) particolare del legante con aspetto micritico; b) particolare dell'aggregato carbonatico dove si nota un grosso frammento di calcare oolitico; c) particolare della superficie esterna dove si notano i granuli di aggregato esposti.

**Figura 7.8.** Scheda di analisi della sezione sottile del campione.

- Confezionamento dei provini.** A fronte delle informazioni acquisite, per la realizzazione dei provini è stato impiegato cemento bianco Italcementi Tipo I 52.5, rena fine dell'Adige (diametro 0-2 mm), ghiaia dell'Adige (diametro da 2 a 15 mm) e marmo giallo Siena (diametro 2-8 mm). Il rapporto acqua/cemento è stato mantenuto pari a 0.55. La miscela è stata compattata in una cassaforma lignea di 30 x 30 x 10 cm, e maturata per due giorni in regime di controllo dell'umidità pari a circa il 60%; quindi conservata in condizioni di laboratorio fino al raggiungimento di 28 giorni di maturazione. Dal provino stati realizzati 20 campioni di misure 6 x 6 x 6 cm. La composizione dei provini realizzati è riassunta in Tabella 7.1.

**Tabella 7.1.** Composizione della miscela

a/c	Cemento (kg/m <sup>3</sup> )	Sabbia (kg/m <sup>3</sup> )	Ghiaia (kg/m <sup>3</sup> )	Acqua (kg/m <sup>3</sup> )
0.55	500	400	1340	275

• **Applicazione dei trattamenti.** I provini maturati sono stati divisi in quattro serie di 5 campioni ciascuno. La prima serie non è stata trattata (Ref), mentre i provini delle altre tre serie sono stati trattati mediante applicazione dei prodotti sulla superficie superiore, secondo le modalità riportate in Tabella 7.2.

**Tabella 7.2.** Descrizione dei prodotti impiegati nel test e quantità di applicazione

Serie	Tipologia	Componenti	Quantità di impiego [ml/m <sup>2</sup> ]	Note
Reference	–	–	–	Non trattato
SILRES® BS 290	Water repellent (WR)	Mixture of silane and siloxane	300	Impregnante
Kimistone K10	Consolidant + Protective (C+P)	Acryl-siloxane copolymers	300	Impregnante
FerroGard®-903 Plus	Corrosion inhibitor (CI)	Aqueous solution of amino alcohols and salts of amino alcohols	300	Impregnante

I prodotti testati sono i seguenti:

- impregnante **idrofobico** a base di silano e silossano (SILRES® BS 290);
- un impregnante multifunzionale **idrofobico e consolidante** (Kimistone K10) a base di copolimeri acrilici e resine silossaniche;
- un **inibitore di corrosione** a base di aminoalcooli (Sika® FerroGard®-903 Plus).

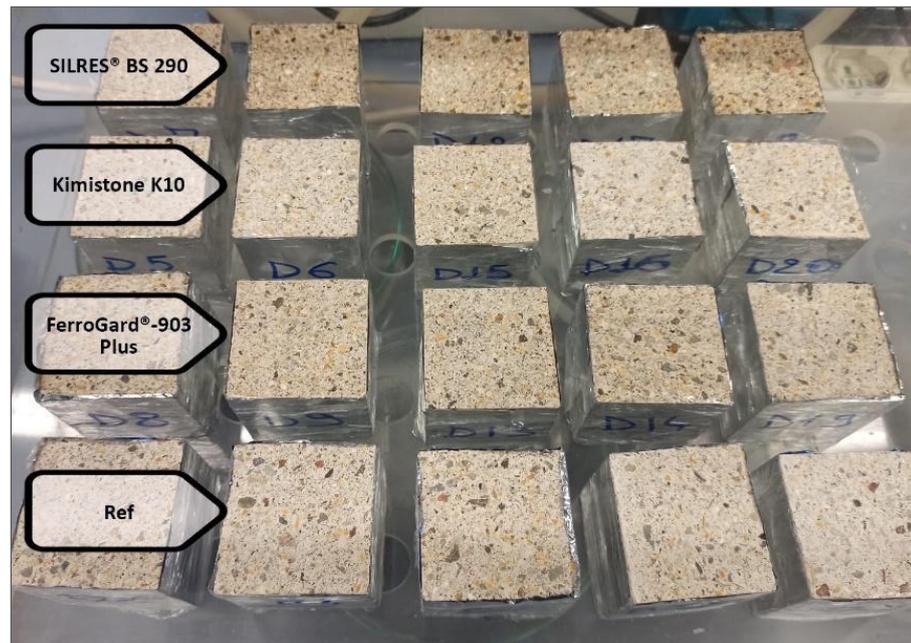
Le modalità di applicazione sono state definite in accordo con i rispettivi datasheets<sup>54</sup>. I provini sono stati mantenuti in condizioni standard per circa 10 giorni (periodo necessario alla completa attivazione dei trattamenti), quindi predisposti nella camera di carbonatazione per il test di invecchiamento accelerato (Fig. 7.9).

<sup>54</sup> **SILRES® BS290** Data sheet, <http://www.wacker.com/h/en-us/medias/SILRES-BS-290-en-2020.12.02.pdf>, ultima consultazione 10/11/2021;

**Kimistone K10** Data sheet, <http://www.kimia.it/sites/default/files/docs/st/en-kimistone-k10.pdf>, ultima consultazione 10/11/2021;

**Sika® Ferrogard® corrosion inhibitors**,

<https://ita.sika.com/content/dam/dms/itgen/q/corrosion%20inhibitors%20for%20protection%20of%20Oreinforced%20concrete%20structures.pdf>, ultima consultazione 15/12/2021.



**Figura 7.9.** Predisposti dei provini nella camera di carbonatazione per il test di invecchiamento accelerato.

- **Processo di invecchiamento mediante carbonatazione accelerata.** I provini sono stati sottoposti a carbonatazione accelerata (1% CO<sub>2</sub>) per 84 giorni, con step di misura a 21, 56 84 giorni. La prova è stata eseguita in conformità alla UNI EN 12390-12: 2020, con le medesime modalità descritte nel Paragrafo 4.2.

- **Caratterizzazione dei provini durante il processo di invecchiamento.** L'avanzamento del fronte di carbonatazione in relazione al tempo di esposizione, è stato misurato tramite test con fenolftaleina (vedi Paragrafo 4.3.2). A ogni step di misura, dal provino è stata tagliata una fetta di circa 15 mm di spessore, in senso parallelo alla direzione di diffusione della CO<sub>2</sub>. Sulla superficie appena tagliata della fetta viene spruzzata la soluzione di indicatore di fenolftaleina, e vengono acquisiti 5 punti di misura della profondità di carbonatazione rispetto alla superficie superiore, la cui media definisce la profondità di carbonatazione media del provino  $d_{k, spec}$ .

Le proprietà idrofobiche dei prodotti, e la loro stabilità a fronte dell'insufflazione forzata di CO<sub>2</sub>, sono state monitorate mediante misura dell'angolo statico di contatto (*static contact angle*, SCA) e prova di assorbimento dell'acqua per capillarità. Nel primo caso la misura restituisce un valore di idrorepellenza della superficie e viene eseguita posizionando con una pipetta delle gocce di acqua distillata ( $10\mu\text{l} \pm 0.1\mu\text{l}$ ) sulla superficie da indagare; trascorsi 15 secondi, il campione viene fotografato allineato con l'asse

ottico della camera (Fig. 7.10). L'angolo di contatto viene calcolato come segue:

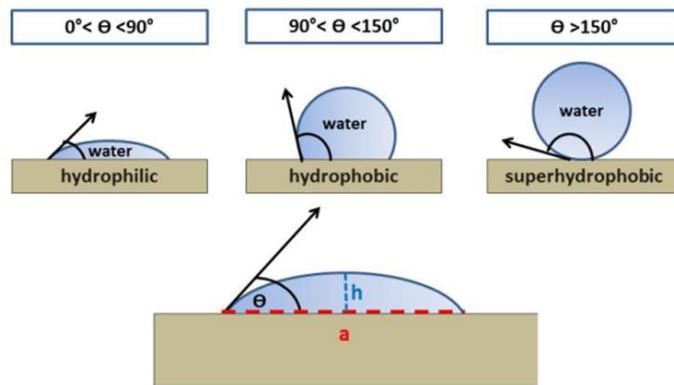
$$\theta = 2\arctg\left(\frac{2h}{a}\right) \quad (7.1)$$

dove,

$\theta$  è l'angolo di contatto, in  $^{\circ}$ ;

$h$  è l'altezza della goccia;

$a$  è l'ampiezza della goccia alla base.



**Figura 7.10.** Definizione del comportamento di una superficie in base alla misura dell'angolo di contatto  $\theta$ : se  $\theta < 90^{\circ}$  la superficie è idrofilica, se  $\theta > 90^{\circ}$  è idrofobica ( $> 150^{\circ}$  superidrofobica).

L'assorbimento di acqua per capillarità è stato calcolato in accordo con la UNI EN 15801: 2010 e secondo le modalità descritte nel Paragrafo 4.3.3. La capacità di assorbimento sarà di seguito espressa sia mediante il coefficiente di assorbimento capillare (*water absorption by capillarity*, WAC) in  $\text{g}/\text{cm}^2 \text{s}^{0.5}$ , sia in termini di quantità di acqua assorbita per capillarità rispetto alla massa (*water uptake*, WU) in %.

- **Modellazione del processo di carbonatazione.** Il progresso della carbonatazione misurato nei provini trattati e non è stato modellato utilizzando il modello iperbolico proposto da Czarnecki e Woyciechowski (2012), già descritto nel Paragrafo 2.1.2. Comparando diversi modelli time-dependent presenti in letteratura, Revert et al. (2017) ha infatti evidenziato come il modello iperbolico dimostri la migliore aderenza ai dati sperimentali ottenuti mediante short term test di carbonatazione (1%  $\text{CO}_2$ ). Richiamando l'Equazione (2.5) nella Prima Parte di questo lavoro, l'avanzamento della carbonatazione,  $d_k$ , viene così descritto:

$$d_k(t) = a - b t^{-0.5} \quad (2.5)$$

dove il limite superiore dato dall'asintoto  $a$  della funzione rappresenta la massima profondità di carbonatazione raggiungibile nel materiale, dopo l'esaurimento della capacità di diffusione della  $\text{CO}_2$ :

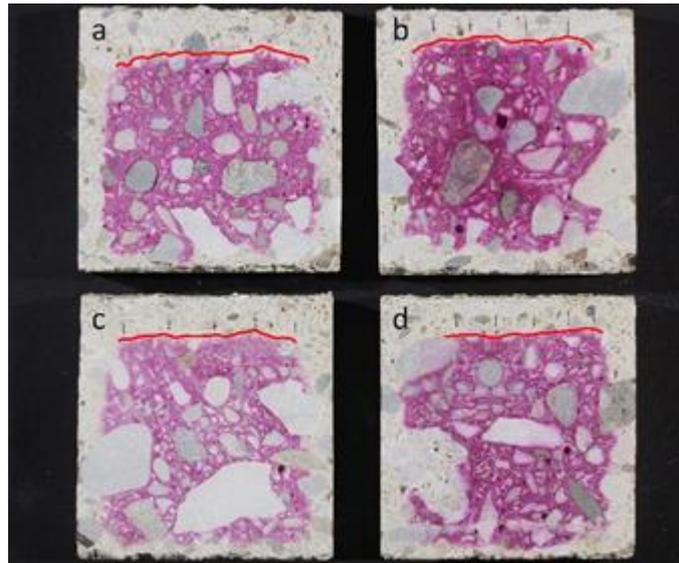
$$\lim_{t \rightarrow \infty} d_k(t) = a \quad (2.6)$$

Nell'Equazione (2.5)  $a$  e  $b$  sono fattori empirici, dove:  $a$  è determinato principalmente dalle caratteristiche composizionali del cls (a/c, tipo di cemento, tempo di maturazione);  $b$  è, invece, influenzato dalla diffusività della  $\text{CO}_2$  e dalla concentrazione di  $\text{CO}_2$  nell'atmosfera, e può essere assunto quale indicatore della velocità di carbonatazione. In questo studio,  $a$  e  $b$  sono stati determinati tramite una regressione non lineare dei dati sperimentali, in modo da analizzare come i trattamenti influenzino questi parametri, che, nel cls non trattato, sono determinati dalla composizione della miscela e dalla capacità di legare la  $\text{CO}_2$ .

#### 7.2.4. Risultati e discussione

- **Misura dell'avanzamento della carbonatazione e modellazione del processo.**

Le misure di carbonatazione sono state condotte agli step di misura prefissati (21, 56, 84 giorni) sulla superficie interna della parte rimossa, subito dopo il taglio. In Figura 7.11 è visibile l'esito della prova con la fenolftaleina su alcuni provini tipo, trattati e non: poiché il fronte di carbonatazione risultava solitamente regolare, è stato applicato il protocollo di misura standard fornito dalla UNI EN 13295: 2005 Punto 7.2. Il valore medio della profondità di carbonatazione ai vari step di misura, per ciascuna serie di provini, è riportato in Tabella 7.3. I risultati delle misure (in termini di media e dev.st.) sono stati comparati con quelli calcolati, in modo predittivo, tramite il modello in Equazione (2.5) e la differenza è stata espressa in termini di errore relativo: il fitting del modello con i dati sperimentali appare migliore nel caso dell'impregnante idrofobico (WR), come visibile anche nel plot di Figura 7.12.



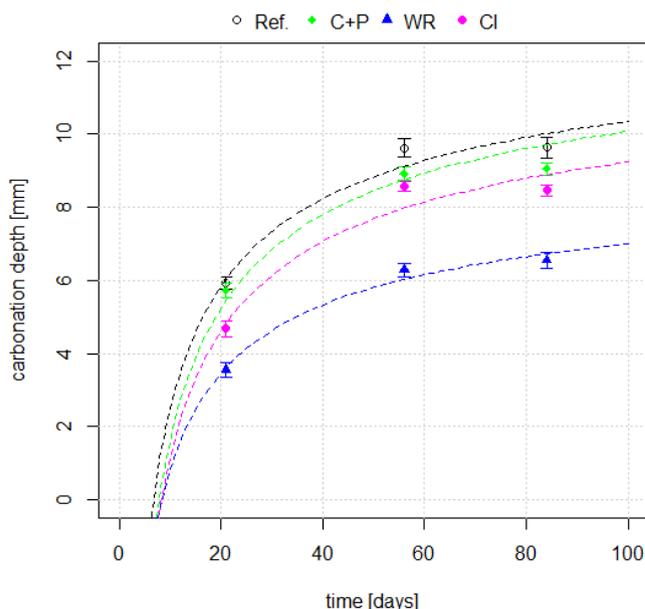
**Figura 7.11.** Andamento tipico del fronte di carbonatazione dopo 84 giorni di esposizione alla CO<sub>2</sub>: a) provini non trattati (Reference); provini trattati con b) impregnante idrofobico (SILRES® BS 290), c) prodotto multifunzionale consolidante e protettivo (Kimistone K10) e d) inibitore di corrosione (FerroGard®-903 Plus).

**Tabella 7.3.** Misura del valore medio della profondità di carbonatazione  $d_k$ , per i provini trattati e non, confrontata con il valore predetto dal modello iperbolico di Czarnecki e Woyciechowski.

Serie	Tempo di esposizione CO <sub>2</sub> [giorni]	$d_k$ (media e dev.st. delle misure) [mm]	$d_k$ (media calcolata dal modello di Eq. 2.5) [mm]	Errore relativo [%]
Reference	21	5.94±0.81	6.052171	-1.89
	56	9.621.24	9.120896	5.19
	84	9.63±1.44	10.010513	-3.95
SILRES® BS 290 (WR)	21	3.56±1.04	3.616219	-1.58
	56	6.28±0.98	6.029854	3.98
	84	6.55±0.85	6.729562	-2.74
Kimistone K10 (C+P)	21	5.72±0.98	5.460395	4.54
	56	8.92±0.96	8.758509	1.81
	84	9.10±0.85	9.714625	-6.75
FerroGard®-903 Plus (CI)	21	4.68±1.05	4.811297	-2.81
	56	8.56±0.68	7.975797	6.82
	84	8.46±0.77	8.893179	-5.12

Come atteso, una diversa progressione della carbonatazione è stata riscontrata nei cls trattati rispetto ai provini di riferimento (Ref). In particolare, si evidenzia un deciso incremento della resistenza a carbonatazione in relazione all'impiego dell'impregnante idrofobico (WR) e dell'inibitore di corrosione (CI). Infatti, dopo 21 giorni di esposizione alla CO<sub>2</sub>, il valore medio di carbonatazione per i provini non trattati risulta pari a 5.9 mm, mentre per le serie WR e CI risulta, rispettivamente, di 3.6 mm e 4.7 mm. Lo scostamento si mantiene anche agli step di misura successivi. Per esempio, dopo 84 giorni di carbonatazione, la profondità di carbonatazione misura 9.6 mm nel cls non trattato, 6.6 mm nei provini trattati con idrofobico e 8.5 mm nei provini impregnati con inibitore di corrosione. L'impregnante idrofobico risulta così il prodotto più efficace in termini di contributo al rallentamento della carbonatazione, con una riduzione finale del valore medio del 32% rispetto al cls non trattato. Questo risultato appare coerente con quanto riportato in Zhang et al. (2017), secondo cui l'impiego di 400 g/m<sup>2</sup> di silano apporta una riduzione della profondità di carbonatazione pari a circa il 50% ( $a/c = 0.5$ , 20% CO<sub>2</sub>). Una riduzione similare viene riscontrata da Courard et al. (2021) testando l'applicazione di silano 99% ( $a/c = 0.5$ , 3% CO<sub>2</sub>). La serie trattata con inibitore di corrosione ha evidenziato una riduzione di circa il 21% dopo 21 giorni di esposizione e 12% al termine della prova, un risultato in accordo con quanto misurato da Zheng et al (2012) per provini con  $a/c = 0.5$  e 20% CO<sub>2</sub>; questa evidenza appare quindi da ricordarsi all'interazione tra il meccanismo di pore blocking esercitato dall'inibitore e la diffusività della CO<sub>2</sub>. Infine, la serie di provini trattati con l'impregnante multifunzionale dimostra, al termine della prova, un valore medio di carbonatazione pari a 9.1 mm, ovvero prossimo a quello del cls non trattato (9.6 mm). Ciò è riconducibile alle specifiche prestazioni del prodotto, che non apporta riduzioni al coefficiente di permeabilità ai gas.

Il fitting del modello iperbolico rispetto alle misure sperimentali è plottato in Figura 7.12; in Tabella 7.4 sono riportati i fattori  $a$  e  $b$  (derivanti dalla regressione non-lineare di Equazione (2.5), con inseriti i dati di misura) e il corrispondente Pseudo-R<sup>2</sup>.

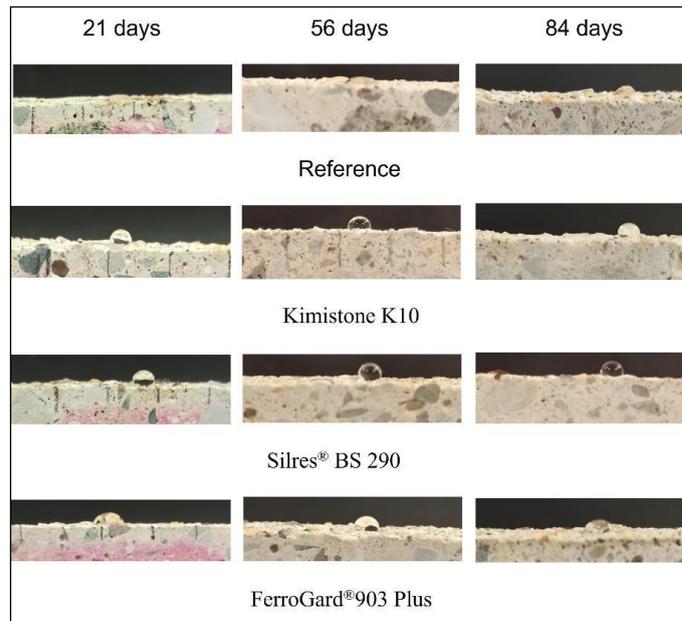


**Figura 7.12.** Valore medio della profondità di carbonatazione vs. tempo di esposizione alla CO<sub>2</sub> per i provini non trattati (Reference = Ref) e trattati: Kimistone K10 (Consolidant + Protective = C+P), SILRES® BS 290 (Water repellent = WR) e FerroGard®-903 Plus (Corrosion inhibitor = CI). Le curve tratteggiate rappresentano il fitting non lineare del modello iperbolico rispetto ai risultati delle misure.

**Tabella 7.4.** Parametri *a* e *b* del modello iperbolico per ciascuna serie di provini, come ottenuti dall’analisi di regressione non lineare.

Serie	Valore dei parametri <i>a</i> e <i>b</i> derivante dalla regressione non lineare		Pseudo-R2
	<i>a</i>	<i>b</i>	
Reference	13.969	36.279	0.656
SILRES® BS 290 (WR)	9.843	28.534	0.628
Kimistone K10 (C+P)	13.969	38.991	0.714
FerroGard®-903 Plus (CI)	12.975	37.411	0.777

- Valutazione delle proprietà idrofobiche e loro stabilità durante il processo di carbonatazione.** Il grado di idrofobicità sviluppato dalla superficie trattata dei provini, al crescere del tempo di carbonatazione, è stato valutato, in primo luogo, mediante misura dell’angolo statico di contatto, SCA (Fig. 7.13). In Tabella 7.5 sono riportati i valori di SCA e  $d_k$  ai diversi intervalli di misura.



**Figura 7.13.** Macro-immagini delle gocce d’acqua per il test dell’angolo di contatto, poggiate sulla superficie dei provini, trattati e non, ai diversi intervalli di carbonatazione accelerata.

**Tabella 7.5.** Profondità di carbonatazione  $d_k$  e angolo di contatto statico  $\Theta$ , dei provini trattati e non, ai diversi tempi di carbonatazione accelerata.

Serie	Tempo di esposizione CO <sub>2</sub> [giorni]	Profondità di carbonatazione $d_k$ (media delle misure) [mm]	Angolo di contatto $\Theta$ [°]
Reference	21	5.9	0
	56	9.6	0
	84	9.6	0
SILRES® BS 290 (WR)	21	3.6	134±3
	56	6.3	130±3
	84	6.6	120±2
Kimistone K10 (C+P)	21	5.7	109±2
	56	8.9	105±2
	84	9.1	95±2
FerroGard® -903 Plus (CI)	21	4.7	67±2
	56	8.6	62±2
	84	8.5	45±2

In termini di idrorepellenza il prodotto con una migliore prestazione e stabilità nel corso del test di carbonatazione accelerata risulta, come atteso, l'impregnante idrofobico a base di silano e silossano (SILRES® BS 290). Il prodotto combinato Kimistone K10 mostra, inizialmente, un buon apporto, ma al termine degli 84 giorni di carbonatazione il valore di SCA risulta pari a 95°, ovvero prossimo alla soglia dell'idrofilia. Infine, l'inibitore FerroGard®-903 Plus non denota alcuna modificazione circa la proprietà di idrorepellenza.

Gli effetti dei trattamenti sono stati comparati anche in merito al meccanismo di trasporto dell'acqua. Le evidenze emerse dalle misure di assorbimento per capillarità sono coerenti con quanto osservato riguardo al test dell'angolo di contatto (Tab. 7.6). Infatti, dopo 21 giorni di carbonatazione, le serie di provini trattate con Kimistone K10 e SILRES® BS 290 dimostrano una riduzione del *water uptake* a 24h, WU, pari a circa l'80% rispetto ai provini non trattati. Nel corso della prova di carbonatazione, tale percentuale decresce all'aumentare del tempo di esposizione alla CO<sub>2</sub>, in modo più accentuato per il prodotto combinato Kimistone K10 (riduzione del 36% dopo 84 giorni), mentre il SILRES® dimostra una maggiore tenuta dovuta alle sue proprietà strettamente idrofobiche. Nel caso dei provini impregnati con FerroGard®, una leggera riduzione di WU si rileva solo al primo step di misura (~10%), confermando l'assenza di un contributo di idrorepellenza da parte del prodotto.

L'evidenza di una riduzione dell'efficacia dei trattamenti sottoposti a carbonatazione accelerata si spiega in relazione alla formazione dei prodotti della carbonatazione (soprattutto CaCO<sub>3</sub>) all'interno delle porosità del materiale: questo determina, infatti, una rottura del film polimerico che riveste internamente i pori, inficiando così la performance del prodotto (Zhang et al., 2017).

**Tabella 7.6.** Water uptake rispetto alla massa del provino WU (24 h) e coefficiente di assorbimento capillare WAC, dei provini trattati e non, ai diversi tempi di carbonatazione accelerata.

Serie	Tempo di esposizione CO <sub>2</sub> [giorni]	WU per capillarità (24h) [%]	% riduzione WU rispetto al Reference	WAC [g/cm <sup>2</sup> sec <sup>0.5</sup> ]
Reference	21	4.912±0.197	-	0.0178
	56	5.111±0.054	-	0.0182
	84	5.309±0.149	-	0.0186
SILRES <sup>®</sup> BS 290 (WR)	21	0.631±0.113	87	0.0002
	56	0.949±0.100	81	0.0029
	84	2.164±0.103	59	0.0060
Kimistone K10 (C+P)	21	0.684±0.164	86	0.0021
	56	2.106±0.025	59	0.0064
	84	3.409±0.113	36	0.0100
FerroGard <sup>®</sup> -903 Plus (CI)	21	4.373±0.420	11	0.0142
	56	5.061±0.426	1	0.0158
	84	5.748±0.355	-	0.0189

### 7.2.5. Conclusioni

Il test sperimentale ha permesso di valutare il contributo di tre diversi trattamenti protettivi in termine di inibizione dell'avanzamento della carbonatazione; parallelamente, è stato possibile analizzare la stabilità delle rispettive proprietà di permabilità all'acqua al crescere del tempo di esposizione alla CO<sub>2</sub>, evidenziando eventuali interazioni tra il processo di carbonatazione e la performance del prodotto. Il trattamento che al termine della prova ha dimostrato una maggiore efficacia nel rallentamento della carbonatazione (-32%) è quello con le maggiori proprietà idrofobiche, ovvero l'impregnante a base di silani e silossani (SILRES<sup>®</sup> BS 290). Una riduzione, seppure minore, dell'avanzamento della carbonatazione (-12%) è stata osservata nel trattamento con inibitore di corrosione a base di aminoalcooli (Sika<sup>®</sup> FerroGard<sup>®</sup>-903 Plus); ciò va ricondotto all'azione di *pore blocking* esercitato dall'inibitore rispetto alla diffusione della CO<sub>2</sub>. Un contributo poco significativo (-5%) è offerto, invece, dall'impregnante multifunzionale a base di copolimeri acrilici e resine silossaniche (Kimistone K10), che per sua specifica formulazione garantisce il mantenimento della traspirabilità del materiale, determinando

però anche un minore effetto rispetto all'ingresso della CO<sub>2</sub>.

Riguardo, invece, alle proprietà di permeabilità all'acqua, entrambi gli impregnanti (idrofobico e prodotto combinato) hanno determinato una significativa riduzione del coefficiente di assorbimento capillare, sebbene il prodotto multifunzionale abbia mostrato una maggiore riduzione della sua efficacia all'aumentare del tempo di carbonatazione. Invece, in termini di idrorepellenza della superficie, l'unico trattamento che ha conferito un carattere decisamente idrofobico alla superficie, mantenendolo tale per tutta la durata del tempo di carbonatazione è l'impregnante idrofobico a base di silani e silossani.

Infine, una notazione appare interessante circa la coerenza tra i risultati ottenuti in questa sperimentazione, eseguita con una concentrazione di CO<sub>2</sub> pari all'1%, e i dati di letteratura precedentemente menzionati (derivanti da sperimentazioni al 3% e 20% di CO<sub>2</sub>); la confrontabilità dei dati, anche a fronte di sperimentazioni che impiegano concentrazioni molto alte di CO<sub>2</sub> (per esempio in accordo allo standard cinese GB/T 50082-2009) avvalorata, quindi, l'affidabilità dei test anche nei confronti del meccanismo di invecchiamento mediante carbonatazione naturale (0.04% di CO<sub>2</sub>).

Le considerazioni precedenti sono sintetizzate in Tabella 7.7.

**Tabella 7.7.** Valutazione delle proprietà dei trattamenti testati (– nessuna; ● bassa; ●● media; ●●● elevata).

Serie	Riduzione della carbonatazione	Idrorepellenza	Riduzione dell'assorbimento	Effetto consolidante
SILRES® BS 290 (WR)	●●	●●●	●●●	–
Kimistone K10 (C+P)	–	●	●●	●●
FerroGard® -903 Plus (CI)	●	–	–	–

## 8. Considerazioni conclusive: avanzamento rispetto allo stato dell'arte e *research needs*

Questa ricerca prende le mosse dalla crescente attenzione scientifica rivolta allo sviluppo e all'adozione di modelli condivisi per l'analisi della durabilità rispetto alle azioni ambientali di edifici in c.a., sia nel progetto della vita di servizio che nella verifica dell'esistente. Rispetto agli indicatori di durabilità del cls e agli indici per la stima del danno interno, l'affidabilità dei parametri caratteristici da introdurre nei modelli è rimessa alla disponibilità di dati derivanti da sperimentazione accelerate realistiche, correlate ad osservazioni in situ; tuttavia, in letteratura, le ricerche che si applicano puntualmente in questa direzione sono limitate.

In questo studio è stata, quindi, sviluppata una sperimentazione di invecchiamento artificiale modellata rispetto a un caso studio reale, rappresentativo del patrimonio in c.a. di interesse culturale situato in ambiente urbano, e con un tempo di vita di circa 50 anni. Gli effetti di quattro diversi meccanismi di deterioramento ambientale sono stati comparati, analizzando la variazione delle principali proprietà meccaniche, fisico-chimiche, di permeabilità all'acqua e dielettriche; in questo modo è stato possibile valutare la severità del processo di deterioramento innescato da ciascuna azione ambientale, in termini di danno microstrutturale interno, coesione dello strato corticale del materiale, tenuta alla sollecitazione di trazione superficiale etc. Infine, le variazioni delle proprietà descrittive della miscela, misurate durante gli invecchiamenti accelerati, sono state confrontate con i risultati della campagna diagnostica condotta in situ, sull'edificio reale: la comparazione dei dati ha mostrato come, durante la sperimentazione, i parametri caratteristici dell'edificio – per un tempo di vita di 44 anni – siano stati raggiunti a seguito dei processi di *ageing* compatibili con le classi di esposizione ambientale dell'edificio, ovvero processo di carbonatazione e moderato attacco di gelo/disgelo.

La comparazione puntuale, svolta in questa ricerca, ha dimostrato, quindi, una significatività di confronto tra i processi di invecchiamento in regime naturale e accelerato – validato dall'analisi di molteplici indicatori di durabilità – che costituisce un apporto innovativo rispetto allo stato dell'arte sul tema. Inoltre, l'attività sperimentale ha

permesso di acquisire un ampio database relativo alle modificazioni dello strato sub-superficiale (per esempio in termini di resistenza a trazione diretta) di un elemento resistente esposto a diverse azioni ambientali: tali indicazioni risultano di fondamentale importanza nell'ambito delle ricerche che operano con un substrato o un interfaccia costituito da cls invecchiato, ai fini, per esempio, dello sviluppo di sistemi di rinforzo strutturale o di trattamenti protettivi delle superfici.

Nel caso dei calcestruzzi storici è, infatti, evidente come il substrato ricettore del trattamento denoti tutte le peculiarità di un materiale 'invecchiato'; tuttavia, gli studi inerenti all'interazione dei trattamenti con i *weathered materials* risultano ancora limitati e, talvolta, il grado di invecchiamento dei materiali sperimentali appare determinato in modo aleatorio. A questo proposito, nella ricerca è stato dato conto delle evidenze scientifiche circa l'impiego dei trattamenti impregnanti come strumento di mitigazione dei meccanismi di deterioramento ambientale; in particolare, è stato evidenziato come il principio attivo dell'alcol-silano determini un efficace 'rinforzo' dello strato sub-superficiale, contribuendo a rallentare la progressione delle azioni ambientali alle quali la struttura è esposta, e a migliorare la resistenza ad abrasione o erosione. Considerando, poi, come il deterioramento del patrimonio architettonico in c.a. in ambito urbano sia perlopiù connesso alla corrosione delle armature indotta da carbonatazione, è stato presentato un contributo sperimentale innovativo relativo agli effetti dell'applicazione di impregnanti commerciali, di diversa natura e finalità, sul processo di carbonatazione. Tra i diversi trattamenti protettivi, l'impregnante a base di silano e silossano ha dimostrato una maggiore efficacia nel rallentamento della carbonatazione e una buona stabilità delle proprietà di idrorepellenza e riduzione dell'assorbimento al crescere del tempo di esposizione alla CO<sub>2</sub>.

In conclusione, i risultati presentati in questo lavoro costituiscono un contributo alle conoscenze in merito alla durabilità di strutture in c.a. rispetto ai processi di deterioramento innescati dalle azioni ambientali, e alle possibili strategie di mitigazione nell'ambito della conservazione preventiva del patrimonio architettonico in cls. La prospettiva di sviluppo consiste nell'ampliamento della ricerca a un range di miscele più ampio, rappresentativo di edifici costruiti fra gli anni Sessanta e Ottanta, collocati in contesti ambientali diversificati. Data la forte dipendenza dei test di invecchiamento accelerato dai parametri compositivi del cls, una casistica più ampia appare infatti necessaria per costituire un solido database di riferimento. Inoltre, pur considerando le

limitazioni esistenti circa la riproducibilità delle azioni ambientali naturali, un'ulteriore possibilità consiste nell'esecuzione di test con meccanismi di invecchiamento combinati, stante la difficoltà di un confronto significativo con la letteratura per l'assenza di standard o metodologie largamente condivise.

## Simboli e abbreviazioni

Simbolo	Unità di misura	Definizione
$\epsilon_0$	F/m	costante dielettrica nel vuoto ( $8,854187 \cdot 10^{-12}$ F/m)
$\epsilon'$	F/m	costante dielettrica relativa (o permittività elettrica)
$\epsilon''$	-	perdita dielettrica
$\sigma$	S/m	conducibilità elettrica
a/c	-	rapporto acqua/cemento
$c_{\min, b}$	mm	copriferro minimo dovuto al requisito di aderenza ( <i>bond</i> ) $\geq \phi$ armatura
$c_{\min, dur}$	mm	copriferro minimo dovuto al requisito di durabilità rispetto all'esposizione ambientale
$c_{nom}$	mm	distanza tra la superficie dell'armatura più esterna e la faccia del cls più prossima
$Cl^- \%$	%	contenuto di cloruri rispetto alla massa di cemento
$Cl^- \% \text{ cls}$	%	contenuto di cloruri rispetto alla massa di cls
$CoV$	%	coefficiente di variazione
$d_k$	mm	profondità di carbonatazione
$E_{corr}$	mV vs SCE	potenziale di corrosione
$f_{car}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	valore di resistenza a compressione misurata su una carota estratta da un provino o da una struttura
$f_{ck}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	valore caratteristico della resistenza cilindrica a compressione
$f_{c, is}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	valore di resistenza cilindrica a compressione in situ, ovvero stimata all'interno della struttura
$f_{c, is\_Masi}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	valore di resistenza cilindrica a compressione in situ calcolata col metodo Masi (2005)

$f_{c, is\_RT}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	valore di $f_{c, is}$ calcolato secondo le <i>Istruzioni Tecniche</i> della Regione Toscana (2004) (ottenuto con fattore di conversione 0.83 da $R_{c, is\_RT}$ )
$f_{c, PW}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	valore stimato di resistenza cilindrica media dell'elemento strutturale, mediante metodo combinato SonReb calibrato con formula di potenza
$f_{c, SonReb}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	valore stimato di resistenza cilindrica media dell'elemento strutturale, mediante metodo combinato SonReb (ottenuto con fattore di conversione 0.83 da $R_{c, SonReb}$ )
$f_r$	MHz	frequenza di risonanza nel materiale (proprietà risonante della sonda SUSI-R)
$f_0$	MHz	frequenza di risonanza nell'aria
$K_{c, N}$	mm/anni <sup>1/2</sup> (mm/giorni <sup>1/2</sup> )	coefficiente di carbonatazione in condizioni naturali
$K_{c, A}$	mm/anni <sup>1/2</sup> (mm/giorni <sup>1/2</sup> )	coefficiente di carbonatazione in condizioni accelerate
$I_r$	-	indice sclerometrico
MC	-	indice del contenuto di umidità sub-superficiale
MCg	%	contenuto di umidità gravimetrico
Ng/anno	-	numero di giorni/anno per i quali $T_{min} \leq 0$ °C
$p_k$	%	percentuale di misure della carbonatazione ricadente in differenti intervalli di profondità
$p_p$	%	percentuale di misure del copriferro ricadente in differenti intervalli di spessore
Q	-	fattore di qualità (proprietà risonante della sonda SUSI-R)
$R_{ck}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	valore caratteristico della resistenza cubica a compressione
$R_{c, is}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	valore di resistenza cubica a compressione in situ, ovvero stimata all'interno della struttura
$R_{c, is\_RT}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	$R_{c, is}$ calcolato secondo le <i>Istruzioni Tecniche</i> della Regione Toscana (2004)
$R_{c, SonReb}$	MPa (kg/cm <sup>2</sup> )	valore stimato di resistenza cubica media dell'elemento strutturale, mediante metodo combinato SonReb
$R_{dep}$	%	percentuale di superficie di cls contenente armatura depassivata

---

$RDM_{UPTT}$	%	modulo elastico dinamico relativo, misurato tramite il tempo di trasmissione dell'impulso ultrasonico
$RH$	%	umidità relativa
$SCA$	°	angolo statico di contatto
$SI$	-	indice del contenuto di sali sub-superficiale
$T_a$	anni	tempo di vita della struttura (dalla costruzione al momento della ricerca)
$T_{min}$	°C	temperatura minima
$T_{min, media}$	°C	temperatura minima media giornaliera
$T_{survey}$	anni	anno della ricerca
$T_0$	anni	anno di costruzione della struttura
$t_s$	μs	tempo di trasmissione dell'impulso ultrasonico
$V_N$ (anni)	anni	vita nominale di servizio della struttura
$V_{us}$	m/s	velocità di propagazione dell'onda longitudinale ultrasonica
$WA$	kg/m <sup>2</sup> h	quantità di acqua assorbita mediante prova della spugna di contatto
$WAC$	g/cm <sup>2</sup> s <sup>0.5</sup>	coefficiente di assorbimento capillare
$WU$	%	quantità di acqua assorbita mediante prova di assorbimento per capillarità rispetto alla massa

---

## Elenco delle Figure

<b>Figura 1.1.</b> Firenze, Palazzo degli Affari (1974). Veduta del prospetto tergale prima dell'intervento di restauro conservativo (foto M. Castellini, 2021).	4
<b>Figura 1.2.</b> Flowchart della ricerca.	6
<b>Figura 2.1.</b> Cause del deterioramento di strutture in c.a. (da Bertolini et al., 2013). In evidenza, alcuni dei principali meccanismi attivati dalle azioni ambientali.	2
<b>Figura 2.2.</b> Kaunas (Lituania), IX Fort Memorial (1984). Dettaglio delle superfici interessate da fenomeni ciclici di gelo/disgelo, con segni di delaminazione ed erosione in atto (foto M. Castellini 2021).	2
<b>Figura 2.3.</b> Immagine SEM esemplificativa della microstruttura di un cls esposto a fenomeni ciclici di gelo/disgelo; in evidenza la formazione di micro-fessure negli aggregati e all'interfaccia matrice-aggregati (immagine dalla banca dati: Concrete Microscopy Library, University of Illinois. <a href="http://publish.illinois.edu/concretemicroscopylibrary/freeze-thaw/">http://publish.illinois.edu/concretemicroscopylibrary/freeze-thaw/</a> , cons. 03/01/2024).	4
<b>Figura 2.4.</b> Deterioramento superficiale visibile in un cls esposto a cicli di gelo/disgelo (da Zhang et al., 2021).	6
<b>Figura 2.5.</b> Firenze, Sorgane, edificio A (1981) Dettaglio del fenomeno di <i>spalling</i> causato dalla corrosione della staffa, in presenza di copriferro carbonatato (foto M. Castellini 2021).	7
<b>Figura 2.6.</b> Determinazione della profondità di carbonatazione tramite metodo della fenolftaleina su una carota prelevata da un edificio con $T_a = 44$ anni. Le parti esterne carbonatate non mostrano alcuna alterazione di colore, mentre la parte interna non carbonatata ( $pH > 9$ ) è evidenziata dal viraggio al colore viola. La profondità di carbonatazione su entrambe le estremità della carota è di circa 5 cm (foto M. Castellini 2021).	9
<b>Figura 2.7.</b> Esempio di struttura in c.a. in ambiente marino, in parte permanente sommersa, in parte sottoposta a bagnatura ciclica in corrispondenza delle <i>tidal and splash zones</i> .	11
<b>Figura 2.8.</b> Composizione dell'acqua di mare (da Sun et al., 2022).	13
<b>Figura 2.9.</b> Cristalli di thenardite e halite visibili tramite SEM-EDS in un provino parzialmente immerso in una soluzione combinata di $Na_2SO_4$ e $NaCl$ (da Jiang et al., 2022).	14
<b>Figura 2.10.</b> Microfessurazioni e apertura di nuovi pori visibili tramite SEM-EDS in un provino soggetto a 72 cicli di bagnato/asciutto in soluzione di $NaCl$ al 5% (da Chen et al., 2023).	15
<b>Figura 2.11.</b> Relazione tra l'umidità relativa $RH$ e il coefficiente di corrosione (in $mA/m^2$ ) in un cls carbonatato artificialmente, per un contenuto di ioni cloruri pari a 0%, 0,4% e 1% della massa del cemento (da Glass et al., 1991).	16
<b>Figura 2.12.</b> Immagini SEM esemplificative della microstruttura e morfologia di un cls esposto all'attacco di acido: a sx dettaglio delle formazioni cristalline di solfato di calcio formatosi (da Li et al., 2022); a dx dettaglio di una microfrattura formata nella matrice cementizia a causa delle tensioni generate dai composti espansivi (da Fan et al., 2010).	19
<b>Figura 2.13.</b> Esempio di struttura interessata da attacco solfatico, con dettagli dei rigonfiamenti e conseguenti delaminazioni in atto (foto da <a href="http://www.mapei.com">www.mapei.com</a> , cons.	

03/01/2024).....	21
<b>Figura 2.14.</b> Deterioramento superficiale di cls con differente rapporto a/c (0.40, 0.48, 0.55) esposti a soluzione di acido solforico al 10% (da Zhao et al., 2020). .....	21
<b>Figura 2.15.</b> a) <i>map cracking</i> del cls dovuto all'innesco di reazioni alcali-silice; b) dettaglio dell'espulsione di un aggregato dovuto al fenomeno di <i>pop-out</i> (da www.usa.sika.com, cons. 03/01/2024). .....	22
<b>Figura 2.16.</b> Schema dei livelli di rischio (UNI 11104: 2016, figura A.1). .....	29
<b>Figura 2.17.</b> Classificazione del livello di rischio per aree climatiche. Nella tabella $Q_{III}$ = terzo quartile della distribuzione di $T_{min}$ ; $N_g/anno$ = numero di giorni/anno per i quali $T_{min} \leq 0$ °C.....	29
<b>Figura 3.1.</b> Firenze, veduta del quartiere di Sorgane. In primo piano l'edificio "A" progettato da Leonardo Savioli e collaboratori (© 2018 MIBAC). .....	34
<b>Figura 3.2.</b> Sorgane, edificio A (1981). Vedute dei prospetti (foto M. Castellini, 2021).....	36
<b>Figura 3.3.</b> Restituzione della pianta dell'edificio, a quota + 1.50 m, scala 1:650.....	37
<b>Figura 3.4.</b> Restituzione delle sei sezioni tipo dei telai strutturali presenti nell'edificio.....	38
<b>Figura 3.5.</b> (a sx): particolare della carpenteria delle fondazioni, con l'impronta dei pilastri; (a dx): dettaglio delle armature dei pilastri del telaio A, I corpo strutturale. ....	39
<b>Figura 3.6.</b> Dettaglio dei segni di deterioramento sui pilastri del terzo blocco, lato sud, maggiormente esposti alle piogge battenti. ....	40
<b>Figura 3.7.</b> Dettaglio delle fessurazioni formatesi nuovamente su una porzione di cls di ripristino. ....	40
<b>Figura 3.8.</b> Classi di esposizione ambientale delle strutture in elevazione, individuate sulla sezione di uno dei telai tipo dell'edificio (III corpo strutturale, telaio B).....	43
<b>Figura 3.9.</b> a) elementi strutturali a vista esposti alla pioggia battente; b) strutture in elevazione esposte all'esterno, ma prevalentemente riparate dalle piogge. ....	43
<b>Figura 3.10.</b> Scheda di analisi della sezione sottile del campione S1 (ingrandimento 2.5X; n//).....	47
<b>Figura 3.11.</b> Schema di acquisizione misure per trasmissione diretta, secondo il metodo SonReb elaborato da Regione Toscana (RT, <i>Istruzioni Tecniche</i> , 2004, punto 3.2, all. E.1, fig. 2). A dx lo schema è modificato, in presenza di barra longitudinale centrale. ....	50
<b>Figura 3.12.</b> Sorgane, edificio A, Pilastro P69. Sopra: Prospetti AB e A'B' con il rilievo delle armature eseguito mediante pacometro; sotto: dettaglio delle aree di indagine A e B e delle corrispondenti A' e B', per l'esecuzione delle misure in trasmissione diretta. ....	51
<b>Figura 3.13.</b> Sorgane, edificio A, Pilastro P16. Il provino è stato carotato in corrispondenza dell'area di prova A-A'. ....	52
<b>Figura 3.14.</b> Distribuzione di frequenza normale dei valori di $R_{c, SonReb}$ degli elementi resistenti, per i due prospetti dell'edificio.....	54
<b>Figura 3.15.</b> Comparazione dei valori di resistenza cilindrica dei 10 pilastri analizzati sia con misure non distruttive che distruttive. Sono messi a confronto i valori di $f_{car}$ ottenuti dalle 10 carote prelevate, corretti mediante due diverse formulazioni per calcolare la resistenza cilindrica in situ (metodo Masi, $f_{c, is\_Masi}$ ;	

metodo delle <i>Istruzioni Tecniche</i> della Regione Toscana (2004), $f_{c, is\_RT}$ con i valori stimati con il metodo combinato SonReb secondo l'elaborazione dati proposta da Regione Toscana ( $f_{c, SonReb}$ ) e con i valori delle misure non distruttive calibrate attraverso il modello analitico in forma di potenza ( $f_{c, PW}$ ).....	55
<b>Figura 3.16.</b> Processo di deterioramento per corrosione delle armature nelle strutture in c.a., articolato nel periodo di innesco e nel periodo di propagazione. In evidenza la definizione degli stati limite per lo schema base del progetto della vita di servizio (Bertolini et al., 2013, dallo schema di Tuutti). .....	56
<b>Figura 3.17.</b> Distribuzione di frequenza percentuale delle misure della profondità di carbonatazione e dello spessore del copriferro in corrispondenza di staffe e barre longitudinali, entro intervalli di profondità prestabiliti. ....	57
<b>Figura 3.18.</b> A sx: Mappatura del potenziale di corrosione di entrambe le superfici del pilastro P42 (Side A e Side B). I valori sono espressi in mV vs Cu/CuSO <sub>4</sub> . A dx: il pilastro P42, Side B, con la griglia di acquisizione misure. ....	60
<b>Figura 3.19.</b> Valori dell'indice del contenuto di sali in soluzione (SI) e dell'indice del contenuto di umidità (MC), misurati sulla porzione inferiore del pilastro P42, Side B. L'area investigata è identificabile in <b>Figura 3.18</b> tramite le etichette sull'asse delle ascisse e ordinate. ....	62
<b>Figura 4.1.</b> Fasi del confezionamento dei provini. ....	65
<b>Figura 4.2.</b> Schema riassuntivo delle fasi della sperimentazione: confezionamento dei campioni, processi di invecchiamento accelerato, test di caratterizzazione del cls invecchiato e non. ....	66
<b>Figura 4.3.</b> Diagramma tempo-temperatura all'interno del provino. In rosso le modificazioni rispetto alla curva prescritta dalla norma UNI CEN/TR 15177: 2006, punto 7.4. La durata della fase di disgelo è stata prolungata in modo da ottenere un ciclo di 24 h. ....	68
<b>Figura 4.4.</b> Diagramma tempo-temperatura dell'aria all'interno della cella climatica, durante un periodo di monitoraggio di 24 h. Il ciclo di gelo-disgelo ha una durata di 8 ore.....	70
<b>Figura 4.5.</b> Sistema per l'iniezione e il monitoraggio della CO <sub>2</sub> nella camera di conservazione. ....	71
<b>Figura 4.6.</b> Indicazione dei punti di misura A e C sulle due facce contrapposte del provino.....	75
<b>Figura 4.7.</b> a) Carotaggio dei campioni standard; b) provini cilindrici ottenuti, Ø 45 mm, da sottoporre a prova di compressione. ....	78
<b>Figura 4.8.</b> Esecuzione di prova pull-off ed esempi di strappi verificatisi a diverse profondità. ....	79
<b>Figura 4.9.</b> Sistema SUSI-R <sup>®</sup> , composto da una sonda risonante e da un analizzatore scalare collegato a un PC con software di acquisizione dati. ....	82
<b>Figura 4.10.</b> Risultati nella dielettrometria risonante. La curva tratteggiata corrisponde alla risposta della sonda applicata su un materiale rispetto alla misura in aria (linea continua) (Bouichou et al., 2018).....	83
<b>Figura 4.11.</b> Schema delle misure dielettrometriche in campo evanescente eseguite su due facce contrapposte di ciascun provino. ....	85
<b>Figura 5.1 a-e.</b> Variazione del Modulo elastico dinamico (RDM) dei provini soggetti a: <b>a)</b> cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; <b>b)</b> cicli di gelo/disgelo rapidi; <b>c)</b> carbonatazione accelerata; <b>d)</b> cristallizzazione di cloruro di sodio; <b>e)</b> attacco di acido	

solforico.....	88
<b>Figura 5.2.</b> Variazione del Modulo elastico dinamico (RDM) al termine delle prove di invecchiamento accelerato, per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), gelo/disgelo con cicli rapidi (G/D r.), carbonatazione (CO <sub>2</sub> ), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	88
<b>Figura 5.3.</b> Deterioramento tipo delle superfici del provino al termine della prova di invecchiamento con cicli di gelo/disgelo. A sx il provino 26II, lato B, prima della prova; a dx dopo 56 cicli di gelo/disgelo. Al termine della prova si riscontra un accentuarsi delle porosità superficiali già esistenti e la formazione di alcune nuove porosità (in evidenza), mentre non sono riscontrabili fratture e/o fenomeni di <i>scaling</i> . .....	89
<b>Figura 5.4.</b> Variazione del Modulo elastico dinamico (RDM) in funzione dei cicli di gelo/disgelo rapidi per a/c 0.45 e 0.55 (da Zhang et al., 2021).....	90
<b>Figura 5.5 a-d.</b> Variazione dell'Indice sclerometrico I <sub>r</sub> dei provini soggetti a: <b>a)</b> cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; <b>b)</b> carbonatazione accelerata; <b>c)</b> cristallizzazione di cloruro di sodio; <b>d)</b> attacco di acido solforico. ....	93
<b>Figura 5.6.</b> Variazione dell'Indice sclerometrico I <sub>r</sub> al termine delle prove di invecchiamento accelerato per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), carbonatazione (CO <sub>2</sub> ), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	93
<b>Figura 5.7.</b> Deterioramento tipo delle superfici del provino durante la prova di invecchiamento per attacco di cloruri. A sx il provino 19II, lato B, prima della prova; a dx dopo 16 cicli di bagnato/asciutto in soluzione satura di NaCl. In evidenza le efflorescenze superficiali che indicano la migrazione dei sali in superficie durante la fase di asciugatura.....	95
<b>Figura 5.8.</b> Deterioramento tipo delle superfici del provino dopo 40 giorni di immersione in soluzione acida di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con pH 2.0÷2.5. In evidenza, il deposito superficiale di solfato di calcio e i segni di disgregazione in corrispondenza degli spigoli del campione. ....	96
<b>Figura 5.9.</b> Formazione di vuoti superficiali sul provino 06 dopo 30 giorni di immersione in soluzione acida di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con pH 2.0÷2.5.....	97
<b>Figura 5.10 a-e.</b> Variazione della resistenza a compressione f <sub>car</sub> misurata su campioni cilindrici estratti dai provini soggetti a: <b>a)</b> cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; <b>b)</b> cicli di gelo/disgelo rapidi; <b>c)</b> carbonatazione accelerata; <b>d)</b> cristallizzazione di cloruro di sodio; <b>e)</b> attacco di acido solforico.....	98
<b>Figura 5.11.</b> Variazione della resistenza a compressione f <sub>car</sub> misurata su campioni cilindrici estratti dai provini al termine delle prove di invecchiamento accelerato per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), carbonatazione (CO <sub>2</sub> ), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	99
<b>Figura 5.12.</b> Variazione della resistenza a rottura f <sub>car</sub> in funzione del tempo di immersione in soluzione acida con pH 1.5 e 2.5 (da Fan et al., 2010), confrontata con i dati di misura della sperimentazione (pH 2÷2.5). ....	101
<b>Figura 5.13.</b> Modalità di rottura dei provini cilindrici sottoposti a prova di compressione: a sx, provino non invecchiato; al centro, provino sottoposto a 40 giorni di immersione in soluzione acida pH 2÷2.5; a dx, provino sottoposto a 24 cicli bagnato/asciutto in soluzione satura di NaCl.....	102
<b>Figura 5.14 a-e.</b> Variazione della resistenza a trazione superficiale mediante pull-off test dei provini soggetti a: <b>a)</b> cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; <b>b)</b> cicli di gelo/disgelo rapidi; <b>c)</b> carbonatazione accelerata; <b>d)</b> cristallizzazione di cloruro di sodio; <b>e)</b> attacco di acido solforico.....	104

<b>Figura 5.15.</b> Variazione della resistenza a trazione superficiale mediante pull-off test al termine delle prove di invecchiamento accelerato per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), gelo/disgelo con cicli rapidi (G/D r.), carbonatazione (CO <sub>2</sub> ), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	104
<b>Figura 5.16.</b> Modalità tipiche di rottura durante il pull-off test.....	106
<b>Figura 5.17.</b> Esempio di rottura di tipo coesivo. Test di pull-off eseguito su provino invecchiato con 16 cicli di bagnato/asciutto in soluzione satura di NaCl (provino 19II lato 1).....	107
<b>Figura 5.18.</b> Esempio di rottura coesiva superficiale (effetto <i>peeling</i> ) tipica nel caso dei provini immersi in soluzione acida. Test di pull-off eseguito su provino invecchiato mediante 30 giorni di immersione in soluzione acida con pH 2 (provino 06 lato 1).....	107
<b>Figura 5.19 a-d.</b> Variazione della velocità di propagazione dell'impulso ultrasonico (V <sub>us</sub> ) nei provini soggetti a: <b>a)</b> cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; <b>b)</b> carbonatazione accelerata; <b>c)</b> cristallizzazione di cloruro di sodio; <b>d)</b> attacco di acido solforico. In evidenza il valore medio di V <sub>us</sub> misurato sull'edificio reale (in grigio chiaro l'intervallo definito dalla deviazione standard).....	109
<b>Figura 5.20 a-d.</b> Variazione dell'indice sclerometrico (I <sub>r</sub> ) nei provini soggetti a: <b>a)</b> cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; <b>b)</b> carbonatazione accelerata; <b>c)</b> cristallizzazione di cloruro di sodio; <b>d)</b> attacco di acido solforico. In evidenza il valore medio di I <sub>r</sub> misurato sull'edificio reale (in grigio chiaro l'intervallo definito dalla deviazione standard).....	110
<b>Figura 5.21 a-d.</b> Variazione resistenza a compressione f <sub>car</sub> misurata su campioni cilindrici estratti da provini nei provini soggetti a: <b>a)</b> cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; <b>b)</b> carbonatazione accelerata; <b>c)</b> cristallizzazione di cloruro di sodio; <b>d)</b> attacco di acido solforico. In evidenza il valore medio di f <sub>car</sub> misurato sull'edificio reale (in grigio chiaro l'intervallo definito dalla deviazione standard).....	112
<b>Figura 5.22 a-e.</b> Variazione della massa dei provini soggetti a: <b>a)</b> cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; <b>b)</b> cicli di gelo/disgelo rapidi; <b>c)</b> carbonatazione accelerata; <b>d)</b> cristallizzazione di cloruro di sodio; <b>e)</b> attacco di acido solforico. In b) i limiti dell'asse verticale sono stati impostati in modo da rendere leggibile l'andamento dei risultati.....	115
<b>Figura 5.23.</b> Variazione della massa dei provini al termine delle prove di invecchiamento accelerato per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D), gelo/disgelo con cicli rapidi (G/D r.), carbonatazione (CO <sub>2</sub> ), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	115
<b>Figura 5.24.</b> Punti del campionamento del deposito superficiale formatosi su cubetti sottoposti a 40 giorni di immersione in soluzione di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	118
<b>Figura 5.25.</b> Risultati della Diffrattometria a Raggi X (XRD) eseguita su due campioni di deposito superficiale: a) di colore bianco e b) di colore rossastro. Dall'esame risulta la presenza di solfato di calcio biidrato (o gesso, CaSO <sub>4</sub> ) in entrambi i campioni, mentre solo in b) anche quarzo (SiO <sub>2</sub> ) e calcite (CaCO <sub>3</sub> ), dovuti a una contaminazione del prelievo con il substrato del campione. ....	119
<b>Figura 5.26 a-e.</b> Variazione della profondità di carbonatazione d <sub>k</sub> dei provini soggetti a: <b>a)</b> cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; <b>b)</b> cicli di gelo/disgelo rapidi; <b>c)</b> carbonatazione accelerata; <b>d)</b> cristallizzazione di cloruro di sodio; <b>e)</b> attacco di acido solforico. In evidenza il valore medio di d <sub>k</sub> misurato sull'edificio reale.....	120
<b>Figura 5.27.</b> Variazione profondità di carbonatazione d <sub>k</sub> dei provini al termine delle prove di invecchiamento accelerato per i meccanismi di gelo/disgelo (G/D),	

gelo/disgelo con cicli rapidi (G/D r.), carbonatazione (CO <sub>2</sub> ), cristallizzazione di cloruro di sodio (Cl) e attacco acido (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	121
<b>Figura 5.28.</b> Relazione tra $k_{c,A}$ e $k_{c,N}$ in funzione della classe di esposizione e tipo cemento (da Neves et al., 2013). In rosso il dato sperimentale di questa ricerca, che si colloca in corrispondenza dei cls in classe XC3.....	122
<b>Figura 5.29 a-e.</b> Variazione del <i>water uptake</i> , WU [%], rispetto alla massa del provino in funzione del quadrato del tempo di assorbimento, calcolata per i provini non invecchiati (Ref) e per provini soggetti a: <b>a)</b> cicli di gelo/disgelo di durata 24 h; <b>b)</b> carbonatazione accelerata; <b>c)</b> cristallizzazione di cloruro di sodio; <b>d)</b> attacco di acido solforico. In <b>e)</b> sono comparate le curve di assorbimento dei provini sottoposti al numero massimo di cicli di invecchiamento.....	125
<b>Figura 5.30.</b> Variazione di <i>water uptake</i> , WU [%], rispetto alla massa iniziale in funzione del quadrato del tempo di assorbimento, calcolata per i provini non invecchiati (Ref) e per i provini sottoposti al numero massimo di cicli di invecchiamento, ovvero, rispettivamente 56 cicli di gelo/disgelo (G/D), 84 giorni di carbonatazione accelerata (CO <sub>2</sub> ), 28 cicli esposizione a soluzione satura di cloruro di sodio (Cl) e 40 giorni di esposizione a soluzione con acido solforico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	126
<b>Figura 5.31.</b> Variazione delle proprietà dielettriche dei provini soggetti a cicli di gelo/disgelo di durata 24 h: a) contenuto di umidità MC; b) contenuto di sali, SI. In evidenza il valore medio dei parametri misurato sull'edificio reale.....	131
<b>Figura 5.32.</b> Variazione delle proprietà dielettriche dei provini soggetti a carbonatazione accelerata: a) contenuto di umidità MC; b) contenuto di sali, SI. In evidenza il valore medio dei parametri misurato sull'edificio reale.....	131
<b>Figura 5.33.</b> Variazione delle proprietà dielettriche dei provini soggetti a cristallizzazione di cloruro di sodio: a) contenuto di umidità MC; b) contenuto di sali, SI. In evidenza il valore medio dei parametri misurato sull'edificio reale.....	132
<b>Figura 5.34.</b> Variazione delle proprietà dielettriche dei provini soggetti ad attacco di acido solforico: a) contenuto di umidità MC; b) contenuto di sali, SI. In evidenza il valore medio dei parametri misurato sull'edificio reale.....	132
<b>Figura 6.1.</b> Curva di calibrazione per i valori del contenuto di umidità (MC). Residual error standard 0.6707 su 27 gradi di libertà.....	139
<b>Figura 6.2.</b> Valori medi della massa gravimetrica del contenuto di acqua, MCg (% massa) per i provini con diversa concentrazione di NaCl (% cemento).....	140
<b>Figura 6.3.</b> a) valori medi dell'indice di salinità SI per i provini con diversa concentrazione di NaCl (% cemento); b) confronto tra media e mediana dell'indice SI per i provini con diversa concentrazione.....	141
<b>Figura 6.4.</b> Operazione di misura con le strisce titolatrici Quantab inserite nella soluzione, la cui neutralità è stata preventivamente controllato.....	142
<b>Figura 6.5.</b> Lettura del risultato corrispondente al segno di graduazione raggiunto dal picco di colore bianco.....	142
<b>Figura 6.6.</b> Estensione della scala di conversione fornita con il kit Quantab tramite analisi di soluzioni con concentrazione nota inferiore alla soglia minima.....	144
<b>Figura 6.7.</b> Comparazione tra il contenuto noto di Cl <sup>-</sup> (% massa cemento) e quello misurato con il test Quantab (da Casprini et al. 2024, in corso di pubblicazione).....	144
<b>Figura 7.1 a-c.</b> Alcuni casi studio del progetto InnovaConcrete: a) Breslavia (Polonia), Centennial Hall, 1913 (foto M. Castellini 2021); b) Varsavia (Polonia), Pensilina della Stazione dei treni di Srodmiescie WKD, 1963 (foto da <a href="http://www.innovaconcrete.eu/case-studies">www.innovaconcrete.eu/case-studies</a> ); c) Kaunas (Lituania), IX Fort Memorial,	

1984 (foto M. Castellini 2021).....	149
<b>Figura 7.2.</b> Valutazione dell'efficacia e durabilità dei prodotti sperimentali tramite monitoraggio in situ, registrando le variazioni delle proprietà indicative nelle aree trattate con gli impregnanti e non trattate (foto M. Castellini 2021).....	150
<b>Figura 7.3.</b> Variazione di alcuni parametri descrittivi della prestazione meccanica (B. Modulo di elasticità dinamica, D. Indice sclerometrico, E. Resistenz a compressione) a seguito dell'applicazione di trattamento impregnante UCA-T rispetto ai provini untreated (UT). L'applicazione su provini non invecchiati (Sound) è comparata con l'applicazione su provini invecchiati mediante cristallizzazione di cloruro di sodio, carbonatazione, gelo/disgelo, cicli di bagnato/asciutto (da Zarzuela et al., 2023b). .....	152
<b>Figura 7.4.</b> Variazione della velocità di trasmissione dell'impulso ultrasonico in provini non trattati (Untr.) e trattati con impregnante UCA-T, esposti a cicli di invecchiamento mediante attacco di solfati (C) e meccanismo di gelo/disgelo (A) (da Zarzuela et al., 2023b).....	154
<b>Figura 7.5.</b> Firenze, Palazzo degli Affari (1974). Dettaglio del prospetto nord dell'edificio prima dell'intervento di restauro conservativo, con la composizione modulare dei tre livelli, mediante le due tipologie di pannelli prefabbricati (foto M. Castellini 2021).....	157
<b>Figura 7.6.</b> Firenze, Palazzo degli Affari. Vedute del prospetto principale dopo l'intervento di restauro conservativo (foto M. Castellini, 2022).....	158
<b>Figura 7.7.</b> Dettagli dei fenomeni di espulsione del copriferro. ....	159
<b>Figura 7.8.</b> Scheda di analisi della sezione sottile del campione. ....	161
<b>Figura 7.9.</b> Predisposti dei provini nella camera di carbonatazione per il test di invecchiamento accelerato. ....	163
<b>Figura 7.10.</b> Definizione del comportamento di una superficie in base alla misura dell'angolo di contatto $\Theta$ : se $\Theta < 90^\circ$ la superficie è idrofilica, se $\Theta > 90^\circ$ è idrofobica ( $> 150^\circ$ superidrofobica). ....	164
<b>Figura 7.11.</b> Andamento tipico del fronte di carbonatazione dopo 84 giorni di esposizione alla CO <sub>2</sub> : a) provini non trattati (Reference); provini trattati con b) impregnante idrofobico (SILRES <sup>®</sup> BS 290), c) prodotto multifunzionale consolidante e protettivo (Kimistone K10) e d) inibitore di corrosione (FerroGard <sup>®</sup> -903 Plus).....	166
<b>Figura 7.12.</b> Valore medio della profondità di carbonatazione vs. tempo di esposizione alla CO <sub>2</sub> per i provini non trattati (Reference = Ref) e trattati: Kimistone K10 (Consolidant + Protective = C+P), SILRES <sup>®</sup> BS 290 (Water repellent = WR) e FerroGard <sup>®</sup> -903 Plus (Corrosion inhibitor = CI). Le curve tratteggiate rappresentano il fitting non lineare del modello iperbolico rispetto ai risultati delle misure. ....	168
<b>Figura 7.13.</b> Macro-immagini delle gocce d'acqua per il test dell'angolo di contatto, poggiate sulla superficie dei provini, trattati e non, ai diversi intervalli di carbonatazione accelerata.....	169

## Elenco delle Tabelle

<b>Tabella 2.1.</b> Contenuto massimo di cloruri nel calcestruzzo (da UNI EN 206: 2021, Prospetto 10).....	16
<b>Tabella 2.2.</b> Classi di esposizione ambientale (da UNI EN 11104: 2016, Prospetto 1).....	23
<b>Tabella 2.3.</b> Valori limite per le classi di esposizione per l'attacco chimico nel terreno naturale e nell'acqua del terreno (da UNI EN 206: 2021, Prospetto 2).....	26
<b>Tabella 2.4.</b> Valori limite raccomandati per la composizione e le proprietà del calcestruzzo per ciascuna classe di esposizione (da UNI 11104: 2016, Prospetto 5).....	27
<b>Tabella 2.5.</b> Valori minimi di copriferro in mm, $c_{min, dur}$ , in relazione alla durabilità delle armature rispetto all'esposizione ambientale (da EC 2, UNI EN 1992-1-1: 2015, Tavola 4.4N). In evidenza i valori per la classe strutturale S4, normalmente presa a riferimento per gli edifici ( $V_N$ 50 anni) e S6 ( $V_N$ 100 anni). .....	28
<b>Tabella 3.1.</b> Individuazione delle Classi di esposizione ambientale considerate per l'edificio oggetto di studio, e relative prescrizioni, per le corrispettive parti di struttura interessate. ....	44
<b>Tabella 3.2.</b> Sommario dei parametri meccanici e fisico-chimici caratterizzanti le strutture resistenti dell'edificio A (# = numero di elementi ispezionati). ....	63
<b>Tabella 4.1.</b> Composizione della miscela. In rosso sono indicate le quantità modificate rispetto a quanto indicato nella documentazione tecnica. ....	64
<b>Tabella 4.2.</b> Riferimenti utilizzati nei protocolli di invecchiamento accelerato .....	67
<b>Tabella 6.1.</b> Composizione della miscela.....	138
<b>Tabella 6.2.</b> Risultati della regressione non-lineare per i parametri a, b, c. ....	139
<b>Tabella 6.3.</b> Comparazione tra i risultati ottenuti con il kit Quantab test (Q) e i risultati attesi (A) considerando cinque campioni di polveri di cls con contenuto noto di cloruro di sodio. La linea rossa evidenzia il thresholds pari a 30 ppm $Cl^-$ al di sotto del quale la conversione delle unità Quantab non è ufficializzata. ....	143
<b>Tabella 7.1.</b> Composizione della miscela.....	161
<b>Tabella 7.2.</b> Descrizione dei prodotti impiegati nel test e quantità di applicazione .....	162
<b>Tabella 7.3.</b> Misura del valore medio della profondità di carbonatazione $d_k$ , per i provini trattati e non, confrontata con il valore predetto dal modello iperbolico di Czarnecki e Woyciechowski. ....	166
<b>Tabella 7.4.</b> Parametri a e b del modello iperbolico per ciascuna serie di provini, come ottenuti dall'analisi di regressione non lineare. ....	168
<b>Tabella 7.5.</b> Profondità di carbonatazione $d_k$ , angolo di contatto statico $\Theta$ e velocità di assorbimento, dei provini trattati e non, ai diversi tempi di carbonatazione accelerata. ....	169
<b>Tabella 7.6.</b> Water uptake rispetto alla massa del provino WU (24 h) e coefficiente di assorbimento capillare WAC, dei provini trattati e non, ai diversi tempi di carbonatazione accelerata.....	171
<b>Tabella 7.7.</b> Valutazione delle proprietà dei trattamenti testati (– nessuna; ● bassa; ●● media; ●●● elevata). ....	172

---

## Bibliografia

### Standards

ASTM C666: 2015. Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing.

BS 1881: 1983. Testing Concrete. Part 120: Methods for determination of the compressive strength of concrete cores, London: British Standard Institute.

Circolare 7/2019. Circolare del C.S.LL.PP. n. 7 del 21 gennaio 2019, Istruzioni per l'applicazione dell'Aggiornamento delle «Norme tecniche per le costruzioni» di cui al decreto ministeriale 17 gennaio 2018.

Decreto 361/2017. Decreto del C.S.LL.PP. n. 361 del 26 settembre 2017, Linee Guida sulla messa in opera del calcestruzzo strutturale e Linee Guida per la valutazione delle caratteristiche del calcestruzzo in opera.

*fib* MC SLD 2006. *fib* Bulletin 34. Model Code for Service Life Design (1st ed.). Lausanne, Switzerland.

*fib* MC 2010. *fib* Model Code for concrete structures, I-II, Lausanne, Switzerland.

*fib* MC 2020. *fib* Model Code for concrete structures, Lausanne, Switzerland.

GB/T 50082-2009, Standard for Test Methods of Long-term Performance and Durability of Ordinary Concrete, Ministry of Construction, Beijing, China, 2009.

ISO 15901-1: 2016. Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption - Part 1: Mercury porosimetry.

NTC 2018. Decreto 17 Gennaio 2018. Aggiornamento delle «Norme tecniche per le costruzioni».

RT, *Istruzioni Tecniche*, 2004. Regione Toscana - Giunta Regionale, Settore - Servizio Sismico Regionale, Programma regionale vulnerabilità sismica edifici in c.a. (VSCA), *Istruzioni Tecniche. Criteri per lo svolgimento di indagini diagnostiche finalizzate alla valutazione della qualità dei materiali in edifici esistenti in cemento armato.*

UNI EN 196-1: 2016. Metodi di prova dei cementi - Parte 1: Determinazione delle resistenze meccaniche.

UNI EN 206: 2021. Calcestruzzo - Specificazione, prestazione, produzione e conformità.

EC 2, UNI EN 1992-1-1: 2015. Eurocodice 2 - Progettazione delle strutture di calcestruzzo - Parte 1-1: Regole generali e regole per gli edifici.

UNI EN 7087: 2017. Calcestruzzo - Determinazione della resistenza al degrado per cicli di gelo e disgelo.

UNI 10174: 2020. Istruzioni per l'ispezione delle strutture di calcestruzzo armato esposte ad ambienti aggressivi mediante mappatura di potenziale.

UNI 11104: 2016. Calcestruzzo - Specificazione, prestazione, produzione e conformità - Specificazioni complementari per l'applicazione della EN 206.

UNI 11176: 2006. Beni culturali - Descrizione petrografica di una malta.

UNI 11417-1: 2022. Durabilità delle opere di calcestruzzo e degli elementi prefabbricati di calcestruzzo - Parte 1: Fenomeni di degrado, loro cause e misure di prevenzione.

UNI 11432: 2011. Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto.

UNI 11747: 2019. Prove sul calcestruzzo indurito - Determinazione della profondità di penetrazione degli ioni cloruro.

UNI EN 12390-1: 2021. Prova sul calcestruzzo indurito - Parte 1: Forma, dimensioni ed altri requisiti per provini e per casseforme.

UNI EN 12390-2: 2019. Prova sul calcestruzzo indurito - Parte 2: Confezione e stagionatura dei provini per prove di resistenza.

UNI EN 12390-3: 2019. Prove sul calcestruzzo indurito - Parte 3: Resistenza alla compressione dei provini.

UNI EN 12390-4: 2019. Prove sul calcestruzzo indurito - Parte 4: Resistenza alla compressione - Specifiche per macchine di prova.

UNI EN 12390-7: 2021. Prove sul calcestruzzo indurito - Parte 7: Massa volumica del calcestruzzo indurito.

UNI EN 12390-11: 2015. Prove sul calcestruzzo indurito - Parte 11: Determinazione della resistenza ai cloruri del calcestruzzo, diffusione unidirezionale.

UNI EN 12390-12: 2020. Prova sul calcestruzzo indurito - Parte 12: Determinazione della resistenza alla carbonatazione del calcestruzzo - Metodo della carbonatazione accelerata.

UNI EN 12504-2: 2021. Prove sul calcestruzzo nelle strutture - Parte 2: Determinazione dell'indice sclerometrico.

UNI EN 12504-4: 2021. Prove sul calcestruzzo nelle strutture - Parte 4: Determinazione della velocità di propagazione degli impulsi ultrasonici.

UNI EN 13295: 2005. Prodotti e sistemi per la protezione e la riparazione delle strutture di calcestruzzo - Metodi di prova - Determinazione della resistenza alla carbonatazione.

UNI EN 13396: 2004. Prodotti e sistemi per la protezione e la riparazione delle strutture di calcestruzzo - Metodi di prova - Misurazione della penetrazione degli ioni cloruro.

UNI EN 13791: 2019. Valutazione della resistenza a compressione in sito nelle strutture e nei componenti prefabbricati di calcestruzzo.

UNI EN 14629: 2007. Prodotti e sistemi per la protezione e la riparazione delle strutture di calcestruzzo - Metodi di prova - Determinazione del contenuto di cloruri nel calcestruzzo indurito.

UNI EN 1504-2: 2005. Prodotti e sistemi per la protezione e la riparazione delle strutture di calcestruzzo - Definizioni, requisiti, controllo di qualità e valutazione della conformità - Parte 2: Sistemi di protezione della superficie di calcestruzzo.

UNI CEN/TR 15177: 2006. Prova di resistenza al gelo-disgelo del calcestruzzo. Deterioramento interno strutturale.

UNI EN 15801: 2010. Conservazione dei beni culturali - Metodi di prova - Determinazione dell'assorbimento dell'acqua per capillarità.

UNI EN 15802: 2010. Conservazione dei beni culturali - Metodi di prova -  
Determinazione dell'angolo di contatto statico.

---

**Letteratura scientifica**

Al-Kadhimi T.K.H., Banfill P., Millard S.G., Bungey J.H., 1996. An accelerated carbonation procedure for studies on concrete. *Advances in Cement Research*, 8 (30), 47–59.

Andrade C., 2019. Propagation of reinforcement corrosion: principles, testing and modelling. *Materials and Structures*, 52 (2). DOI: 10.1617/s11527-018-1301-1

Arato Gonçalves A.P., Macdonald S., Marie-Victoire E., Bouichou M., Wood C., 2019. Performance of patch repairs on historic concrete structures: a preliminary assessment, *MATEC Web of Conferences* 289, 07001. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201928907001>

Baltazar L., Santana J., Lopes B., Paula Rodrigues M., Correia J.R., 2014. Surface skin protection of concrete with silicate-based impregnations: Influence of the substrate roughness and moisture, *Construction and Building Materials* 70, 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.071>

Bertolini L., Carsana M., Gastaldi M., Lollini F., Redaelli E., 2011. Corrosion assessment and restoration strategies of reinforced concrete buildings of the cultural heritage. *Materials and Corrosion* 62 (2), 146–154. DOI: 10.1002/maco.201005773

Bertolini L., Elsener B., Pedferri P., 2013. *Corrosion of steel in concrete - prevention, diagnosis, repair*, II ed., Weinheim: Wiley VCH. ISBN 3-527-33146-8

Bouichou M., Marie-Victoire E., Jourdan H., Thauvin B., Queguiner R., Olmi R., Riminesi C., 2018. Measurement of water content and salinity index in concrete by evanescent field dielectrometry. *Journal of Cultural Heritage* 34, 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.07.003>

Camuffo D., 1990. Acidic Precipitation Research in Italy. *Acidic Precipitation. International Overview and Assessment*, vol. 5, edited by Bresser A.H.M., Salomons W., New York: Springer Verlag, 229-265. DOI: 10.1007/978-1-4613-8941-5\_9

Camuffo D., Fassina V., Havermas J., 2021. *Basic chemical mechanisms outdoors in environmental mechanisms affecting cultural heritage*, Nardini Editore. ISBN:

8840443347

Casprini E., 2021. *A Protocol for the Assessment of Corrosion Effects in RC Structures in a Life Cycle Engineering Framework*. Ph.D. Thesis, University of Bergamo, Dalmine, Italy.

Casprini E., Passoni C., Marini A., Bartoli G., 2022. DEMSA Protocol: Deterioration Effect Modelling for Structural Assessment of RC Buildings. *Buildings* 12, 574. doi: 10.3390/buildings12050574

Casprini E., Castellini M., Coffetti D., Sacchi B., Passoni C., Marini A., Bartoli G., Riminesi C., Gastaldi M., 2024. Rapid tests for the detection of chlorides in RC structures: State-of-the-art and first experimental findings, *ICC - Italian Concrete Conference* (Firenze, June 19-21, 2024) (in corso di pubblicazione).

Castellini M., Tanganelli M., Riminesi C., 2021. Preserving the Modern: Corrosion assessment of pilotis of a '70s reinforced concrete building in Florence. *Proceedings of the 2nd fib Italy YMG Symposium on Concrete and Concrete Structures* (Rome, November 18-19, 2021), 257–264. ISSN 2617-4820, ISBN 978-2-940643-13-4

Castellini M., Cuzman O.A., Rescic S., Tanganelli M., Landi S., Riminesi C., 2023. Conservation strategies for the Palazzo degli Affari in Florence (Italy): the role of protective treatments on the concrete carbonation resistance. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*, pp. 344–358. DOI 10.1007/978-3-031-17594-7\_26

Cestelli Guidi M., Morelli G., 1981. Valutazione della resistenza dei calcestruzzi sulle strutture finite. *L'Industria Italiana del Cemento* 3, 195–206.

Chen C., Wang L., Liu R., Zhu P., Liu H., Wang X., Yu J., Chen Y., 2023. Chloride penetration of concrete exposed to dry-wet cycle with various dry-wet ratios and temperature. *Construct. Build. Mater.* 400, 132883. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132883>

Christodoulou C., Goodier C.I., Austin S.A., Webb J., Glass G.K., 2013. Long-term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane. *Construction and Building Materials* 48, 708–716.

Cigna R., Andrade C., Nürnberger U., Polder R., Weydert R., Seitz E., 2003. *COST Action 521, Corrosion of Steel in Reinforced Concrete Structures*, Final Report, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, Publication EUR 20599.

Collepari M., Collepari S., Troli R., 2022. *Il nuovo calcestruzzo*, VII ed., Villorba: ENCO Engineering Concrete. ISBN: 9788890361982

Concrete Society, 1987. Technical Report n. 11. *Concrete core testing for strength*.

CONTECVET 2001. *IN30902I. CONTECVET. A Validated User Manual for Assessing the Residual Life of Concrete Structures*. DG Enterprise, CEC. <https://www.ietcc.csic.es/en/> (cons. 10/11/2023).

Coppola L., 2007. *Concretum*, McGraw-Hill Education. ISBN: 883866465X

Coppola L., Buoso A. 2015. *Il restauro dell'architettura moderna in cemento armato*, Milano: Hoepli. ISBN: 8820364204

Courard L., Zhao Z., Michel F., 2021. Influence of hydrophobic product nature and concentration on carbonation resistance of cultural heritage concrete buildings, *Cement and Concrete Composites* 115, 103860. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103860>.

Creasey R., Andrews J.P., Ekolu S.O., Kruger D., 2017. Long-term 20-year performance of surface coating repairs applied to façades of reinforced concrete buildings. *Case Studies in Construction Materials* 7, 348–360. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.11.001>

Cristofaro M.T., Nudo R., Tanganelli M., D'Ambrisi A., De Stefano M., Puccinotti R., 2018. Issues concerning the assessment of concrete compressive strength in existing buildings: Application to a case study. *Structural Concrete* 19, 795–805. DOI: 10.1002/suco.201700070

Cristofaro M.T., Viti S., Tanganelli M., 2020. New predictive models to evaluate concrete compressive strength using the SonReb method. *Journal of Building Engineering* 27, 100962. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.100962>

Custance-Baker A., Macdonald S., 2015. *Conserving Concrete Heritage: An Annotated*

---

*Bibliography*, Los Angeles: Getty Conservation Institute. ISBN: 978-1-937433-28-4

Czarnecki L., Woyciechowski P., 2012. Concrete carbonation as a limited process and its relevance to concrete cover thickness. *ACI Material Journal* 109, 275–282.

Czarnecki L., Woyciechowski P., 2015. Modelling of concrete carbonation; is it a process unlimited in time and restricted in space?. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences* 63(1), 43–54. DOI: 10.1515/bpasts-2015-0006

Dezio A., Landi S., Riminesi C., Castellini M., 2022. Palazzo degli Affari di Firenze, indagini e prove preliminari funzionali al restauro dei prospetti in cemento armato. *Lo Stato dell'Arte 20. Proceedings of the XX th IGIIC (Italian Group of the International Institute for Conservation) National Conference* (Campobasso, October 13-15, 2022), Nardini editore, pp. 65–72. ISBN: 9788840406190, 8840406190

Di Leo A., Pascale G., 1994. *Prove non distruttive sulle costruzioni in cemento armato*, presentato alla Conferenza “Sistema Qualita e prove non Distruttive per l’affidabilità e la sicurezza delle strutture civili” SAIE (Bologna, ottobre 1994).

Di Tullio V., Proietti N., Gobbino M., Capitani D., Olmi R., Priori S., Riminesi C., Giani E., 2010. Non-destructive mapping of dampness and salts in degraded wall paintings in hypogeous buildings: the case of St. Clement at mass fresco in St. Clement Basilica, Rome, *Anal Bioanal Chem* 396, 1885–1896.

Elsalamawy M., Mohamed A.R., Kamal E.M., 2019. The role of relative humidity and cement type on carbonation resistance of concrete. *Alexandria Engineering Journal* 58, 1257–1264. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2019.10.008>

Facio D.S., Mosquera M.J., 2013. Simple strategy for producing superhydrophobic nanocomposite coatings in situ on a building substrate, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 7517–7526, <https://doi.org/10.1021/am401826g>

Facio D.S., Luna M., Mosquera M.J., 2017. Facile preparation of mesoporous silica monoliths by an inverse micelle mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.* 247, 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.041>

Fan Y.F., Hu Z.Q., Zhang Y.Z., Liu J.L., 2010. Deterioration of compressive property of

concrete under simulated acid rain environment. *Construction and Building Materials* 24 (10), 1975–1983. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.002>

Franzoni E., Pigino B., Pistolesi C., 2013. Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatments, *Cement and Concrete Composites* 44, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.05.008>

García-Lodeiro I., Zarzuela R., Mosquera M.J., Blanco-Varela M.T., 2021. Consolidation of artificial decayed portland cement mortars with an alkoxysilane-based impregnation treatment and its influence on mineralogy and pore structure. *Construction and Building Materials* 304, 124532. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124532>

Gasparik J., 1992. Prove non distruttive nell'edilizia. *Quaderno didattico AIPnD*, Brescia.

Giacchetti R., Lacquaniti L., 1980. *Controlli non distruttivi su impalcati da ponte in calcestruzzo armato*. Nota tecnica 04, Università degli Studi di Ancona, Facoltà di Ingegneria, Istituto di Scienza e Tecnica delle Costruzioni.

Glass G.K., Page C.L., Short N.R., 1991. Factors affecting the corrosion of steel in carbonated mortars. *Corrosion Science*, 32 (12), 1283–1294.

Government of Canada, C. c. i., 2016. *Test for Chloride ions in iron treatment solutions using Quantab Test Strips - CCI Notes 4/4*.

Gurrieri F., 1976. Palazzo degli Affari a Firenze. *L'Architettura* 21, 596-604.

Harboe G., Espinosa de los Monteros F., Landi S., Normandin K., 2022. *The Cádiz Document. InnovaConcrete Guidelines for the Conservation of Concrete Heritage*. Project Report, ICOMOS International. ISBN: 978-2-918086-51-2

He Z., Tang S.W., Zhao G.S., Chen E., 2016. Comparison of three and one dimensional attacks of freeze-thaw and carbonation for concrete samples. *Construction and Building Materials* 127, 596–606. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.069

Herald S.E., Weyers R.E., Cady P.D., 1990. Measuring the Chloride Content of Concrete. *Transportation Research Record* 1347, 69–74.

Ho D.W.S., Lewis R.K., 1987. Carbonation of concrete and its prediction. *Cement and*

---

*Concrete Research*, 17 (3), 489–504.

Jackson D.R., Soh F.W., Scannell W.T., Sohangpurwala A.A., Islam M., 1995. Comparison of chloride content analysis results using the AASHTO T260 test method and two field test kits. *Proceedings of the Conference: Corrosion '95: National Association of Corrosion Engineers (NACE) international annual conference and corrosion show* (Orlando (U.S), 26-31 Mar 1995), n. 520.

Jiang X., Mu S., Liu J., 2022. Influence of chlorides and salt concentration on salt crystallization damage of cement-based materials. *Journal of Building Engineering* 61, 105260. doi: 10.1016/j.jobe.2022.105260

Jo H., Jang Y.N., Jo H.Y., 2012. Influence of NaCl on mineral carbonation of CO<sub>2</sub> using cement material in aqueous solutions. *Chemical Engineering Science* 80, 232–241. doi:10.1016/j.ces.2012.06.034

Kapetanaki K., Vazgiouraki E., Stefanakis D., Fotiou A., Anyfantis G.C., García-Lodeiro I., Blanco-Varela M.T., Arabatzis I., Maravelaki P.N., 2020. TEOS Modified With Nano-Calcium Oxalate and PDMS to Protect Concrete Based Cultural Heritage Buildings. *Frontiers in Materials*, 7, 16. DOI=10.3389/fmats.2020.00016

Kim, J.K., Kim, C.Y., Yi, S.T., Lee Y., 2009. Effect of carbonation on the rebound number and compressive strength of concrete. *Cement and Concrete Composites* 31 (2), 139–144. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.10.001

Li B., Yuan X., Zhang Y., Zhu W., 2022. Deterioration Mechanism of Concrete Subjected to Acid Rain Attack. An Experimental and Modeling Approach. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition* 37 (5), 849–854. DOI: 10.1007/s11595-022-2606-z

Lollini F., Redaelli E., Bertolini L. 2016. Corrosion assessment of reinforced concrete elements of Torre Velasca in Milan. *Case Studies in Construction Materials* 4, 55–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2015.12.005>

Lubelli B., Cnudde V., Diaz-Goncalves T., Elisa F., van Hees R. P.J., Ioannou I., Menendez B., Nunes C., Siedel H., Stefanidou M., Verges-Belmin V., Heather V., 2018. Towards a more effective and reliable salt crystallization test for porous building

materials: state of the art. *Materials and Structures* 51 (2). doi: 10.1617/s11527-018-1180-5

*Madrid - New Delhi Document. Approaches to the Conservation of Twentieth - Century Cultural Heritage*, 2017. ICOMOS International. ISBN: 978-2-918086-63-5

Macdonald S., Arato Gonsalves A.P., 2020. *Conservation Principles for Concrete of Cultural Significance*, Los Angeles: Getty Conservation Institute. ISBN: 978-1-937433-80-2

Masi A., 2005. La stima della resistenza del calcestruzzo in situ mediante prove distruttive e non distruttive. *Il Giornale delle Prove Non Distruttive, Monitoraggio, Diagnostica* 1, 23–32.

Neves R., Branco F., de Brito J., 2013. Field assessment of the relationship between natural and accelerated concrete carbonation resistance. *Cement & Concrete Composites* 41, 9–15. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.04.006

Olmi R., Bini M., Ignesti A., Priori S., Riminesi C., Felici A., et al., 2006. Diagnostics and monitoring of frescoes using evanescent-field dielectrometry. *Meas. Sci. Technol.* 17, 2281–2288.

Pan X., Shi Z., Shi C., Ling T.C., Li N., 2017a. A review on surface treatment for concrete Part I: Types and mechanisms, *Construction and Building Materials* 132 (2017), 578–590. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025>

Pan X., Shi Z., Shi C., Ling T.C., Li N., 2017b. A review on surface treatment for concrete Part 2: Performance, *Construction and Building Materials* 133 (2017), 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.128>

Pardo Redondo G., Franco G., Georgiou A., Ioannou I., Lubelli B., Musso S.F., Naldini S., Nunes C., Vecchiattini R., 2021. State of Conservation of Concrete Heritage Buildings: A European Screening, *Infrastructures* 6 109. <https://doi.org/10.3390/infrastructures6080109>

Phung Q.T., Varzina A., Perko J., Jacques D., Maes N., Cizer O., 2020. On the Effects of Relative Humidity and CO<sub>2</sub> Concentration on Carbonation of Cement Pastes. *Current*

---

*Topics and Trends on Durability of Building Materials and Components - Proceedings of the 15th International Conference on Durability of Building Materials and Components, DBMC 2020*, 1535–1544. DOI: 10.23967/dbmc.2020.103

Powers T.C., 1975. Freezing effects in concrete. *ACI publication SP-47 - Durability of Concrete*, Detroit: American Concrete Institute.

Pucinotti R., 2006. *Patologia e diagnostica del cemento armato*, Palermo: Flaccovio Dario Editore. ISBN: 8877586605

Pucinotti R., 2013. Assessment of in situ Characteristic Concrete Strength. *Construction and Building Materials* 44, 63–73. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.02.041

Pucinotti R., 2023. In Situ Strength vs. Potential Strength of Concrete: Proposal of a New Procedure for the Assessment of Excess Voidage. *Applied Sciences* 13, 6403. doi: 10.3390/app131164034, 63–73.

Revert A.B., De Weerd K., Hornbostel K., Geiker M.R., 2017. *State-of-the-art report: Service life modelling, carbonation of concrete and corrosion in carbonated concrete*. NTNU, Norway.

Ricco P., 2016. Giugno 1957: Firenze verso il nuovo quartiere popolare di Sorgane, in *Portale Storia di Firenze*. [www.storiadifirenze.org/?temadelmese=giugno-1957-firenze-verso-il-nuovo-quartiere-popolare-di-sorgane](http://www.storiadifirenze.org/?temadelmese=giugno-1957-firenze-verso-il-nuovo-quartiere-popolare-di-sorgane) (cons. 08/01/2021).

Riminesi C., Marie-Victoire É., Bouichou M., Olmi R., 2017. Moisture and salt monitoring in concrete by evanescent field dielectrometry, *Measurement Science and Technology* 28 (1), 014002. doi:10.1088/1361-6501/28/1/014002

Riminesi C., Cuzman O.A., Moczko M., Raszczuk K., 2022. Comparative interpretation of results after application of different non-destructive and portable techniques on historic concrete in the Centennial Hall in Wrocław, *Case Studies in Construction Materials* 17, e01409. doi: 10.1016/j.cscm.2022.e01409

Rønning T.F., 2001. *Freeze-Thaw Resistance of Concrete. Effect of: Curing Conditions, Moisture Exchange and Materials*. Ph.D. Thesis, Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Norway.

- Šavija B., Luković M., 2016. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities, *Construction and Building Materials* 117, 285–301. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138
- Spadolini P.L., 1966. *Componibilità come composizione*, Firenze: LEF.
- Sun D., Cao Z., Huang C., Wu K., De Schutter G., Zhang L., 2022. Degradation of concrete in marine environment under coupled chloride and sulfate attack: A numerical and experimental study. *Case Studies in Construction Materials* 17, e01218. doi: 10.1016/j.cscm.2022.e01218
- Taylor H.F.W., 1987. *Cement chemistry*. London: Thomas Telford Publishing.
- Tonelli M., Gelli R., Ridi F., Baglioni P., 2021. Magnesium phosphate-based cements containing Halloysite nanotubes for cracks repair. *Construction and Building Materials* 301, 124056.
- Tuutti K., 1982. *Corrosion of steel in concrete*. CBI Research n. Fo 4:82, Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute.
- Xie S., Qi L., Zhou D., 2004. Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory. *Atmospheric Environment* 38, 4457–4466.
- Yao Y., Wang L., Wittmann F.H., 2013. *Publications on Durability of Reinforced Concrete Structures under Combined Mechanical Loads and Environmental Actions: An Annotated Bibliography*. Aedificatio Publishers. ISBN: 978-3-942052-03-0
- Yan J., Liu K., Zoul C., Wang J., 2018. Eccentric compressive behavior of recycled aggregate concrete columns after freezing and thawing cycles. *Advances in Structural Engineering* 21 (15), 2299–2310. doi:10.1177/1369433218773132
- Yang S., Xu Z., Bian Z., 2020. Prediction on compressive strength concrete using modified pull-off testing method (MPTM). *Construct. Build. Mater.* 250, 118834. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118834>

Wang Y., Ueda T., Gong F., Zhang D., 2019. Meso-scale mechanical deterioration of mortar due to sodium chloride attack. *Cement and Concrete Composites* 96, 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.021>

Wang R., Zhang Q., Li Y., 2022. Deterioration of concrete under the coupling effects of freeze-thaw cycles and other actions: A review. *Construct. Build. Mater.* 319, 126045. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126045>

Weyers R.E., Herald S.E., Feeney M.A., How Lum S.F., Bader C., Cady P.D., 1993. A field method for measuring the chloride content of concrete. *Cement and Concrete Research* 23, 1047–1055.

Wheeler G., 2005. *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, California. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>

Zarzuela R., Luna M., Coneo J.G., Gemelli G., Andreouli D., Kaloidas V., Mosquera M.J., 2023 (a). Multifunctional silane-based superhydrophobic/impregnation treatments for concrete producing C-S-H gel: Validation on mockup specimens from European heritage structures. *Construct. Build. Mater.* 367, 130258. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130258>

Zarzuela R., Luna M., Coneo J.G., Gemelli G., Gonzalez-Coneo J., García-Lodeiro I., Blanco-Varela M.T., Mosquera M.J., 2023 (b). Validation of alkoxysilane-based protective treatments for increasing service life of cementitious materials under different weathering conditions. *Developments in the Built Environment* 15, 100216. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100216>

Zhang Y., Fan Y., Li H., 2012. Influence of simulated acid rain corrosion on the uniaxial tensile mechanical properties of concrete. *International Journal of Corrosion*, 172394. doi: 10.1155/2012/172394

Zhang P., Li P., Fan H., Shang H., Guo S., Zhao T., 2017. Carbonation of Water Repellent-Treated Concrete. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1343947. <https://doi.org/10.1155/2017/1343947>

Zhang K., Zhou J., Yin Z., 2021. Experimental study on mechanical properties and pore structure deterioration of concrete under freeze–thaw cycles. *Materials* 14, 6568. doi:

10.3390/ma14216568

Zhang Y., Gu L., Zhang Q., 2022. Durability of manufactured sand concrete in atmospheric acidification environment. *Case Studies in Construction Materials* 17, e01613. doi: 10.1016/j.cscm.2022.e01613

Zhang K., Guo A., Yu Y., Yang B., Yu B., Xie C., 2023. Freeze–Thaw Damage Degradation Model and Life Prediction of Air-Entrained Concrete in Multi-Year Permafrost Zone. *Materials* 16 (24), 7703. <https://doi.org/10.3390/ma16247703>

Zhao G., Shi M., Guo M., Fan H., 2020. Degradation mechanism of concrete subjected to external sulfate attack: Comparison of different curing conditions. *Materials* 13 (14), 3179. doi: 10.3390/ma13143179

Zheng H., Li W., Ma F., Kong Q., 2012. The effect of a surface-applied corrosion inhibitor on the durability of concrete, *Construct. Build. Mater.* 37, 36-40. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.007>